

# **Metais pesados e matéria orgânica do solo oito anos após a última aplicação de lodo de esgoto**

**Victor Sanches Ribeirinho**

POS

Campinas (SP) 2015

# IAC

**INSTITUTO AGRONÔMICO  
PÓS-GRADUAÇÃO**

**TESE**

**METAIS PESADOS E MATÉRIA ORGÂNICA DO  
SOLO OITO ANOS APÓS A ÚLTIMA  
APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO**

**VICTOR SANCHES RIBEIRINHO**

**Campinas, SP  
2015**



**INSTITUTO AGRONÔMICO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA  
TROPICAL E SUBTROPICAL**

**METAIS PESADOS E MATÉRIA ORGÂNICA DO  
SOLO OITO ANOS APÓS A ÚLTIMA APLICAÇÃO DE  
LODO DE ESGOTO**

**VICTOR SANCHES RIBEIRINHO**

**Orientadora: Dra. Aline Renée Coscione  
Co-orientador: Dr. Cristiano Alberto de Andrade**

Tese submetida como requisito parcial para a  
obtenção do grau de **Doutor** em Agricultura  
Tropical e Subtropical, Área de Concentração  
em Gestão de Recursos Agroambientais.

Campinas, SP  
2015

Ficha elaborada pela bibliotecária do Núcleo de Documentação de Informação do Instituto Agronômico de Campinas

R484m Ribeirinho, Victor Sanches  
Metais pesados e matéria orgânica do solo oito anos após a última aplicação de lodo de esgoto / Victor Sanches Ribeirinho.  
Campinas, 2015. 121 fls

Orientadora: Aline Renée Coscione  
Co-orientador: Cristiano Alberto de Andrade  
Tese (Doutorado) Agricultura Tropical e Subtropical -  
Instituto Agronômico

1. Matéria orgânica do solo 2. Metais pesados 3. Lodo de esgoto  
4. Ação sequencial 5. Biossólido I Coscione, Aline Renée  
II. Andrade, Cristiano Alberto de III. Título

CDD 631.45



SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO  
AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA  
DOS AGRONEGÓCIOS  
INSTITUTO AGRONÔMICO  
Pós-Graduação  
Av. Barão de Itapura, 1481 Caixa Postal 28  
13001-970 Campinas, SP - Brasil  
(19) 2137-0601  
pgiac@iac.sp.gov.br



**Curso de Pós-Graduação  
Agricultura Tropical e Subtropical**

**Certificado de Aprovação de Defesa de Tese**

**“Metais pesados e matéria orgânica no solo oito anos após a última aplicação de lodo de esgoto”**

Aluno: Victor Sanches Ribeirinho

Área de Concentração: Gestão de Recursos Agroambientais

Processo SAA nº: 12.612/2011

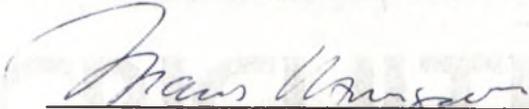
Orientador: Dra. Aline Renée Coscione Gomes

Coorientador: Dr. Cristiano Alberto de Andrade - EMBRAPA

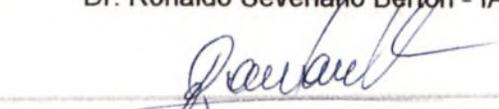
Aprovado pela banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Cristiano Alberto de Andrade - EMBRAPA

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Wanderley José de Melo – UNESP

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Marcos Yassuo Kamogawa - ESALQ

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Ronaldo Severiano Berton - IAC

  
\_\_\_\_\_  
Heitor Cantarella - IAC

Visto:

  
Márcio Koiti Chiba  
Coordenador Pós-Graduação  
Instituto Agrônomo

Campinas, 26 de outubro de 2015.



*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito|”*

*Chico Xavier*

## **DEDICO**

A minha amada família:

meus pais Manoel Otávio Ribeirinho e Claudia Regina Sanches Ribeirinho,

meu irmão Hugo Sanches Ribeirinho,

pois foram e sempre serão minha fonte de energia, força e meu suporte

para vida

*“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”*

*Albert Einstein*



## **Agradecimentos**

À Deus, por ter me concedido a dádiva de viver essa parte da minha história de vida e encontrar pessoas maravilhosas ao longo dessa jornada;

Ao Instituto Agrônomo e ao Centro de Solos e Recursos Ambientais, pela estrutura e, à Coordenação da Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, pela oportunidade concedida;

Ao Dr. Otávio Antônio de Camargo, pela oportunidade e orientação inicial, sempre com sugestões e apoio para condução do estudo, agradeço de coração nossa amizade;

À Dra. Aline Renée Coscione, por me aceitar como orientado e enfrentou os desafios encontrados no percurso do trabalho;

Ao Dr. Cristiano Alberto de Andrade, pelo apoio no estudo, orientações e principalmente pela amizade;

À Dra. Adriana Marlene Moreno Pires, pelas sugestões e profissionalismo no desenvolvimento do trabalho;

À Dra. Maria Lucia Silveira, por me receber de braços abertos no estágio de doutorado sanduíches no Estados Unidos, colaborando com orientações e amizade;

À Universidade da Flórida (EUA), por me aceitar como aluno visitante no período de doutorado sanduíche;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado (Processo nº. 2011/19106-8);

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida para o estágio de doutorado sanduíche (Processo nº. 99999.002253/2014-03);

À Embrapa Meio Ambiente, por proporcionar toda a estrutura necessária para a realização do trabalho;

À Dra. Débora Milori e ao Dr. Wilson Tadeu Lopes, pesquisadores da Embrapa Instrumentação, por possibilitarem a realização das análises espectroscópicas;

Aos funcionários da Embrapa Meio Ambiente, principalmente as técnicas Viviane Cristina Bettanin e Juliana de Oliveira Santos Marcatto, pelo apoio às análises e momentos de descontração;

À Gabriela Ferreira Gonçalves Pereira, uma pessoa especial que Deus colocou no meu caminho, agradeço seu carinho, afeto e amizade;

Aos amigos e amigas que a vida me apresentou nesse período de aprendizado, pelo apoio na realização do trabalho e momentos de descontração;

Meus sinceros agradecimentos e eterna amizade.



## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	xi
<b>ABSTRACT</b> .....	xiii
<b>CAPÍTULO I</b> .....	1
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	3
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	5
2.1. Metais pesados no solo .....	5
2.2. Matéria orgânica do solo .....	9
2.3. Lodo de esgoto .....	15
2.4. Metais pesados adicionados aos solos via lodo de esgoto.....	16
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	20
<b>CAPÍTULO II – Metais pesados no solo em função de cargas acumuladas de lodo de esgoto</b> .....	31
<b>RESUMO</b> .....	33
<b>ABSTRACT</b> .....	35
<b>1. INTRODUÇÃO.</b> .....	37
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS.</b> .....	40
2.1. Descrição da área experimental.....	40
2.2. Amostragem de solo e determinações analíticas. ....	42
2.3. Estatística.....	44
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
3.1. Teores de metais pesados no solo tratado com lodo de esgoto .....	45
3.2. Extração sequencial dos metais pesados em solo tratado com lodo de esgoto .....	52
<b>4. CONCLUSÕES</b> .....	66
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	66
<b>CAPÍTULO III - Caracterização da matéria orgânica e interação dos metais pesados ligados a fração orgânica do solo tratado com lodo de esgoto</b> .....	71
<b>RESUMO</b> .....	73
<b>ABSTRACT</b> .....	75
<b>1. INTRODUÇÃO:</b> .....	77
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS.</b> .....	79
2.1. Descrição da área experimental.....	79
2.2. Amostragem do solo.....	82
2.3. Caracterização da matéria orgânica do solo .....	82
2.4. Metais pesados ligados as frações húmicas da MO.....	85
2.5. Interação entre os metais pesados e a MOS .....	85
2.6. Estatística.....	86
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	87
3.1. Caracterização da MOS .....	87
3.2. Metais nas frações húmicas do solo .....	96
3.3. Interação dos metais pesados na fração orgânica do solo .....	108
<b>4. CONCLUSÃO</b> .....	113
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	114
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	121



## RESUMO

### **Metais pesados e matéria orgânica do solo oito anos após a última aplicação de lodo de esgoto**

Lodos de esgoto apresentam teores elevados de matéria orgânica e alguns nutrientes, notadamente nitrogênio e fósforo, sendo que seu uso agrícola proporciona manutenção ou ganhos de produtividade e melhoria nos atributos de fertilidade do solo. Uma das preocupações quanto a reciclagem do lodo na agricultura refere-se ao acúmulo e disponibilidade de metais pesados em solos fertilizados consecutivamente com o referido resíduo. Nesse contexto, objetivou-se com a presente pesquisa avaliar o acúmulo de alguns metais pesados em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto, determinando-se a distribuição em frações biogeoquímicas com presumível diferença de disponibilidade e relacionando com aspectos quantitativos e qualitativos da matéria orgânica do solo. As amostras de solo foram provenientes de experimento localizado em Jaguariúna-SP, com solo classificado como Latossolo Vermelho distroférrico. Nessa área foram realizadas seis aplicações de lodo entre os anos de 1999 e 2003, sendo duas no primeiro ano e as demais anualmente. A dose referência de lodo foi calculada para fornecer a quantidade de nitrogênio necessária para a cultura do milho (dose 1R) considerando-se o teor desse nutriente no lodo e a taxa de mineralização pré-determinada em laboratório. Os demais tratamentos foram controle (0R), adubação mineral (NPK) e múltiplos da dose referência (1R), isto é, 2R, 4R e 8R. O delineamento experimental é blocos ao acaso e o número de repetições é igual a três. O lodo utilizado foi da estação de tratamento de esgotos de Barueri-SP. Após oito anos da última aplicação de lodo, amostras de solo das camadas 0-5, 5-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm foram coletadas. As amostras foram submetidas à extração sequencial de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, bem como extração com DTPA e quantificação dos teores semi-totais. A matéria orgânica do solo (MOS) foi caracterizada até a profundidade de 40 cm por meio da determinação do teor total de C, fracionamento químico e físico da MOS e determinação do grau de humificação da MOS. Além disso, as amostras de solo foram incubadas em condições controladas de temperatura e umidade para estímulo a decomposição de parte da MOS, visando posteriormente relacionar com a disponibilidade dos metais quantificada na extração com DTPA. Os teores semi-totais de metais pesados foram alterados em função da dose de lodo aplicada, com incrementos até a profundidade de 40 cm, contudo os valores não ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação. O lodo de esgoto, de modo geral, promoveu aumento expressivo nos teores dos metais pesados na fração orgânica do solo, com exceção do Pb, cujo aumento foi maior na fração óxidos de Fe amorfos. As aplicações de doses de lodo de esgoto aumentaram os teores de C até a profundidade de 40 cm, variando de

13,5 a 20,0 g kg<sup>-1</sup>. O uso do lodo de esgoto alterou as características da matéria orgânica do solo, no qual foi observada uma redução linear no grau de humificação da MOS com o aumento da dose de lodo de esgoto até a profundidade de 40 cm e alterações nas frações húmicas da MO. As características alteradas pelas doses de lodo de esgoto influenciaram na disponibilidade dos metais pesados após um processo de degradação de parte da matéria orgânica. Na camada 0-5 cm houve um aumento nos teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, entretanto, na camada 20-40 cm houve uma redução dos teores desses elementos, com exceção do Cd.

**Palavras chave:** extração sequencial, biossólido, fracionamento da matéria orgânica, carbono

## ABSTRACT

### Heavy metals and soil organic matter after eight years of the last application sewage sludge

Sewage sludge contain high levels of organic matter and some nutrients, particularly nitrogen and phosphorus, ideal for beneficial for use in agricultural soils. However, the sludge can cause impacts to the soil system, such as heavy metal toxicity when used incorrectly. Objective of the study was to evaluate the accumulation of some heavy metals in soil fertilized with different doses of sewage sludge, determining the distribution biogeochemistry fractions with presumed difference in availability and by linking with quantitative and qualitative aspects of soil organic matter. The experiment is located in Jaguariúna-SP, in soil Oxisol, which were made six successive applications of sewage sludge and ceased applications for eight years. It was used six treatments: control (0R), mineral fertilizer (NPK), recommended sludge dose (1R) and its multiple 2R, 4R and 8R, in a randomized block design with three replications. Soil samples were collected at 0-5; 5-10; 10-20, 20-40 and 40-60 cm soil layers. The samples were submitted to sequential extraction for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn and DTPA extraction for quantification of availability and EPA 3051 for quantification of the pseudo-total content. Soil organic matter (SOM) was characterized to a depth of 40 cm by determining the total content of C, chemical and physical fractionation of SOM and determining the degree of SOM humification. In addition, soil samples were incubated under controlled temperature and humidity conditions to stimulate the decomposition of the SOM, subsequently relate to the availability of metals quantified extraction with DTPA. Pseudo-total contents of heavy metals were changed due to sludge sewage dose applied, with increments to a depth of 40 cm, but the levels do not exceed the limits established by Brazilian legislation. Sewage sludge increases the levels of heavy metals in the organic fraction of soil, except for Pb, whose increase was higher in the amorphous Fe oxides fraction. The applications of sewage sludge doses increased the C content to a depth of 40 cm, by varying from 13.5 to 20.0 g kg<sup>-1</sup>. The use of sewage sludge has altered the characteristics of soil organic matter, in which there was a linear decrease in the degree of SOM humification with increasing sewage sludge dose to a depth of 40 cm and changes in humic fractions of SOM. The characteristics changed by sewage sludge doses influenced the availability of heavy metals after degradation of part of the soil organic matter. In the 0-5 cm layer there was an increase in the Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, however, in the 20-40 cm layer there was a reduction of the levels of these elements, except for Cd.

**Keywords:** sequential extraction; biosolids; fractionation of organic matter; carbon.



## **CAPÍTULO I**



## 1. INTRODUÇÃO

A questão do saneamento básico no país é de fundamental importância para o desenvolvimento mais sustentável dos centros urbanos, bem como para redução da pressão ambiental sobre os recursos hídricos.

Até meados do século XX, no Brasil, os esgotos urbanos eram descartados nos cursos d'água sem nenhum tipo de tratamento. Contudo, o aumento populacional e a concentração de pessoas em centros urbanos conduziram a volumes crescentes de esgotos gerados, sendo que o descarte em corpos hídricos sem tratamento prévio tornou-se inadequado. Nas últimas décadas, sistemas de coleta e tratamento dos esgotos vêm sendo implementados nos municípios brasileiros e incentivados por meio de atos de governo e financiamentos com extensos prazos de carência.

Nesse cenário e considerando-se a crise hídrica bastante evidenciada nos últimos anos, a coleta e o tratamento dos esgotos tendem a crescer no país como parte das medidas com foco no abastecimento e qualidade dos recursos hídricos. Tal situação resolve parcialmente o problema associado ao esgoto, uma vez que nas estações de tratamento gera-se como principal resíduo o lodo de esgoto.

O lodo de esgoto é constituído por cerca de 30 a 60% de matéria orgânica e concentrações variáveis de nutrientes, sendo por isso investigado quanto ao seu uso na agricultura como condicionador de solo e/ou como fertilizante. Com base nessa possibilidade, diversos estudos foram realizados para atestar a eficiência agronômica do lodo e medir possíveis impactos indesejáveis no ambiente, resultando numa massa crítica sobre o tema e na definição de critérios para uso adequado do lodo na agricultura.

Pioneiramente a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, no âmbito do estado de São Paulo, por meio da Norma P.4230 (CETESB, 1999), e nacionalmente o Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução n.375 (CONAMA, 2006), definiram critérios e procedimento para uso agrícola de lodos de esgoto. Uma das principais preocupações nestes documentos foi definir limites de metais pesados em lodos para uso agrícola e limites para acúmulo de metais no solo fertilizado com lodo, porém a abordagem é referente aos teores totais desses elementos. Como o potencial tóxico é diretamente relacionado com os teores disponíveis dos metais no solo, torna-se fundamental a compreensão dos fatores reguladores dessa disponibilidade, de forma a permitir aprimoramentos futuros nos documentos orientadores do uso agrícola do lodo.

Uma das hipóteses mais preocupantes com relação a dinâmica entre formas disponíveis de metais no solo e as quantidades totais desses elementos refere-se ao efeito

“Bomba Relógio”. O efeito Bomba Relógio consiste na ocorrência de evento nocivo ao ambiente causado pela ação e/ou mudança de um ou mais fatores ambientais. Para áreas agrícolas fertilizadas com lodo de esgoto a hipótese diz respeito ao acúmulo de metais no solo com as sucessivas aplicações do resíduo, porém sem excesso de formas disponíveis destes, em função da carga orgânica também aplicada via resíduo. A questão crucial é que se o solo não mais receber o lodo, parte dos metais acumulados seriam convertidos em formas disponíveis devido a decomposição da matéria orgânica do solo e/ou alteração em seus aspectos qualitativos, podendo causar toxidez aos microrganismos e às plantas, bem como restringir o uso futuro da área.

Considerando as hipóteses de que:

1. Os teores totais de metais pesados são proporcionais a carga acumulada de lodo de esgoto aplicada, entretanto a disponibilidade desses dependerá das interações com as frações orgânicas do solo, sendo o Cu e Pb não deve ter a disponibilidade proporcional a carga acumulada e Cd, Cr, Ni e Zn será proporcional a essa carga acumulada;
2. Há aumento de teores da matéria orgânica do solo devido ao uso anual de lodo de esgoto, sendo tais aumentos proporcionais as doses de lodo de esgoto aplicadas e ocorrem alterações na qualidade da matéria orgânica do solo devido ao lodo de esgoto, e ao cessar as aplicações de lodo de esgoto, ocorre aumento expressivo dos metais pesados disponíveis devido a degradação, total ou parcial, da matéria orgânica do solo acumulada devido às aplicações contínuas de lodo de esgoto.

A compreensão da relação entre matéria orgânica do solo e disponibilidade dos metais constitui foco importante de pesquisa, pois a maior parte dos resultados a esse respeito foi obtida no exterior sob condições edafoclimáticas diferentes às verificadas no Brasil. Adicionalmente, se considerada a intensa dinâmica de decomposição da matéria orgânica em ambientes tropicais e cessando-se o aporte via lodo, pode-se inferir sobre o maior risco ambiental relacionado ao efeito Bomba Relógio quando comparado com regiões de clima temperado.

Pelo exposto, o presente trabalho foi realizado em área que recebeu seis aplicações de lodo entre os anos de 1999 a 2003, e cujo objetivo foi quantificar os metais pesados no solo em função de diferentes doses acumuladas de lodo de esgoto, identificando os compartimentos em termos de maior ou menor disponibilidade e relacionando-os com aspectos quantitativos e qualitativos da matéria orgânica do solo.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Metais pesados no solo

Os solos contêm praticamente todos os metais da tabela periódica, embora suas concentrações variem amplamente, sendo por vezes inferiores aos limites de detecção de alguns procedimentos analíticos (ALLOWAY, 2013). Os metais podem estar presentes no solo em função de fatores litogênicos, quando esses elementos são provenientes de fontes geológicas; e/ou em função de ações antrópicas, quando são adicionados ao sistema edáfico por meio de atividades humanas (BRADY & WEIL, 2008, ALLOWAY, 2013).

Na fração litogênica estes elementos são liberados pelo processo de intemperismo das rochas e são ciclados por processos bióticos e abióticos, até que encontram seu destino final como os oceanos e sedimentos ou são exportados pelas plantas (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Os teores naturais de metais no solo são dependentes dos constituintes minerais do material rochoso parental (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

A relação do solo com o material de origem é bastante evidenciada quando o primeiro é formado “in situ” sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados, sedimentares (BRADY & WEIL, 2008, ALLOWAY, 2013). Solos originados de rochas básicas, naturalmente mais ricas em metais, apresentam maiores teores desses elementos quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (VALADARES, 1975; ROVERS et al., 1983). Além disso, esses solos também apresentam maior potencial de disponibilidade de metais para as plantas, em comparação com os desenvolvidos de gnaiss e arenito + sedimentos do terciário (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007; BRADY & WEIL, 2008).

Considerando-se períodos de tempo relativamente curtos frente ao tempo para o intemperismo da(s) rocha(s), o aumento nos teores de um ou mais metais no solo ocorre devido às atividades humanas, tais como uso de fertilizantes minerais, uso de agrotóxicos, deposição de resíduos industriais, deposição atmosférica devido à queima de combustíveis, uso de resíduos orgânicos (SINGH & SINHA, 2004; ALLOWAY, 2013).

O aumento significativo nos teores de metais no solo pode causar sérios problemas ao ambiente, pois causa estresse e desarranjos fisiológicos nas plantas, afetando o vigor e o crescimento das mesmas, além de ocorrer a transferência desses elementos para cadeia alimentar (AZEVEDO et al., 2005; HOODA, 2010). Os sintomas e as injúrias causadas pelos metais são inerentes a natureza do elemento e a intoxicação por estes provoca um conjunto

específico de sintomas e quadro clínico próprio devido, principalmente, a formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudicam o perfeito funcionamento do organismo (TAVARES & CARVALHO, 1992).

A avaliação de risco da presença e/ou adição de metais pesados nos solos pode ter como base os teores totais ou disponíveis desses elementos. Os teores totais incluem todas as formas do metal no solo, tais como os ligados à estrutura cristalina dos minerais, os adsorvidos às superfícies de argilas, óxidos e carbonatos, os ligados à matéria orgânica do solo e os complexos solúveis na solução do solo (ALLOWAY, 2013).

A concentração disponível do metal no solo é uma estimativa da fração que se apresenta em forma química passível de ser absorvida pelas plantas, ou seja, em forma química considerada lábil (LINDSAY et al., 1978; CUYPERS et al., 2013). De modo geral a disponibilidade do metal é relativamente baixa frente a quantidade total no solo, mas essa disponibilidade pode ser afetada por diversos fatores do meio, como por exemplo pH, potencial redox, água disponível, teor de matéria orgânica e capacidade de troca de cátions (STEVENSON, 1994; FISCHER et al 2007; HOODA, 2010; ALLOWAY, 2013). As plantas também podem exercer alterar a disponibilidade dos metais por meio da liberação de exsudato pelas raízes (MOOG et al, 1995; SCHMIDT 2003, CUYPERS et al., 2013).

A compreensão da dinâmica entre as formas ou espécies químicas de um metal, sob a influência de fatores do meio, é um difícil desafio científico, pois há alta interação desses elementos com o solo, resultando em novos compostos (KIEHL, 2004), com comportamento pouco similar ao anterior. Somente a título de ilustração, na interface fase sólida ou na interface sólido/líquido os metais podem estar adsorvidos não especificamente ou especificamente às superfícies minerais, oclusos em sesquióxidos, incorporados no tecido microbiano, complexados à matéria orgânica, precipitados ou coprecipitados com óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, na constituição dos minerais primários e das rochas (KIEHL, 2004; HOODA, 2010; ALLOWAY, 2013). Na solução do solo os metais encontram-se na forma iônica, formando complexos com materiais orgânicos ou minerais e em solução ou precipitados (KIEHL, 2004; HOODA, 2010).

A matéria orgânica do solo tem importante papel na disponibilidade dos metais pesados, uma vez que os complexos entram a fração orgânica e os metais podem variar em termos de solubilidade (SPARKS, 2003). Os complexos metálicos com ácidos fúlvicos, proteínas e aminoácidos livres são, em geral, solúveis, enquanto os formados com ácidos húmicos são insolúveis (SENESI et al., 1986).

A interação metal-ligante que leva a formação de complexos termodinamicamente estáveis pode retardar a adsorção da espécie química e interferir na retenção e mobilidade do metal no solo (DAVEIS & LECKIE, 1978; SPARKS, 2003). Interações entre substâncias húmicas e metais têm sido descritas como troca de íons, sorção superficial, quelação, coagulação e peptização (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

A capacidade do solo em reter cátions (CTC) é função de sua constituição mineral e da participação e qualidade da fração orgânica, além de outros fatores relacionados ao meio (STEVENSON, 1994). O processo químico de adsorção dos metais no solo é provavelmente o processo mais importante para retenção e liberação desses elementos (HOODA, 2010). A quantidade de cátions que pode ser adsorvida por atração eletrostática em condições específicas de temperatura, força iônica e pH é também dependente das espécies metálicas envolvidas (SPOSITO, 1989; SPARKS, 2003). Quanto maior a CTC do solo, maior a sorção e imobilização do metal (LASAT, 2000). A presença de cargas elétricas na fração mineral argila é resultado de substituições isomórficas e de reações de protonação/desprotonação na superfície descontinuada dos minerais de argila e dos óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio (STEVENSON, 1994, SPARKS, 2003). Na fração orgânica (macromoléculas) há ionização de grupos carboxílicos e fenólicos responsáveis pelas cargas, semelhante às reações de protonação/desprotonação da fração mineral, mas com formação de ligações de hidrogênio com as águas de hidratação do cátion metálico, bem como interações eletrostáticas de van der Waals (SANTOS, 2006). A presença de grupos carboxílicos e fenólicos permite também a formação de ligações químicas simples e ligações polidentadas produzindo quelatos (SANTOS, 2006).

A adsorção específica é aquela caracterizada pelo compartilhamento de elétrons e que independe das cargas de superfície (embora indiretamente facilitem ou prejudiquem a adsorção), ocorrendo quando os metais como o Cd, o Cu, o Ni e o Zn formam íons complexos (MOH<sup>+</sup>) na superfície que contém grupos hidroxila, especialmente óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al (ALLOWAY, 1995). Este tipo de adsorção é responsável pela retenção e consequente indisponibilização de maiores quantidades de metais quando comparados com a troca de cátions. A ordem de força de adsorção é: Cd > Ni > Co > Zn >> Cu > Pb > Hg (ALLOWAY & AYRES, 1997).

A análise do solo para determinar a concentração disponível de metais geralmente envolve extração parcial com soluções diluídas de reagentes que foram correlacionadas com a absorção pelas plantas (e/ou produtividade) ou a medição de parâmetros específicos do solo que irão compor um modelo de previsão da concentração de íons livres e de teor disponível

(LINDSAY et al., 1978; PEIJNENBURG et al., 2007; SCHECKEL et al., 2009; BASAR, 2009).

Considerando-se todas as reações que podem ocorrer com o metal pesado uma vez adicionado ao solo e o fato da disponibilização ser resultado de processos dinâmicos, o uso de teores disponíveis em avaliações de risco pode ser inadequado.

Embora os teores totais de metais não representem efetivamente as frações potencialmente disponíveis para as plantas, estes demonstram se o solo está contaminado e/ou geoquimicamente enriquecido e, conseqüentemente, se há possível risco de toxicidade para diferentes extratos da cadeia trófica (HOODA, 2010; ALLOWAY, 2013).

Outra opção interessante é o uso da extração sequencial, que possibilita a avaliação em longo prazo da potencial redistribuição dos metais em função do tempo, sendo esta uma vantagem em relação à determinação do teor total (SILVEIRA, 2002; NOGUEIROL, 2008). Esta extração tem como objetivo determinar a distribuição dos metais pesados em diferentes frações biodisponíveis, por exemplo, os metais ligados à matéria orgânica do solo ou a óxidos de Fe (SILVEIRA, 2002; NOGUEIROL, 2008). Dispondo dessas informações, obtêm-se uma melhor compreensão da dinâmica e dos impactos que os metais pesados podem causar ao ambiente (SILVEIRA et al, 2006; ALLOWAY, 2013).

Os compartimentos ou as frações dos metais determinados por meio de extração sequencial tem algum significado em termos de disponibilidade e risco de mobilização posterior. Por exemplo, sabe-se que o metal presente na fração residual praticamente não apresenta risco ao ambiente, pois não está disponível para reações de oxirredução e solubilização (ALCANTARA et al., 2009). Por outro lado, metais que predominam nas frações oxidável, redutível e lixiviável, representam riscos diferenciados no ambiente, pois são sensíveis às variações de pH e do potencial de oxirredução da solução do solo (TESSIER et al., 1979, SILVEIRA et al., 2006, NOGUEIROL, 2008).

Diferentes métodos de extração sequencial foram propostos para amostras de solo (TESSIER et al., 1979; SHUMAN, 1985; MA & UREN, 1998; URE et al., 1993; AHNSTROM & PARKER, 1999, SILVEIRA et al., 2006), contudo, os esquemas de extração não são padronizados e várias modificações são realizadas para adaptar a metodologia às condições particulares (SILVEIRA et al., 2006). A complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar dependendo do procedimento utilizado (SILVEIRA et al., 2006).

Usualmente para estudos em amostras de solo têm-se empregado separação das frações em: solúvel/trocável, matéria orgânica, óxidos e residual. A fração solúvel/trocável é considerada a mais móvel e biodisponível das frações (SASTRE et al., 2001), sendo que essa

fração é obtida com uso de soluções salinas diluídas. Um método largamente utilizado é o proposto por Tessier et al. (1979), no qual os elementos traços são divididos nas fases trocável, ligados a carbonatos, a óxidos de ferro e manganês, à matéria orgânica e residual (SILVEIRA et al., 2006).

A extração sequencial apresenta algumas desvantagens, tais como: seletividade do metal pesado pelo extrator utilizado (NOGUEIROL, 2008); ocorrência de fenômenos de readsorção e redistribuição dos metais durante a extração (KHEBOIAN & BEAUR, 1987); e falta de uniformidade dos reagentes ou das condições experimentais, tornando difícil a comparação entre resultados (ARUNACHALAM et al., 1996). Dessa forma, os resultados da extração sequencial podem ser interpretados como uma avaliação semiquantitativa da partição dos contaminantes entre as fases geoquímicas ou como bom indicador qualitativo (OLIVEIRA, 2000, NOGUEIROL, 2008).

## 2.2. Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo (MOS) engloba resíduos de plantas, animais e microrganismos em diversos estágios de decomposição, além do material orgânico fortemente associado à fração mineral (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006; FAVORETTO et al., 2008). Em solos tropicais, geralmente intemperizados, a MOS é fundamental para diversos processos relacionados à capacidade de produção agrícola tais como fornecimento de nutrientes, retenção de cátions, estabilidade de agregados, infiltração e retenção de água, atividade e diversidade microbiana (STEVENSON, 1994; MOREIRA & SIQUEIRA, 2006, SANTOS et al., 2010).

Pelo fato da MOS participar de processos importantes relacionados à qualidade do solo, a compreensão da sua dinâmica é fundamental para obter melhores manejos agrícolas a fim de manter a produtividade. A dinâmica da MOS é de natureza bioquímica, sendo a mineralização e humificação seus processos fundamentais (MIELNICZUK et al., 2003; SANTOS, 2006).

A mineralização da MOS consiste na transformação dos constituintes orgânicos da MOS em compostos minerais, podendo deixar o sistema edáfico sob formas gasosas (ex. CO<sub>2</sub>) ou solúveis (ex. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ou ainda exportados pelas plantas (nutrientes absorvidos) (CERRI & MORAES, 1992). As macromoléculas orgânicas de mais fácil decomposição são as proteínas e os carboidratos solúveis (amidos e pectina ex.) e os mais difíceis são celulose, hemicelulose e lignina (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006).

A humificação é a transformação de compostos orgânicos identificáveis, ou seja, das macromoléculas orgânicas, em compostos húmicos amorfos (ZECH et al., 1997, SANTOS et al., 2010). Com o processo de humificação ocorre enriquecimento de estruturas aromáticas que podem ser estabilizadas em radicais livres do tipo semiquinona, sendo essas estruturas compostos orgânicos recalcitrantes da MOS (CANELLAS et al., 2007). Assim, por meio do estudo dessas estruturas aromáticas é possível determinar o grau de humificação da MOS.

A avaliação do grau de humificação da MOS pode ser realizada com o uso de técnicas espectroscópicas, tais como Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), entretanto as avaliações com essas técnicas podem ser afetadas pelas altas concentrações de  $Fe^{3+}$  presentes em solos de climas tropicais (FAVORETTO et al., 2008). Devido a esse fato e ao alto custo das análises espectroscópicas RPE e RMN, uma opção é a avaliação da humificação da MOS por meio da técnica de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) (MILORI et al., 2002). Este método é não destrutivo e aplica-se diretamente nas amostras de solo, sendo que os resultados são obtidos de maneira ágil, limpa e em condições próximas das naturais (MILORI et al., 2006). O uso da técnica de fluorescência em estudos com substâncias húmicas está apoiado na presença estável de várias estruturas fluorescentes intrínsecas à molécula húmica e a seus precursores, particularmente anéis aromáticos, fenóis e grupos quinona (SENESI et al., 1991).

As substâncias húmicas (SH) ou “húmus” podem ser considerados subprodutos das transformações que ocorrem com os materiais orgânicos adicionados ao solo, sendo a lignina ou seus derivados importantes componentes precursores das substâncias húmicas (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006).

As substâncias húmicas contribuem com cerca de 85-90% do total do carbono orgânico em solos tropicais, representando o principal compartimento da matéria orgânica do solo, importante para aspectos físicos e químicos (STEVENSON, 1994; SANTOS, 2006; MOREIRA & SIQUEIRA, 2006). É importante destacar que as SH são recalcitrantes à degradação química e biológica (SCHNITZER & KHAN, 1978; STEVENSON, 1994).

A estrutura molecular das substâncias húmicas ainda é pouco conhecida e controversa (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993; HATCHER et al., 2001). O conceito mais aceito das SH pode ser descrito como uma série de polímeros amorfos de coloração amarela-marrom a preta, de peso molecular relativamente alto e formados por reações de sínteses secundárias, bióticas e abióticas (STEVENSON, 1994; SWIFT, 1996, SANTOS, 2006; EBELING et al 2013). Novas técnicas e equipamentos têm sido empregados para o estudo das substâncias húmicas desde o início do século XXI (HATCHER et al., 2001, GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004, SANTOS,

2006, NOGUEIROL et al., 2013), permitindo melhor entendimento da natureza química e reatividade entre a matéria orgânica do solo e o ambiente (SANTOS, 2006).

As SH podem ser separadas em três frações com base em suas características de solubilidade: Ácidos Fúlvicos (AF), fração que apresenta coloração castanha clara solúvel em meio alcalino e ácido; Ácidos Húmicos (AH) é a fração de coloração escura extraída em meio alcalino e insolúvel em meio ácido; Humina é fração insolúvel em meio alcalino e ácido (STEVENSON, 1994; SWIFT, 1996; EBELING et al 2013).

A fração AF apresenta maior polaridade e menor tamanho molecular em relação às outras frações húmicas, sendo assim apresenta maior solubilidade. Além disso, essa fração é a principal responsável pelos mecanismos de transporte de cátions metálicos no solo, por meio de complexos organometálicos (DUCHAUFOR, 1982; STEVENSON, 1994; ABBRUZZINI, 2011).

A fração AH apresenta pouca solubilidade em meio ácido, condição normalmente encontrada nos solos brasileiros. Os AH são responsáveis pela maior parte da CTC em camadas superficiais de solos, mais afetada pelo aporte de resíduos orgânicos, sendo um dos motivos que constituem a fração mais estudada (STEVENSON, 1994; ABBRUZZINI, 2011)

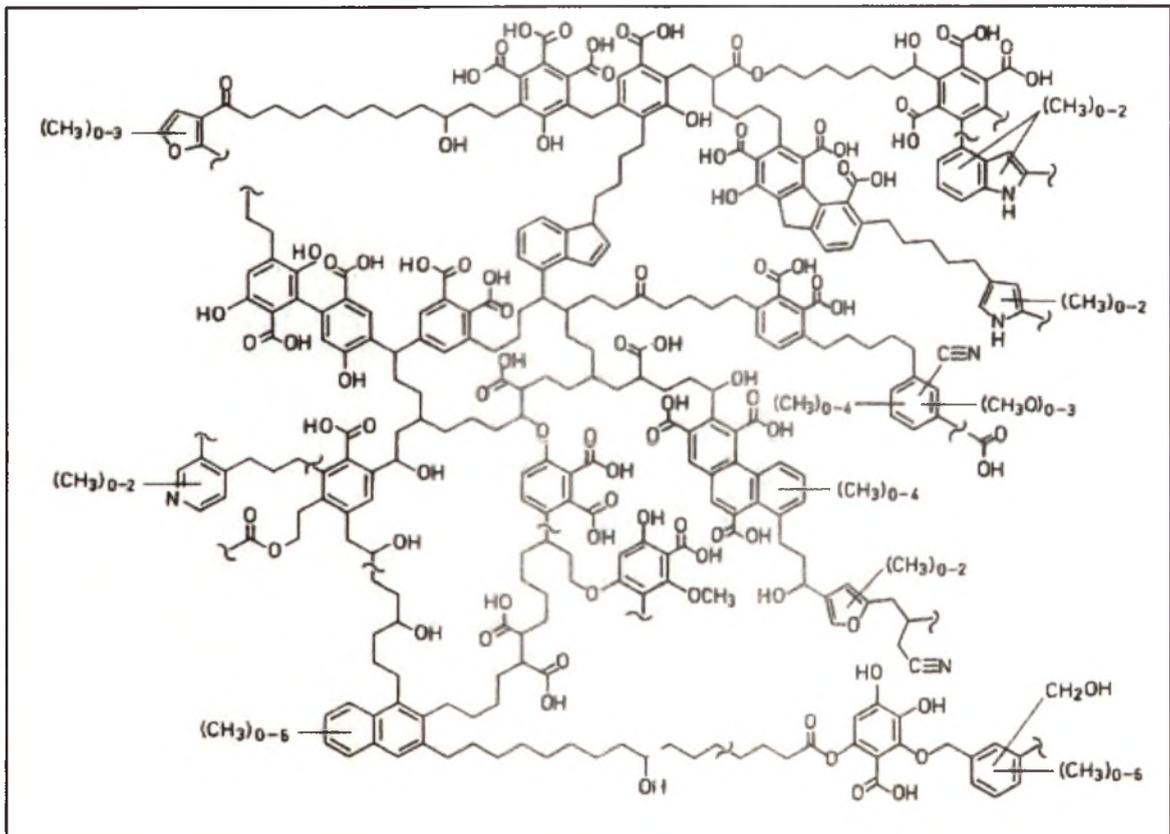
A fração Humina consiste em um aglomerado de materiais húmicos e não húmicos (RICE & MACCARTHY, 1990), sendo que cerca de 80% da Humina pode estar complexada com a fração mineral do solo e por isso apresenta baixa reatividade (SILVA & MENDONÇA, 2007). A complexação da Humina com a fração mineral do solo é responsável por mecanismos de agregação de partículas (ZECH et al., 1997; EBELING et al., 2011) e pode representar, na maioria dos solos tropicais, a maior fração de C estabilizado do solo (ZECH et al., 1997, EBELING et al., 2011; EBELING et al., 2013).

Pesquisas para demonstrar a composição química e definir um modelo estrutural que represente as substâncias húmicas têm sido realizadas nos últimos anos, principalmente devido ao avanço de diversas técnicas analíticas (HATCHER et al., 2001). Contudo, ainda não há modelo estrutural para as substâncias húmicas que explique totalmente a composição química, a estrutura, a forma e o tamanho, sendo que os modelos já existentes geram discussões e controvérsias (CLAPP & HAYES, 1999; BURDON, 2001; HAYES & CLAPP, 2001; MACCARTHY, 2001; PICCOLO, 2001).

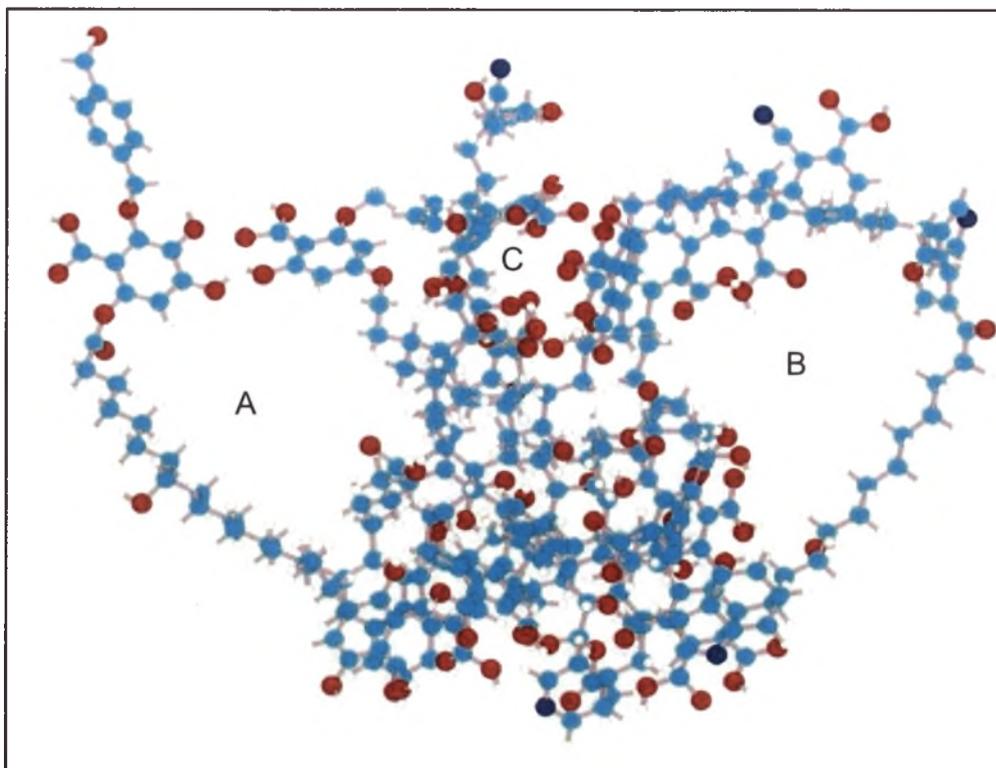
Muitos modelos estruturais foram propostos para descrever as substâncias húmicas, cada um deles foi caracterizado por grupos funcionais similares e a presença de componentes alifáticos e aromáticos (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993; SCHULTEN & SCHNITZER, 1997; SIMPSON et al., 2002; PICCOLO & SPITELLER, 2003). Schulten e Schnitzer (1993)

sugeriram modelo macromolecular para os AH (Figura 1), com longas cadeias alifáticas, grupos OH fenólicos livres e ligados, nitrogênio e oxigênio atuando como ligação dos grupos COOH localizados de diferentes formas nos anéis aromáticos, sendo a composição elementar da estrutura do ácido húmico neste modelo é  $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$  e tamanho molecular de 5540 Da (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993).

Schulten e Schnitzer (1997) revisaram este modelo e propuseram a existência de espaços vazios de diferentes tamanhos (Figura 2), os quais poderiam funcionar como sítios onde seriam alojados outros compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e materiais proteináceos, lipídeos, além de pesticidas e outros poluentes.



**Figura 1.** Modelo de estrutura macromolecular da fração ácido húmico proposta por SCHULTEN e SCHNITZER (1993).

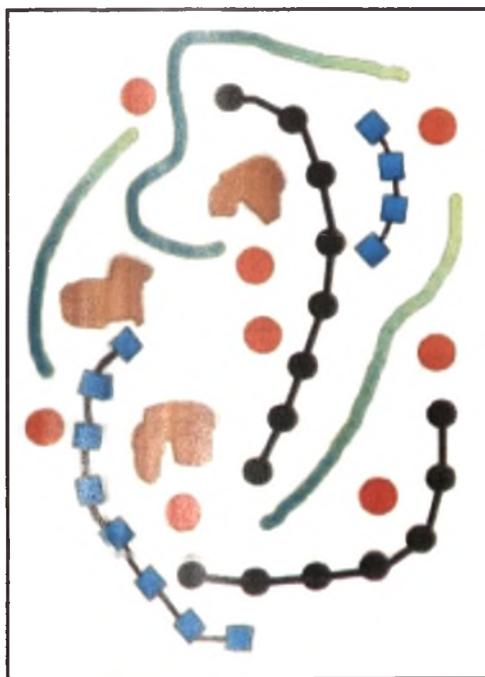


**Figura 2:** Modelo de estrutura molecular de ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (1997), carbono em azul claro; oxigênio em vermelho; nitrogênio em azul escuro e hidrogênio em branco. As letras A, B e C indicam os espaços “vazios” presentes na molécula das substâncias húmicas capazes de interagir com outros compostos.

Nos últimos anos um modelo baseado no conceito da ocorrência de associações supramoleculares (Figura 3) vem sendo citado (PICCOLO, 2002; SIMPSON, 2002; PICCOLO & SPITELLER, 2003). Este modelo considera que as substâncias húmicas em solução formam moléculas relativamente menores e heterogêneas derivadas da degradação e da decomposição de material orgânico (SIMPSON et al., 2002) e sua estabilização ocorre principalmente devido a forças dispersivas fracas tais como ligações de hidrogênio e/ou interações hidrofóbicas, ao invés de ligações covalentes (PICCOLO, 2002; SIMPSON, 2002; PICCOLO & SPITELLER, 2003).

No conceito supramolecular, os AF são associações de pequenas moléculas hidrofílicas dispersas em solução devido à repulsão eletrostática das cargas negativas provenientes da dissociação dos grupos ácidos como, por exemplo, os carboxílicos, a qualquer valor de pH (PICCOLO, 2002; PICCOLO & SPITELLER, 2003, SANTOS, 2006). Os AH são constituídos por associações de estruturas predominantemente hidrofóbicas, tais como cadeias polimetilênicas, ácidos graxos e esteroides, que são estabilizadas em pH neutro por forças

dispersivas hidrofóbicas, tipo van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ , e ligações CH- $\pi$  (PICCOLO, 2002; PICCOLO & SPITELLER, 2003, SANTOS, 2006). O modelo supramolecular foi reforçado pelos resultados obtidos por Simpson et al. (2002), que demonstraram que as substâncias húmicas extraídas de solos são formadas por uma mistura de substâncias agregadas de baixo peso molecular, aproximadamente de 2000 Da, e propuseram esquema (Figura 3) para ilustrar como as principais estruturas identificadas nas substâncias húmicas poderiam formar um agregado na presença de cátions metálicos de ocorrência natural nos ecossistemas terrestres.



**Figura 3.** Esquema de estrutura das substâncias húmicas proposto por Simpson et al. (2002). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as pretas os polissacarídeos, as azuis os polipeptídios, as verdes as cadeias alifáticas e as marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina.

Alterações na dinâmica e na composição das substâncias húmicas são observadas quando ocorrem mudanças de usos e manejos em solos agrícolas (LOSS et al., 2010; ROSS et al, 2011), tornando a análise das SH uma importante ferramenta para estudo de comportamento da matéria orgânica do solo.

As cargas negativas da MOS atraem cátions metálicos, especialmente metais alcalinos e alcalino-terrosos (ALLOWAY, 2013). O modelo molecular das substâncias húmicas proposto por Schulten e Schnitzer (1997) sugere que ocorram ligações específicas de alguns metais com os grupos funcionais das moléculas húmicas.

A contaminação por metais pesados pode reduzir a capacidade de humificação de materiais orgânicos adicionados ao solo, devido a influência da contaminação na atividade enzimática e biológica do solo e, conseqüentemente, na geração de MOS. (D'ASCOLI et al., 2006; HOODA, 2010).

Os grupos funcionais carboxílicos presentes nas frações húmicas do solo desempenham papel importante na estabilização de íons metálicos, reduzindo possíveis problemas de toxidez (MCKNIGHT et al., 2001). Embora os ácidos fúlvicos possam apresentar maiores concentrações de grupos carboxílicos, em comparação com os ácidos húmicos (STEVENSON, 1994), estudos demonstram que a eficiência de complexação de metais pelos ácidos húmicos é maior. A explicação deve ser relacionada com o número de sítios de ligação e com a complexidade dos ácidos húmicos (LOBARTINI et al., 1994).

De acordo com Sherameti e Varma (2010), a adição de materiais orgânicos pode ser estratégica o para manejo de solos com contaminação por um ou mais metais, sendo mais aconselhável uso de materiais orgânicos com maior teor de ácidos húmicos.

### 2.3. Lodo de esgoto

A percepção de que o descarte inadequado do esgoto nos cursos d'água resultava em aumento da incidência de doenças vem desde o Império Romano e, paralelamente, a preocupação com o tratamento do esgoto também data desta mesma época. Embora o descarte inadequado dos esgotos remonte épocas bastante antigas, as primeiras Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) de grande porte foram construídas somente no fim do século XIX, principalmente na Europa e Estados Unidos (HERING, 1914).

Com a operação das ETES a qualidade da água descartada pós-tratamento do esgoto nos corpos d'água melhora substancialmente, mas durante o processo de tratamento do esgoto é gerado outro resíduo, denominado lodo de esgoto, cuja disposição final no ambiente é um desafio.

No início do século XX os principais destinos do lodo eram aterros sanitários ou incineração. Na época, o aproveitamento do resíduo na agricultura foi sugerido, entretanto diversos problemas foram relatados, principalmente em função dos altos teores de gordura presentes no lodo de esgoto (HERING, 1914; RUDOLFS, 1928).

O uso do lodo na agricultura passou a ser prática aceitável na segunda metade do século XX, quando novas técnicas para o tratamento dos esgotos e condicionamento do lodo de esgoto foram implantadas nas ETES e estudos atestando o potencial agrônômico benéfico e os riscos

ambientais associados ao uso deste resíduo na agricultura foram divulgados (ANDERSON, 1959; SMITH & CARNUS, 1997).

A composição do lodo de esgoto favorece seu uso agrícola, pois contém matéria orgânica, macro (nitrogênio e fósforo) e micronutrientes (zinco, cobre, ferro, manganês e molibdênio), que exercem papel fundamental na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (TSUTYA, 2000; BETTIOL & CAMARGO, 2006). Por outro lado, contaminantes como metais pesados e patógenos podem estar presentes em sua composição.

Com o objetivo de garantir o uso agrícola adequado do lodo de esgoto, diversos países estabeleceram normas regulamentadoras (CEC, 1986; USPEA, 1993; CONAMA, 2006). No Brasil, foi publicada a resolução N° 375 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2006), que regulamenta o uso agrícola do lodo de esgoto em caráter federal. Antes da publicação desta norma, os Estados de São Paulo e Paraná já possuíam legislação própria sobre o uso de lodo na agricultura. A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 1999) publicou a norma P 4.230 para o Estado de São Paulo e o Instituto Ambiental do Paraná publicou em dezembro de 2003, a Norma IAP, para o Estado do Paraná (IAP, 2003). Ambas tiveram como base a norma da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1997). Nestas normas foram estabelecidos teores máximos permitidos de metais, teores ou ausência de determinados patógenos, restrições de uso e locais, recomendação de dose, entre outros aspectos importantes relacionados ao uso seguro do lodo de esgoto.

#### 2.4. Metais pesados adicionados aos solos via lodo de esgoto

Os lodos de esgoto podem conter metais pesados, sendo que a concentração destes contaminantes depende do local de captação do esgoto, da intensidade da atividade industrial e do tipo de processamento utilizado na estação de tratamento (MATTIGOD & PAGE, 1983; MELO et al., 2010). O lodo de esgoto proveniente do tratamento de esgotos predominantemente domésticos tende a apresentar baixos teores de metais pesados (HOODA, 2010). Entretanto, quando os efluentes industriais contribuem com percentual acentuado no esgoto urbano, por exemplo, os esgotos que chegam às Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) da região metropolitana de São Paulo, o lodo gerado pode conter teores mais elevados de metais pesados, aumentando seu potencial poluidor (Tabela 01) (BETTIOL & CAMARGO, 2006; MELO et al., 2010).

**Tabela 01.** Concentrações de metais pesados em lodo de esgoto produzido em algumas Estações de Tratamento (ETE) com diferentes níveis de industrialização.

ETE	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	----- mg kg <sup>-1</sup> (base seca) -----					
Barueri <sup>(1)</sup>	25	749	1124	372	201	2170
Suzano <sup>(1)</sup>	7	2981	808	219	276	2086
Franca <sup>(2)</sup>	7	202	160	34	31	1560
Belém <sup>(2)</sup>	nd	178	434	219	276	2086
Ralf <sup>(2)</sup>	nd	58	89	40	64	456
BRASIL <sup>(3)</sup>	1	28	74	18	29	220

<sup>(1)</sup> Esgoto tratado de região industrializada

<sup>(2)</sup> Esgoto tratado predominantemente domiciliar

<sup>(3)</sup> Média geral de lodos de esgoto no Brasil

Tabela adaptada de Machado (2001); Melo et al. (2002); Tsutiya (2000); Melo et al. (2010).

No Brasil, os teores de metais pesados no lodo de esgoto também podem sofrer variações em função do período do ano, pois a rede de esgoto pode sofrer influência das chuvas, resultando em aumento da vazão do esgoto coletado e, por consequência, em redução do teor de metais pesados no lodo de esgoto (TSUTYA, 2000).

Entre os elementos metálicos presentes no lodo de esgoto há os nutrientes de plantas, tais como cobre, zinco, níquel e manganês. Entretanto, se estes não estiverem no solo em concentrações adequadas a produção vegetal pode ser afetada (HOODA, 2010). Além destes, há a presença de metais não nutrientes, tais como cádmio, chumbo e cromo, que também apresentam potencial em contaminar os solos, as águas e os alimentos, resultando em prejuízos aos animais e aos homens (FRANCO, 2009; HOODA, 2010).

Os metais com maior probabilidade de causar problemas para a produção agrícola em solos tratados com lodo de esgoto são Cd, Cu, Ni e Zn (DAVIS & CALTON-SMITH, 1980; MCGRATH et al., 1994).

Na resolução CONAMA nº. 375/2006, que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodo de esgoto no país (CONAMA, 2006) são indicados os níveis máximos admissíveis de metais nos lodos de esgoto e as cargas cumulativas máximas permissíveis de metais pela aplicação de LE em solos agrícolas (Tabela 2).

**Tabela 02.** Concentração máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado e cargas acumuladas teóricas permitidas de substâncias inorgânicas pela aplicação de lodo de esgoto ou produto derivado em solos agrícolas segundo a Resolução no. 375/2006 do Conama (CONAMA, 2006)

Substâncias inorgânicas	Concentração máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado	Carga acumulada teórica permitida de substâncias inorgânicas pela aplicação do lodo de esgoto ou produto derivado
	----- mg kg <sup>-1</sup> base seca ----	----- kg ha <sup>-1</sup> -----
As	41	30
Ba	1300	265
Cd	39	4
Pb	300	41
Cu	1500	137
Cr	1000	154
Hg	17	1,2
Mo	50	13
Ni	420	74
Se	100	13
Zn	2800	445

Estudos no Brasil sobre uso agrícola de lodo de esgoto, geralmente têm demonstrado que Cr, Cu, Ni e Pb apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na camada do solo onde o lodo de esgoto foi incorporado, enquanto que o Cd e, principalmente, o Zn são móveis e, portanto, apresentam maior potencial para contaminar o subsolo e as águas subterrâneas (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001, FRANCO, 2009, NOGUEIRA et al., 2010, MERLINDO et al., 2010). Porém há falta de dados em longo prazo sobre o comportamento dos metais em áreas em que, após aplicações sucessivas do lodo de esgoto ao solo, foi cessado o uso deste resíduo como fertilizante.

Martins et al. (2003) observaram aumento nos teores totais de Cu, Ni e Zn em Latossolo fertilizado com doses de lodo de esgoto por 4 ano consecutivos. Esses autores também observaram incrementos lineares nos teores de Zn, Cu e Ni extraídos por DTPA. Chang et al. (2004), em estudo com diversas áreas que receberam aplicações de lodo de esgoto, observaram que o lodo de esgoto influenciou a porcentagem de metais disponíveis no solo mesmo após cessar as aplicações de lodo de esgoto. Segundo esses autores a porcentagem de fitodisponibilidade dos metais nessas áreas seguiram uma ordem decrescente de Zn > Ni > Cd > Cu > Pb > Cr.

Nogueira et al. (2008), em estudo de avaliação dos teores totais de Cd, Cr, Pb e Zn em Latossolo tratado com doses de lodo de esgoto por 9 anos consecutivos, observaram aumento somente no teor total de Zn, porém, esses autores observaram que os teores de Zn, Cr e Pb nas plantas de milho foram incrementados pelas sucessivas aplicações de lodo de esgoto.

Entretanto, após 11 anos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto nessa mesma área, Merlindo et al. (2010) observaram aumento nos teores totais de Cr e Pb na camada superficial e após 13 anos de aplicações de lodo de esgoto, Nogueiro et al. (2013) encontraram incrementos nos teores totais de Cu e Zn.

Nogueira et al. (2010) em estudo com extração sequencial de amostras superficiais de Latossolo fertilizado anualmente com doses de lodo de esgoto por 9 anos consecutivos, observaram incrementos nos teores de Zn em todas as frações analisadas, esses autores destacam o aumento do Zn na fração trocável, apresentam um risco de fitotoxidez do elemento. Revoredo et al. (2007), ao realizarem o fracionamento dos metais em solo tratado com compostos de lodo de esgoto, constataram que a maior parte do Cr estava associado às frações residual, óxidos de Fe cristalino e óxidos de Fe amorfos, segundo esses autores esse elemento é altamente resistente à extração e praticamente indisponível às plantas em um curto período de tempo.

Alcantara et al. (2009) em estudo com Latossolo tratado com doses de lodo de esgoto por 5 anos, observaram incrementos nos teores de Pb, Mn, Zn, Cu, Ni e Cd extraídos por DTPA na camada superficial, os autores também observaram incrementos nos teores de Mn, Zn e Cu nas folhas e grão do milho cultivado nessa área. Pérez et al. (2012) observaram que apesar do lodo de esgoto ter melhorado algumas propriedades químicas referente a fertilidade do solo após 6 aplicações anuais de lodo de esgoto, houve um aumento nos teores dos metais Zn, Cu, Cr e Ni em frações do solo com potencial de disponibilidade para as plantas, podendo ocorrer problemas com fitotoxidez. Esses autores observaram aumento no teor de Zn nos grãos de milho devido ao uso do lodo de esgoto, o justifica um cuidado com o uso do lodo de esgoto.

Coscione et al. (2014) em estudo do lodo de esgoto por sete anos consecutivos em Latossolo, observaram incrementos, quando comparado com adubação mineral, nos teores de Cu e Zn extraídos por DTPA em amostras de solo coletadas após 22 meses da última aplicação de lodo de esgoto. Os autores também observaram que os teores desses nutrientes no solo tratado com lodo de esgoto se mantiveram acima dos valores obtidos no solo com adubação mineral em amostras coletadas 46 meses após a última aplicação de lodo de esgoto.

Muitos trabalhos demonstram que os metais pesados se acumulam em solos tratados com lodo de esgoto em formas pouco ou não disponíveis. Embora este comportamento represente baixo risco de entrada dos metais pesados na cadeia alimentar, existe preocupação quanto à possibilidade de os metais pesados serem disponibilizados.

Seguindo esta linha de pensamento, Stigliani et al. (1991) propuseram o conceito da Bomba Relógio: cadeia de eventos que resultam na ocorrência posterior e repentina de efeitos

nocivos devido à mobilização de compostos químicos armazenados nos solos e sedimentos em resposta a retardar alterações do meio ambiente. Em outras palavras, tem-se a ocorrência de injúrias repentinas devido a algum manejo ou ação antrópica efetuado no passado, sendo que estes efeitos devem ser descontínuos e não-lineares. Alguns estudos de caso apresentados por estes autores se enquadram no conceito do efeito da Bomba Relógio. Por exemplo, um estudo demonstrou que árvores de florestas na Europa morreram repentinamente devido à fitotoxidez causada pelo alumínio liberado pelo processo de acidificação do solo causado pelas “chuvas ácidas” ao longo dos anos (STIGLIANI & SHAW, 1990). Com base na teoria de Bomba Relógio, alguns autores observaram possíveis cenários ambientais que poderiam ocorrer esse efeito e quais os cuidados para evitar (MCBRIDE, 1995; FESENKO et al., 1995; CHANG et al., 1997; CAPPUYNS et al., 2006; WIELGOMAS et al., 2012).

Dentre os possíveis cenários de ocorrência da bomba relógio está a adição de lodo de esgoto aos solos. McBride (1995) em revisão sobre os teores de metais permitidos pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para uso de lodo de esgoto na agricultura (USEPA, 1993), descreveu uma hipótese que ao cessar aplicação de lodo de esgoto e, conseqüentemente, o aporte de matéria orgânica via lodo, pode ocorrer a degradação da matéria orgânica do solo e a liberação repentina dos metais pesados ligados à matéria orgânica. Porém, segundo estudo de McGrath e Cegarra (1992), 20 anos após cessar a aplicação de lodo de esgoto, 30% da matéria orgânica do solo ainda era decorrente do resíduo, mostrando que a degradação pode ser gradual e não repentina resultando no mesmo comportamento no que se refere à liberação de metais pesados ligados à matéria orgânica.

## REFERÊNCIAS

ABBRUZZINI, T. F. **Qualidade e quantidade da matéria orgânica do solo em cultivo convencional e orgânico de cana-de-açúcar**. 2011. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, v.63, p.1650-1658, 1999.

ALCANTARA, S.; PÉREZ, D. V.; ALMEIDA, M. R. A.; SILVA, G. M.; POLIDORO, J. C.; BETTIOL, W. Chemical Changes and Heavy Metal Partitioning in an Oxisol Cultivated with Maize (*Zea mays*, L.) after 5 Years Disposal of a Domestic and an Industrial Sewage Sludge. **Water Air Soil Pollution**, v. 203, p. 3-16, 2009.

- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 3. ed. Springer Science+Business, 2013. 615p.
- ALLOWAY, B.J., AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution: 2<sup>nd</sup>**. Ed., Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 1997. 395p.
- ANDERSON, M.S. Fertilizing Characteristics of Sewage Sludge. **Sewage and Industrial Wastes**, v. 31, n. 6, pp. 678-682. 1959.
- ARUNACHALAM, J.; EMONS, H.; KRASNODEBSKA, B.; MOHL, C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, v. 181, p.147-159, 1996.
- AZEVEDO, H.; PINTO, C. G. G.; SANTOS, C. Cadmium effects in sunflower: nutritional imbalances in plants and calluses. **Journal of Plant Nutrition**, v. 28, p. 2221-2231, 2005.
- BASAR, H. Methods for estimating phytoavailable metals in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 40, p. 1087-1105. 2009.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. **Lodo de esgoto: Impactos na Agricultura**. Jaguariúna, SP. EMBRAPA Meio Ambiente. 349p. 2006.
- BRADY, N.; WEIL, R. R. **The Nature and Properties of Soils**. 14<sup>th</sup> ed. Prentice Hall, 2008. 975p.
- BURDON, J. Are the traditional concepts of structures of humic substances realistic? **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 752-769, 2001.
- CANELLAS, L.P.; BALDOTTO, M.A.; BUSATO, J.G.; MARCIANO, C.R.; MENEZES, S.C.; SILVA, N.M.; RUMJANEK, V.M.; VELLOSO, A.C.X.; SIMÕES, M.L. & MARTIN-NETO, L. Estoque e qualidade da matéria orgânica de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p.331-340, 2007.
- CAPPUYNS, V. E.; SWENNEN, R.; DEVIVIER, A. Dredged River Sediments: Potential Chemical Time Bombs? A Case Study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 171, p. 49-66, 2006.
- CEC - Council of the European Communities - **Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture**, 1986.
- CERRI, C. C.; MORAES, J. F. L. Consequências do uso e manejo do solo no teor de matéria orgânica. In: GUERRINI, I. A.; BÜLL, L. T. (Eds.). **Matéria orgânica do solo: problemas e soluções**. Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônômicas, 1992. p. 25-62.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Norma P.4230: Aplicação de biossólido de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação**. São Paulo, 1999. 35p.

- CHANG, A.C.; CROWLEY, D.E.; PAGE, A.L. **Assessing bioavailability of metals in biosolids-treated soils**; WERF Report 97-REM-5, IWA, 2004.
- 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 Environmental Quality**. v. 26, p. 11-19. 1997.
- CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B. Sizes and shapes of humic substances. **Soil Science**, v. 164, n. 12, p. 777-789, 1999.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no. 375 de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF, 2006.
- COSCIONE, A. R.; SILVA, L. F. M.; MARIA, I. C.; ANDRADE, C. A.; FERRACINI, V. L. Solução do solo e análise de componentes principais para monitoramento da aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1654-1662, 2014.
- CUYPERS, A.; REMANS, T.; WEYENS, N.; COLPAERT, J.; VASSILEV, A.; VANGRONVELD, J. Soil-Plant Relationships of Heavy Metals and Metalloids. In ALLOWAY, B.J. (ed) **Heavy metals in soils**. 3. ed. Springer Science+Business, 2013. 615p.
- D'ASCOLI, R.; RAO, M.A.; ADAMO, P.; RENELLA, G.; LANDI, L.; RUTIGLIANO, F.A.; TERRIBILE, F.; GIANFREDA, L. Impact of river overflowing on trace element contamination of volcanic soils in South Italy: Part II. Soil biological and biochemical properties in relation to trace element speciation. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 317–326. 2006.
- DAVIES, J.A.; LECKIE, J.O. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 12, p. 1309-1315, 1978.
- DAVIS, R.D.; CALTON-SMITH, C. **Crop as indicators of the significance of contamination of soil by heavy metals**; Technical Report TR140. Water Research Centre, Stevenage, UK. 1980.
- DUCHAUFOR, P. **Pedology: pedogenesis and classification**. London: George Allen & Unwin, 448 p. 1982
- EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; PINHEIRO, E. F. M.; VALLADARES, G. S. Substâncias húmicas e relação com atributos edáficos. **Bragantia**, v. 70, n. 1, p.157-165, 2011
- EBELING, A.G.; ANJOS, L.H.C.; PEREZ, D.V.; PEREIRA, M.G. & NOVOTNY, E.H. Atributos físicos e matéria orgânica de Organossolos Háplicos em distintos ambientes no Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 763-774, 2013.
- FAVORETTO, C.M., GONÇAVES, D., MILORI, D.M.B.P., ROSA, J.A., LEITE, W.C.; BRINATTI, A.M., SAAB S.C. Determinação da humificação da matéria orgânica de um Latossolo e de suas frações organo-minerais. **Química Nova** v. 31, p.1994-1996. 2008.

- FESENKO, S.V.; ALEXAKHIN, R. M.; SPIRIDONOV, S. I.; SANZHAROVA, N. I. Dynamics of  $^{137}\text{Cs}$  Concentration in Agricultural Products in Areas of Russia Contaminated as a Result of the Accident at the Chernobyl Nuclear Power Plant. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 60, n. 2, p. 155-166. 1995
- FISCHER, L.; BRUMMER, G. W.; BARROW, N. J. Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: Adsorption and diffusion processes. **European Journal of Soil Science**, v. 58, p. 1304–1315. 2007.
- FRANCO, A. **Aplicação do lodo de esgoto em cana-planta como fonte de nitrogênio e fósforo e seu impacto ambiental**. 2009. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009. 96 p.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; BAGNATO, V. S.; COLNAGO, L. A.; MELO, W. J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, p. 181-190, 2004.
- HATCHER, P.G.; DRIA, K.J.; KIM, S.; FRAZIER, S.W. Modern analytical studies of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p. 770-794, 2001.
- HAYES, M. H. B.; CLAPP, C. E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structures, and environmental influences. **Soil Science**, v. 166, p. 723-737, 2001.
- HERING, R. Sewage Treatment. **Journal of the Franklin Institute**, v. 178, n. 4, p. 417-433. 1914.
- HOODA, P. S. **Trace elements in soils**. John Wiley and Sons: London, 2010. 618p.
- IAP - Instituto Ambiental do Paraná. **Instrução normativa para a reciclagem agrícola de lodo de esgoto**, 2003. 25p.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. 1. ed. Berlin: Springer, 2007. 550 p
- KHEBOIAN, C.; BEAUR, C.F. Accuracy of selective extraction procedure for metal separation in model aquatic sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 59, p.1417- 1423, 1987.
- KIEHL, E.J. **Manual de Compostagem: maturação e qualidade do composto**. 4. ed. Piracicaba. 2004. 173p.
- LASAT, M.M. Phytoextraction of metal from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, v.2, p.5-1-5-25, 2000.
- LINDSAY, W. L.; NORWELL, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, v. 12, p. 421–428. 1978.

- LOBARTINI, J.C.; TAN, K.H.; PAPE, C. The nature of humic acid-apatite interaction products and their availability to plant growth. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, p. 2355–2369, 1994.
- LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; SCHULTZ, N.; ANJOS, L. H. C.; SILVA, E. M. R. Quantificação do carbono das substâncias húmicas em diferentes sistemas de uso do solo e épocas de avaliação. **Bragantia**, v. 69, n. 4, p.913-922, 2010
- MA, Y.B.; UREN, N.C. Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. **Geoderma**, v. 84, p.157-168, 1998.
- MACCARTHY, P. The principles of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 738-751, 2001.
- MACHADO, M. F. S. **A situação brasileira dos bio sólidos. 2001.** 282 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil – Universidade de Campinas, Campinas. 2001.
- 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**, vol.60, n.4, pp. 747-754. 2003.
- MATTIGOD, S.V.; PAGE, A.L. Assessment of metal pollution in soil. In: THORTON, I. (Ed.). **Applied environmental geochemistry**. New York: Academic Press, cap.12, p.355-394. 1983
- McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective?. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, p. 5-18, 1995.
- McGRATH, S.P.; CEGARRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. **Journal of Soil Science**, v. 43, p. 313-321. 1992.
- MCGRATH, S.P.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WITTER, A. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and the United States. **Environment Reviews**, v. 2, p. 108–118. 1994.
- MCKNIGHT, D.M.; SCOTT, D.T.; HIMCIR, D.C.; LOVSEY, D.R. Photochemical and microbial processes influencing iron-humic interactions in stream and lake sediments. In: CLAPP, C.E.; HAYES, M.H.B.; SENESI, N.; BLOOM, P.R.; JARDINE, P.M. (eds) **Humic substances and chemical contaminations**. Madison, WI, pp 351–369. 2001
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; MELO, V. P. O uso agrícola do bio sólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M. T. (ed). **Bio sólidos na agricultura**. 2ed. São Paulo: ABES, 2002. p.289-363.
- MELO, W. J.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; BERTIPAGLIA, L. M. A. A Resolução CONAMA 375 e os metais pesados. In: COSCIONE, A. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; PIRES, A. M. M. (eds). **Uso agrícola de lodo de esgoto – Avaliação após a Resolução No 375 do CONAMA**. Botucatu:FEPAF, 2010. 407p.

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

MIELNICZUK, J.; BAYER, C.; VEZZANI, F.M.; LOVATO, T.; FERNANDES, F.F.; DEBARBA, L. Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.de; LOPES, A.S.; ALVAREZ V., V.H. (Ed.) **Tópicos em Ciência do Solo**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v.3, p.209-248, 2003.

MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIEKOW, J.; GONZÁLEZPÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil sample using laserinduced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society American Journal**, v. 70, p. 57-63, 2006.

MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

MOOG, P. R.; VAN DER KOOIJ, T. A.; BRUGGEMANN, W.; SCHIEFELBEIN, J. W.; KUIPER, P. J. Responses to iron deficiency in Arabidopsis thaliana: The turbo iron reductase does not depend on the formation of root hairs and transfer cells. **Planta**, v. 195, p. 505–513. 1995.

MOREIRA, F.M. de S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2.ed. atual. e ampl. Lavras: Ufla, 2006. 729p.

NOGUEIRA, T. A. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MARCUSSI, S. A.; MELO, G. M. P.; MARQUES, M. O. Fractionation of Zn, Cd and Pb in a Tropical Soil After Nine-Year Sewage Sludge Applications. **Pedosphere**, v. 20, n. 5, p. 545–556, 2010.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p 2195-2207, 2008.

NOGUEIROL, R. C. **Extração seqüencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn**. 2008. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

NOGUEIROL, R. C.; MELO, W. J.; BERTONCINI, E. I.; ALLEONI, L. R. F. Concentrations of Cu, Fe, Mn, and Zn in tropical soils amended with sewage sludge and composted sewage sludge. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 2929-2938, 2013.

OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 581-593, 2001.
- PEIJNENBURG, W. J. G. M.; ZABLOTSKAJA, M.; VIJVER, M. G. Monitoring metals in terrestrial environmental within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 67, p. 163–179. 2007.
- PÉREZ, D. V.; ALCANTARA, S.; RONA, G. B.; POLIDORO, J. C. BETTIOL, W. Chemical changes in an Oxisol cultivated with maize (*Zea mays*, L.) after six years disposal of sewage sludge. **International Journal of Environmental Engineering**. v. 4, n. 3/4, p. 352-371. 2012
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p. 810-832, 2001.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v.75, p.57-134, 2002.
- PICCOLO, A.; SPITELLER, M. Electrospray ionization mass spectrometry of terrestrial humic substances and their size fractions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 377, p. 1047-1059, 2003.
- REVOREDO, M.D.; CINTRA, A.A.D.; BRAZ, L.T.; MELO, W.J. Heavy Metals Availability and Fractions in Soil Amended with Biosolid Composts. **Acta Horticulturae**, n.762, p.365-372, 2007.
- RICE, J.A.; MACCARTHY, P. A model of humin. **Environmental Science and Technology**, v. 24, p. 1875-1877, 1990.
- ROSSI, C.Q.; PEREIRA, M. G.; GIACOMO, S. G.; BETTA, M; POLIDORO, J. C. Frações húmicas da matéria orgânica do solo cultivado com soja sobre palhada de braquiária e sorgo. **Bragantia**, v. 70, n. 3, p.622-630, 2011
- ROVERS, H.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 7, n. 3, p. 217-220, 1983.
- RUDOLFS, W. Sewage Sludge as fertilizer. **Soil Science**, v. 26, n. 6, p. 455-458. 1928.
- SANTOS, L.M. **Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- SANTOS, L.M.; SIMÕES, M. L.; MELO, W.J.; MARTIN-NETO, L.; PEREIRA-FILHO, E.R. Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organica matter from Oxisols in sewage sludge applications. **Geoderma**. v. 155, p.121-127. 2010
- SASTRE, I.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C. Behaviour of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. **Land Degradation and Development**, v.12, p.27-33, 2001.

- SCHECKEL, K. G.; CHANEY, R. L.; BASTA, N. T.; RYAN, J. A. Advances in assessing bioavailability of metal(oids) in contaminated soils. **Advances in Agronomy**, v. 104, p. 1–52. 2009.
- SCHMIDT, W. Iron homeostasis in plants: Sensing and signaling pathways. **Journal of Plant Nutrition**, v. 26, p. 2211–2230. 2003.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Humic substances chemistry and reactions: soil organic matter**. New York: Elsevier, 1978. p. 319.
- SCHULTEN, H. R., SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.
- SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter an soils. **Soil Science**, v. 162, p. 115-130, 1997
- SENESI, N.; MIANO, T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, n. 4, p. 259-271, 1991.
- SENESI, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J. P. Copper (II) and Iron (III) complexation by soil humic acids: an IR and ESR study. **The Science Total Environmental**, v. 55, p. 351, 1986.
- SHERAMETI, I.; VARMA, A. (eds). **Soil heavy metals**. Soil Biology. Ed. Springer. 2010. 492p.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, v.140, p.11-22, 1985.
- SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, p. 374-470, 2007
- SILVEIRA, M. L. A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólido**. Piracicaba, 2002. 166f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v.64, p. 1929-1938, 2006.
- SIMPSON, A. J. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 40, p. S72-S80, 2002.
- SIMPSON, A. J.; KINGERY, W. L.; SWAW, D. R.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E.; DVORTSAK, P. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. **Naturwissenschaften**, v. 89, p. 84-88, 2002.

- SINGH, S.; SINHA, S. Scanning electron microscopic studies and growth response of the plants of *Helianthus annuus* L. grown on tannery sludge amended soil. **Environment International**. v. 30, p. 389-395, 2004.
- SMITH, C.T.; CARNUS, J.M. Biosolids - planing and desing. In: The forest alternative. Principles and practice of residuals use. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE USE OF RESIDUALS AS SOIL AMENDMENTS IN FOREST ECOSYSTEMS, 1997, Seattle. **Proceedings...** Seattle: University of Washington, 1997. p.45-52.
- SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. Second Edition. Newark: Academic Press, 2003. 367p.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University, 1989. 277 p.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. John Wiley & Sons, New York. 1994
- STIGLIANI, W.M. (ed); DOELMAN, P.; SALOMONS, W.; SCHULIN, R.; SMIDT, G.R.B.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. **Chemical Time Bombs: Definition, Concepts and Examples**. International Institute for Applied Systems Analysis. Vienna, Austria. 1991. 22p.
- STIGLIANI, W.M.; SHAW, R. Energy use and acid deposition: The view from Europe. **Annual Review of Energy**, v. 15, p. 201-216. 1990
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: D.L. SPARKSet al. (Eds). **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods**. Soil Science Society America. Book Series: 5. Madison: Soil Science Society America, p. 1018-1020. 1996.
- TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas à metais pesados no ambiente: exemplos no recôncavo baiano. **Química Nova**, v. 5, p. 147-153, 1992.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v.51, p.844-851, 1979.
- TSUTYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgoto. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000. cap.4, p. 69-106.
- URE, A.M.; QUEVAUVILLER, V.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in solids and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 51. p. 135-151. 1993.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency - **Standards for the use and disposal of sewage sludge**, EUA, 1993. (Code of Federal Regulations 40 CFR Part 503).
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Code of Federal Regulations 40 CFR Part 403 and 503: Standards for use or disposal of sewage sludge**. Washington, 1997. 25p.

VALADARES, J.M.A.S. Zinco em solos do Estado de São Paulo. I. Zinco total. **Bragantia**, v. 34, p. 133-139, 1975.

WIELGOMAS, B.; CZARNOWSKI, W.; JANSEN, E. H. J. M. Persistent organochlorine contaminants in hair samples of Northern Poland population, 1968–2009. **Chemosphere**, v. 89, p. 975–981. 2012.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T. M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v. 79, p. 117-161, 1997.



## **CAPÍTULO II – Metais pesados no solo em função de cargas acumuladas de lodo de esgoto**



## RESUMO

### **Metais pesados no solo em função de cargas acumuladas de lodo de esgoto**

O lodo de esgoto é o resíduo gerado após o tratamento do esgoto, este resíduo contém matéria orgânica, macro e micronutrientes para as plantas, e seu uso no ambiente agrícola pode melhorar a fertilidade do solo. Alguns cuidados devem ser observados para o uso do lodo de esgoto na agricultura, tais como os teores de metais pesados. Objetivou-se com o presente estudo avaliar o comportamento e distribuição dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em Latossolo onde há oito anos foi interrompido aplicações consecutivas de doses de lodo de esgoto. O experimento está localizado em Jaguariúna-SP, com solo classificado como Latossolo Vermelho distroférico, onde foram realizadas 6 aplicações sucessivas de lodo de esgoto proveniente da ETE Barueri e cessou as aplicações há oito anos. Utilizaram-se seis tratamentos: controle (0R), adubação mineral (NPK), dose de lodo recomendada (1R) e seus múltiplos 2R, 4R e 8R, em blocos ao acaso, com três repetições. As amostras de solo foram coletadas nas camadas 0-5, 5-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm. As amostras foram submetidas à extração sequencial do solo, obtendo-se assim os teores dos metais pesados associados a cinco frações do solo: trocável, matéria orgânica, óxido de Fe amorfos, óxidos de Fe cristalino e residual. Também foi realizado extração DTPA e semi-total para os metais pesados. Apesar dos teores semi-totais dos metais no solo terem sofrido influência das doses de lodo de esgoto até a profundidade de 40 cm, esses teores não ultrapassaram os valores de intervenção agrícola estabelecidos pela legislação brasileira. Na dose recomendada de aplicação de lodo de esgoto, o metal Zn apresentou até 30% de disponibilidade. O lodo de esgoto, de modo geral, promoveu aumento expressivo nos teores dos metais pesados na fração orgânica do solo, com exceção do Pb, que o aumento foi mais expressivo na fração óxidos de Fe amorfos.

**Palavras chave:** biossólido; DTPA, extração sequencial, Latossolo



## ABSTRACT

### **Heavy metals in the soil as affected by accumulated loads of sludge sewage**

Sewage sludge is the residual generated after sewage treatment, the residue containing organic matter, macro and micronutrient for plants, and its use in the agricultural environment may improve soil fertility. Some care must be complied for the use of sewage sludge in agriculture, such as the heavy metal content. Objective of the study was to evaluate behavior and distribution of metals Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Oxisol in which eight years ago was interrupted consecutive applications of sewage sludge. The experiment is located in Jaguariúna-SP, in soil Oxisol, which were made six successive applications of sewage sludge and ceased applications for eight years. It was used six treatments: control (0R), mineral fertilizer (NPK), recommended sludge dose (1R) and its multiple 2R, 4R and 8R, in a randomized block design with three replications. Soil samples were collected at 0-5; 5-10; 10-20, 20-40 and 40-60 cm soil layers. Soil samples were submitted to sequential extraction, extraction DTPA and EPA 3051. Pseudo-total (EPA 3051) contents of heavy metals were changed due to sludge sewage dose applied, with increments to a depth of 40 cm, but the levels do not exceed the limits established by Brazilian legislation. At the recommended dose of sewage sludge, Zn presented 30% availability. Sewage sludge promoted significant increase in the levels of heavy metals in the organic fraction of the soil, except for Pb, that the increase was more significant in amorphous iron oxides.

**Keywords:** Biosolids; DTPA, sequential extraction, Oxisol.



## 1. INTRODUÇÃO.

O lodo de esgoto é o resíduo gerado após o tratamento do esgoto, com a finalidade de reduzir a carga orgânica e sólidos em suspensão no esgoto, de modo a permitir o seu retorno ao ambiente sem causar impactos negativos ou mesmo reaproveitar a água tratada para outros fins (TSUTYA, 2000). O lodo de esgoto contém matéria orgânica, macro e micronutrientes para as plantas, podendo melhorar a fertilidade do solo, contribuindo na produção agrícola (BETTIOL & CAMARGO, 2006).

Alguns cuidados, no entanto, devem ser observados para o uso do lodo de esgoto na agricultura, tais como os teores de metais e presença de patógenos nos resíduos (BETTIOL & CAMARGO, 2006). Por isso em diversos países foram elaboradas normas regulamentadoras para o uso desse resíduo no ambiente agrícola e essas normas estabelecem, dentre outros aspectos, os teores máximos permitidos de metais pesados, concentrações máximas ou ausência de determinados patógenos, qual o tipo de área apta a receber o lodo de esgoto e qual a dose recomendada (CEC, 1986; USPEA, 1993; CONAMA, 2006). No Brasil, foi publicada a resolução N° 375 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2006), que regulamenta o uso agrícola do lodo de esgoto em caráter federal.

Dentre os metais pesados presentes no lodo de esgoto estão alguns nutrientes de plantas, tais como Cu, Zn, Ni, Fe e Mn (HOODA, 2010). Contudo, também estão presentes metais não nutrientes, tais como Cd, Pb e Cr, que podem, em determinadas concentrações, causar impactos negativos ao ambiente (FRANCO, 2009; HOODA, 2010).

O lodo de esgoto proveniente do tratamento de esgotos predominantemente de origem domiciliar tende a apresentar baixos teores de metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (HOODA, 2010). Entretanto, quando maior a contribuição de efluentes industriais no total de esgoto urbano coletado e tratado, maior serão os teores de metais pesados no lodo de esgoto gerado (BETTIOL & CAMARGO, 2006). Os metais pesados com maiores possibilidades de causarem problemas de fitotoxicidades na produção agrícola em solos tratados com lodo de esgoto são Cd, Cu, Ni e Zn (DAVIS & CALTON-SMITH, 1980; MCGRATH et al., 1994).

Os solos contêm praticamente todos os metais presente na tabela periódica, entretanto as concentrações variam amplamente, sendo que algumas concentrações dos metais podem ser inferiores ao limite de detecção de determinados procedimentos analíticos (ALLOWAY, 2013). A presença desses elementos no solo pode ocorrer devido a dois fatores: litogênicos, quando esses elementos são provenientes de fontes geológicas; e antropogênicos, quando são adicionados ao solo através da atividade humana (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE,

2007; BRADY & WEIL, 2008, ALLOWAY, 2013). Geralmente, o aumento nos teores de um ou mais metais pesados no solo ocorre devido às atividades humanas, principalmente com uso de fertilizantes minerais e resíduos orgânicos inadequadamente (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007, ALLOWAY, 2013). O aumento significativo nos teores de metais pesados no solo pode causar sérios problemas ao ambiente, pois causa estresse e desarranjos fisiológicos nas plantas, afetando o vigor e o crescimento das mesmas, além de ocorrer a transferência desses elementos para cadeia alimentar (SINGH & SINHA, 2004; AZEVEDO et al., 2005; HOODA, 2010).

McBride (1995), em revisão sobre os teores de metais pesados permitidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para uso de lodo de esgoto na agricultura (USEPA, 1993), pressupôs que ao cessar as aplicações de lodo de esgoto, ocorreriam a disponibilização repentina dos metais pesados ligados a matéria orgânica, devido ao fim do aporte orgânico promovido pelas adições de lodo de esgoto e degradação de parte da matéria orgânica do solo, causando um efeito de “Bomba Relógio” (STIGLIANI et al., 1991). Entretanto, segundo estudo de McGrath e Cegarra (1992), 20 anos após cessar a aplicação de lodo de esgoto, observaram que 30% da matéria orgânica do solo ainda era decorrente do resíduo, mostrando que a degradação pode ser gradual e não repentina, o mesmo poderia ser observado para a disponibilidade dos metais pesados no solo.

Para estudos sobre os impactos ambientais dos metais nos solos, as concentrações desses elementos costumam ser apresentadas em teor total e/ou teor disponível para as plantas (HOODA, 2010; ALLOWAY, 2013). As concentrações totais incluem todas as formas do metal no solo, tais como ligados na estrutura cristalina dos minerais, adsorvido nas superfícies de argilas, óxidos e carbonatos, os ligados à matéria orgânica do solo e os ligados a complexos orgânicos e inorgânicos solúveis na solução do solo (ALLOWAY, 2013). Contudo, na busca de uma melhor compreensão da dinâmica dos metais pesados no solo, diversos estudos têm sido realizados utilizando “extração sequencial” de metais pesados em amostras de solo (SHUMAN, 1985; MA & UREN, 1998; URE et al., 1993; AHNSTROM & PARKER, 1999; SILVEIRA et al, 2006; ALCANTARA et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2010).

A extração sequencial tem como objetivo determinar a distribuição dos metais pesados em diferentes frações do solo; por exemplo, os metais ligados a matéria orgânica do solo ou metais ligados a óxidos de Fe (SILVEIRA, 2002; NOGUEIROL, 2008), presumidamente gerando diferentes graus de disponibilização no tempo. Dispondo dessas informações, obtêm-se uma melhor compreensão da dinâmica e impactos que os metais pesados podem causar ao ambiente (SILVEIRA et al, 2006; ALLOWAY, 2013). Correlacionando a forma química

extraída pelo fracionamento e a concentração do metal determinada, pode-se avaliar o potencial de remobilização (ALCANTARA et al., 2009). Por exemplo, metais pesados ligados as frações oxidável, redutível e lixiviável, representam risco sério ao ambiente, pois são sensíveis a pequenas variações dos valores de pH e do potencial de oxirredução da água (TESSIER et al., 1979, SILVEIRA et al., 2006, NOGUEIROL, 2008), enquanto isso, os metais pesados associados à fração residual não apresentam risco ao ambiente, pois não estariam disponíveis às reações de oxirredução e solubilização (TESSIER et al., 1979; ALCANTARA et al., 2009).

Diferentes métodos de extração sequencial foram propostos para amostras de solo (TESSIER et al., 1979; SHUMAN, 1985; MA & UREN, 1998; URE et al., 1993; AHNSTROM & PARKER, 1999, SILVEIRA et al., 2006), contudo, os esquemas de extração não são padronizados e várias modificações são realizadas para adaptar a metodologia às condições particulares (SILVEIRA et al., 2006). O esquema de extração sequencial desenvolvido Tessier et al. (1979) tem sido muito utilizado, com ou sem adaptações, em diversos estudos com metais pesados em solos e sedimentos. Neste procedimento, as frações do solo ou sedimento são divididos em trocável, ligados a carbonatos, óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e residual (TESSIER et al., 1979; SILVEIRA et al., 2006).

A complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar dependendo do procedimento utilizado (SILVEIRA et al., 2006). Usualmente, para estudos em amostras de solo, têm-se empregado separação das frações em: solúvel/trocável, matéria orgânica, óxidos e residual (SILVEIRA et al., 2006; NOGUEIRA et al., 2010). A fração solúvel/trocável é considerada a mais móvel e biodisponível das frações (SASTRE et al., 2001), sendo essa fração obtida com o uso de soluções salinas diluídas.

O uso da extração sequencial apresenta a possibilidade de avaliar, em longo prazo, a redistribuição dos metais pesados nas diferentes frações do solo após sua deposição, sendo assim uma vantagem em relação a determinação do teor total, pois resulta em uma melhor avaliação sobre o risco de contaminação (SILVEIRA, 2002; NOGUEIROL, 2008). Porém o método apresenta algumas desvantagens, tais como a seletividade do metal pesado pelo extrator utilizado (NOGUEIROL, 2008), a ocorrência de fenômenos de readsorção e redistribuição dos metais durante a extração (KHEBOIAN & BEAUR, 1987), a falta de uniformidade dos reagentes ou das condições experimentais, tornando-se difícil a comparação entre resultados (ARUNACHALAM et al., 1996). Dessa forma, os resultados da extração sequencial podem ser interpretados como uma avaliação semiquantitativa da partição dos contaminantes entre as fases geoquímicas ou como bom indicador qualitativo (OLIVEIRA, 2000, NOGUEIROL, 2008).

Pelo fato de haver poucos estudos sobre o comportamento de metais pesados em áreas agrícolas após cessarem aplicações de lodo de esgoto, objetivou-se com o presente estudo avaliar o comportamento e distribuição dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em Latossolo onde há oito anos foi interrompido aplicações consecutivas de doses de lodo de esgoto.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS.

### 2.1. Descrição da área experimental

A área utilizada nesse estudo está localizada no município de Jaguariúna-SP, no Campo Experimental II da Embrapa Meio Ambiente, nas coordenadas 22°43'06" S e 47°01'09" O e altitude de 570 m. O solo foi descrito como Latossolo Vermelho distroférico de textura argilosa (EMBRAPA, 2006) apresentando, antes do início das aplicações, as seguintes características na camada de 0 a 20 cm: pH em água = 5,8; MO = 25,5 g kg<sup>-1</sup>; P = 3,5 mg dm<sup>-3</sup>; K = 1,51 mmolc dm<sup>-3</sup>; Ca = 27,5 mmolc dm<sup>-3</sup>; Mg = 8,5 mmolc dm<sup>-3</sup>; Al = 1 mmolc dm<sup>-3</sup>; CTC = 73,5 mmolc dm<sup>-3</sup>; V% = 50,8 e argila = 450 g kg<sup>-1</sup> (BETTIOL & GHINI, 2011).

O experimento foi instalado em 1999 e anualmente até 2003 recebeu aplicações de doses de lodo de esgoto proveniente da estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, SP; em que o esgoto tratado possui contribuições domiciliares e industriais. Os tratamentos instalados foram: testemunha absoluta (0R); fertilização mineral (NPK) recomendada para a cultura do milho (RAIJ et al., 1997); dose de lodo de esgoto para fornecer a mesma quantidade de N da fertilização mineral (1R); e duas (2R), quatro (4R) e oito (8R) vezes a dose de lodo de esgoto recomendada. A recomendação da dose de lodo foi baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerou-se 30% como taxa de mineralização do N presente no material. Nos tratamentos com lodo de esgoto foi realizada adubação complementar com potássio via KCl, de forma a igualar o aporte desse nutriente via tratamento com fertilização mineral NPK.

Conforme mencionado, o lodo de esgoto foi aplicado entre os anos de 1999 e 2003 (Tabelas 1 e 2), sendo a distribuição realizada em área total, na superfície do solo, com o material úmido, posteriormente houve incorporação na camada 0 a 20 cm com enxada rotativa. Sempre foi utilizada a cultura do milho como planta teste.

Em 1999 foram realizadas duas aplicações de lodo de esgoto, em abril e em novembro, respectivamente para o fornecimento de N para o milho na safrinha e na safra de verão. Nos demais anos a aplicação do lodo ocorreu entre outubro e novembro. Dessa forma, ao todo foram seis aplicações entre os anos de 1999 e 2003. Após esse período não se fez nova aplicação do

resíduo; contudo, houve continuidade no experimento com o cultivo anual de milho no verão e avaliações de solo e planta até o momento da coleta das amostras de solo.

**Tabela 1.** Teor de metais pesados presente no lodo de esgoto da ETE Barueri utilizado nas seis aplicações, entre 1999 e 2003.

Metais <sup>1</sup>	Unidade <sup>2</sup>	Aplicações						Concentração máxima permitida no lodo de esgoto <sup>4</sup>
		1999 <sup>3</sup>	1999	2000	2001	2002	2003	
<b>Cd</b>	mg kg <sup>-1</sup>	12,8	9,5	9,4	16,2	14,0	14,1	39
<b>Pb</b>	mg kg <sup>-1</sup>	364,4	233,0	348,9	137,9	148,7	127	300
<b>Cr</b>	mg kg <sup>-1</sup>	824	1071	1297	609	640	700	1000
<b>Cu</b>	mg kg <sup>-1</sup>	1058	1046	953	683	868	805	1500
<b>Ni</b>	mg kg <sup>-1</sup>	518	483	606	331	270	253	420
<b>Zn</b>	mg kg <sup>-1</sup>	2821	3335	3372	2328	3330	2888	2800

(<sup>1</sup>) Determinado de acordo com EPA 3051 (USEPA, 2007), no IAC (Campinas, São Paulo).

(<sup>2</sup>) Valores apresentados em base de matéria seca.

(<sup>3</sup>) Cultivo em safrinha, sem irrigação

(<sup>4</sup>) CONAMA, 2006 - **Resolução no. 375 de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. (redigida posteriormente à instalação do experimento)

Tabela adaptada de Bettiol & Camargo (2006) e de Bettiol & Ghini (2011).

**Tabela 2.** Quantidades de lodo de esgoto aplicados nos seis cultivos de milho

Tratamentos <sup>1</sup>	Aplicações						Acumulado
	1999 <sup>2</sup>	1999	2000	2001	2002	2003	
	----- Lodo de esgoto (kg ha <sup>-1</sup> – base seca) -----						
<b>1R</b>	8095	3995	5315	5296	3200	3880	29781
<b>2R</b>	16190	7991	10631	10591	6500	7770	59673
<b>4R</b>	32381	15981	21262	21162	12900	15530	119216
<b>8R</b>	64762	31962	42524	42363	258000	31060	470671

(<sup>1</sup>) Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho

(<sup>2</sup>) Cultivo em safrinha, sem irrigação.

Tabela adaptada de Bettiol & Ghini (2011).

O lodo de esgoto utilizado foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri-SP, operada pela Companhia de Saneamento Básico de São Paulo (SABESP), que trata os esgotos de parte da grande São Paulo, constituídos de mistura de esgotos domiciliares e industriais, por isso este resíduo apresente teores relativamente mais elevados de alguns metais (Tabela 1).

Na Tabela 3 são mostrados os valores acumulados de metais em função das sucessivas aplicações de lodo de esgoto ao solo da área experimental, considerando-se as doses aplicadas e os valores de carga acumulada de metais pela aplicação de lodo de esgoto estabelecidas na resolução n° 375 (CONAMA, 2006). Percebe-se que na dose 8R os valores acumulados para Pb, Cr, Cu, Ni e Zn ultrapassaram os limites definidos pela resolução n° 375 (CONAMA, 2006); resolução redigida posteriormente à instalação do experimento. Nota-se que os valores são de

carga acumulada aplicada, sem considerar a saída do metal no ambiente, por meio da colheita das plantas, lixiviação e erosão, e sendo o tratamento 8R foi aplicado por seis vezes, temos 48 aplicações teóricas.

**Tabela 3.** Total de metais acumulado nas seis aplicações de lodo de esgoto, valores em quilogramas por hectare.

Metais	Tratamentos <sup>(1)</sup>				Carga acumulada permitida de metais pela aplicação do lodo de esgoto <sup>(2)</sup>
	1R	2R	4R	8R	
	----- kg ha <sup>-1</sup> -----				
<b>Cd</b>	0,38	0,75	1,51	3,01	4
<b>Pb</b>	7,43	14,87	29,74	59,47	41
<b>Cr</b>	25,83	51,66	103,33	206,65	154
<b>Cu</b>	27,33	54,65	109,31	218,61	137
<b>Ni</b>	12,94	25,88	51,77	103,54	74
<b>Zn</b>	88,27	176,54	353,09	706,18	445

<sup>(1)</sup> Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho

<sup>(2)</sup> CONAMA, 2006 - **Resolução no. 375 de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências

## 2.2. Amostragem de solo e determinações analíticas.

Para a condução deste estudo foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm, em todas as parcelas do experimento, em novembro de 2011, sendo assim, após oito anos da última aplicação de lodo de esgoto. Foram coletados 15 pontos por parcelas. As amostras simples foram homogeneizadas, secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e armazenadas.

O pH das amostras de solo foi determinado com CaCl<sub>2</sub> segundo a metodologia proposta por Rajj et al. (2001) (Tabela 04).

**Tabela 4.** Valores médios e desvio padrão de pH da amostras de solo coletadas na área experimental que recebeu seis aplicações de lodo de esgoto e após oito anos da última aplicação.

Profundidade (cm)	pH <sup>(1)</sup> CaCl <sub>2</sub>
0--5	4,63 ±0,09
5--10	4,71 ±0,16
10--20	4,61 ±0,06
20--40	4,57 ±0,10
40--60	4,36 ±0,09

(1) Não houve diferença entre os valores de pH dos tratamentos pelo teste de Tukey 5%.

Nas amostras de solo foram determinados os teores semi-totais e disponíveis dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, extraídos por meio dos métodos EPA 3051 (USEPA, 2007) e DTPA em pH 7,1 (RAIJ et al., 2001), respectivamente. As determinações dos metais nos extratos foram realizadas no espectrômetro ICP-OES, no Instituto Agrônômico (IAC).

Com base nos resultados obtidos dos teores semi-totais e disponíveis foi calculado a porcentagem dos elementos disponíveis em relação aos teores semi-totais. Esse cálculo foi feito baseado na equação:

$$\% \text{ Metal Disponível} = \frac{\text{teor DTPA}}{\text{teor EPA 3051}} * 100$$

Para melhor compreensão sobre a distribuição de metais pesados no solo realizou-se procedimento de extração sequencial para determinar os teores dos metais ligados a fração trocável (F1), matéria orgânica do solo (F2), óxidos de Fe amorfos (F3), óxidos de Fe cristalinos (F4) e residual (F5).

Para o procedimento de extração sequencial foi pesado 1g de amostra do solo em tubos de centrífuga de 50 mL (tipo Falcon). Após cada extração, foram adicionados 25 mL de água deionizada, agitados e centrifugados, o sobrenadante era descartado.

**Fração trocável (F1):** adicionaram-se 20 mL de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Agitou-se por duas horas (aprox. 140 rpm) com os tubos deitados; em seguida centrifugou-se a 4000 G por 10 minutos. Após centrifugação o sobrenadante foi filtrado e armazenado em geladeira até a análise (SILVEIRA et al., 2006).

**Fração matéria orgânica (F2):** adicionaram-se 10 ml de uma solução peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ , deixando em repouso por uma hora a temperatura ambiente. Após isso, as amostras foram colocadas em banho-maria a  $85^\circ\text{C}$  por uma hora. Em seguida reduziu-se o volume entre 1 e 2 mL. Adicionaram-se 40 mL de acetato de amônio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e agitou-se por 16h; em seguida centrifugou-se a 4000 G por 10 minutos. Após centrifugação o sobrenadante foi filtrado e armazenado em geladeira até a análise (DAVIDSON et al. 1994).

**Fração óxidos de Fe amorfo (F3):** adicionaram-se 30 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ )  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  + ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3,0, aquecendo em banho-maria a  $50^\circ \text{C}$  durante 30 min, ocasionalmente agitadas; em seguida centrifugou-se a 4000 G por 10 minutos. Após centrifugação o sobrenadante foi filtrado e armazenado em geladeira até a análise (CHAO & ZHOU, 1983).

**Fração de óxidos de Fe e Al cristalinos (F4):** adicionaram-se 30 mL de oxalato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] 0,2 mol L<sup>-1</sup> + ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 0,2 mol L<sup>-1</sup> + ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) 0,01 mol L<sup>-1</sup> pH 3,0, aquecendo as amostras por 30 min a 100° C em banho-maria, sendo ocasionalmente agitadas; em seguida centrifugou-se a 4000 G por 10 minutos. Após centrifugação o sobrenadante foi filtrado e armazenado em geladeira até a análise (SHUMAN, 1985).

**Fração residual (F5):** o precipitado da fração oxido de Fe cristalino contido nos tubos de centrífugas foram levados a estufa a 40° C para secagem. Após seco, o resíduo foi pesado e triturado em almofariz e, posteriormente, empregou-se a metodologia EPA 3051 (USEPA, 2007) para a determinação dos metais nesta fração.

As determinações dos metais, nos extratos de todas as frações, foram realizadas no espectrômetro ICP-OES, no Instituto Agrônômico (IAC).

**Tabela 5.** Limites de detecção e quantificação do IPC-OES para os metais analisados

Metal	Limite de Detecção	Limite de Quantificação
	----- mg L <sup>-1</sup> -----	
Cd	0,0011	0,0038
Cr	0,0008	0,0027
Cu	0,0018	0,0059
Ni	0,0071	0,0237
Pb	0,0089	0,0298
Zn	0,0100	0,0334

### 2.3. Estatística

Os resultados obtidos em relação aos teores semi-totais e disponíveis de metais pesados do solo foram submetidos a análise de variância considerando-se o delineamento em blocos ao acaso e nos casos em que o teste F foi significativo ( $p < 0,05$ ) aplicou-se análise de regressão para as doses de lodo de esgoto. Para comparação dos tratamentos com lodo de esgoto com o tratamento NPK (fertilização mineral), os resultados foram submetidos ao teste de Dunnett, com nível de significância de 5%.

Os resultados obtidos de teores e percentual de metais pesados nas diferentes frações da extração sequencial do solo foram submetidos a análise de variância e de regressão para as doses de lodo de esgoto de forma análoga à descrita anteriormente. Para comparação entre o percentual dos metais entre as frações, os resultados foram submetidos à análise de variância segundo esquema fatorial 6x5 (6 tratamentos x 5 frações). Nos casos em que o teste F foi

significativo a 5% de probabilidade, aplicou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade para comparação de médias.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Teores de metais pesados no solo tratado com lodo de esgoto

Após oito anos da última aplicação de lodo de esgoto, os teores semi-totais dos metais analisados ficaram abaixo dos valores de intervenção agrícola estabelecidos, tanto pela CETESB (2014) quanto pelo CONAMA (2009), em todas as doses de lodo de esgoto (Tabela 6). Ressalta-se que a CETESB (2014) e CONAMA (2009) definiram os limites de metais para amostras de solo coletadas na camada de 0 a 20 cm, enquanto o presente estudo essa camada foi fracionada em 0-5, 5-10 e 10-20 cm, o que justifica a exibição de valor máximo dos teores de metais encontrados nessas 3 camadas (Tabela 6).

Na dose recomendada de lodo de esgoto (1R), após seis aplicações de lodo de esgoto e depois de oito anos sem aplicar, nenhum dos metais analisados apresentou teores acima dos valores de prevenção estabelecidos pelos órgãos ambientais. Na maior dose de lodo de esgoto (8R), os teores dos metais analisados não atingiram os valores de intervenção, contudo os teores de Cd, Cu, Cr e Zn ficaram iguais ou acima dos valores de prevenção.

**Tabela 6.** Valores de referência, prevenção e intervenção de Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn estabelecidos pela CETESB (2014) e pelo CONAMA (2009) e teores máximos obtidos nos tratamentos NPK, 1R e 8R.

Metal	Valor de referência <sup>(1)</sup>	Valor de prevenção		Valor de Intervenção		Valor máximo obtido nos tratamentos <sup>(4)</sup>		
		SP <sup>(2)</sup>	BR <sup>(3)</sup>	SP <sup>(2)</sup>	BR <sup>(3)</sup>	NPK <sup>(5)</sup>	1R <sup>(5)</sup>	8R <sup>(5)</sup>
----- mg kg <sup>-1</sup> -----								
Cd	< 0,5	1,3	1,3	3,6	3	0,9	0,9	1,3
Cr	40	75	75	150	150	52	54	93
Cu	35	60	60	760	200	18	26	79
Ni	13	30	30	190	70	8	10	27
Pb	17	72	72	150	180	10	10	19
Zn	60	86	300	1900	450	24	42	153

<sup>(1)</sup> Valores de referência de qualidade do solo no Estado de São Paulo (CETESB, 2014)

<sup>(2)</sup> Valores de orientadores para solo agrícola segundo Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014)

<sup>(3)</sup> Valores de orientadores para solo agrícola segundo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2009)

<sup>(4)</sup> Valores apresentados correspondem ao teor máximo encontrado em uma das três camadas amostradas, 0-5, 5-10 e 10-20 cm.

<sup>(5)</sup> NPK = fertilização mineral para cultura do milho de acordo com Raij et al. (1997); 1R e 8R = dose 1x e 8x da recomendada de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto (CETESB, 1999).

Observando-se os valores de carga acumulada (Tabela 3) e teor máximo obtido (Tabela 6), percebe-se uma relação obtida entre esses parâmetros para Cr, Cu e Zn, pois, no tratamento 8R a carga acumulada desses metais via lodo de esgoto ultrapassaram os limites permitidos (CONAMA, 2006) e, após oito anos da última aplicação, os teores desses metais estão acima do valor de prevenção (CETESB, 2014), mostrando que os valores estabelecidos pelo CONAMA (2006) para carga acumulada de Cr, Cu e Zn estão, de certa forma, coerentes. Contudo, para os metais Ni e Pb, que sua carga acumulada no tratamento 8R também ultrapassou os limites estabelecido, os teores desses metais nas amostras desse tratamento não ultrapassaram o valor de prevenção, mostrando que os valores estabelecidos pelo CONAMA (2006) para Ni e Pb podem passar por uma revisão.

Alguns valores de Cd disponível (DTPA) ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento ICP-OES e a detecção do Cd foi obtida somente nos tratamentos com maiores doses de lodo (4R e 8R) considerando-se as camadas até 40 cm de profundidade (Tabela 7). Em contrapartida, exceto na camada mais profunda avaliada, foram verificados aumentos lineares nos teores de Cd semi-total (EPA 3051) com o incremento da dose de lodo de esgoto aplicada por seis vezes na área experimental (Tabela 7).

**Tabela 7.** Teores de cádmio disponíveis (DTPA), semi-totais (EPA 3051) e porcentagem de teores disponíveis para as plantas em função de doses de lodo de esgoto aplicadas e considerando-se cinco camadas de amostragem do solo.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
	<i>DTPA (mg kg<sup>-1</sup>)</i>							
0-5	nd	nd	nd	nd	0,03	0,12	ns	ns
5-10	nd	nd	nd	nd	0,06	0,21	ns	ns
10-20	nd	nd	nd	nd	0,07	0,26	ns	ns
20-40	nd	nd	nd	nd	0,003	0,087	ns	ns
40-60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns
	<i>EPA 3051 (mg kg<sup>-1</sup>)</i>							
0-5	0,67	0,610 <sup>ns</sup>	0,660 <sup>ns</sup>	0,773 <sup>ns</sup>	0,833*	1,137*	y = 0,608 + 0,065x	0,9842
5-10	0,73	0,607 <sup>ns</sup>	0,693 <sup>ns</sup>	0,863 <sup>ns</sup>	0,927 <sup>ns</sup>	1,103 <sup>ns</sup>	y = 0,661 + 0,059x	0,9183
10-20	0,62	0,633 <sup>ns</sup>	0,767*	0,830*	0,880*	1,247*	y = 0,658 + 0,071x	0,9658
20-40	0,72	0,677 <sup>ns</sup>	0,757 <sup>ns</sup>	0,810 <sup>ns</sup>	0,883 <sup>ns</sup>	1,087*	y = 0,695 + 0,049x	0,9913
40-60	0,85	0,760 <sup>ns</sup>	0,857 <sup>ns</sup>	0,827 <sup>ns</sup>	0,840 <sup>ns</sup>	0,790 <sup>ns</sup>	ns	ns
	<i>% Disponível</i>							
0-5	nd	nd	nd	nd	4,0	10,8	ns	ns
5-10	nd	nd	nd	nd	6,4	24,6	ns	ns
10-20	nd	nd	nd	nd	8,3	20,6	ns	ns
20-40	nd	nd	nd	nd	0,3	7,9	ns	ns
40-60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Somente foi possível quantificar o Cr disponível (DTPA) nas doses 4R, camada 10-20 cm, e 8R, até 40 cm de profundidade (Tabela 8). Nas demais doses, independentemente da camada e para todas as doses considerando-se exclusivamente a camada 40-60 cm, os valores disponíveis estiveram abaixo do limite de detecção. Nos teores semi-totais de Cr (EPA 3051), somente na camada 40-60 cm não foi observado aumento linear com a dose de lodo aplicada (Tabela 8).

**Tabela 8.** Teores de cromo disponíveis (DTPA), semi-totais (EPA 3051) e porcentagem de teores disponíveis para as plantas em função de doses de lodo de esgoto aplicadas e considerando-se cinco camadas de amostragem do solo.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>	
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R			
	<i>DTPA (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
0-5	nd	nd	nd	nd	nd	0,020	ns	ns	
5-10	nd	nd	nd	nd	nd	0,087	ns	ns	
10-20	nd	nd	nd	nd	0,013	0,053	ns	ns	
20-40	nd	nd	nd	nd	nd	0,003	ns	ns	
40-60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns	
	<i>EPA 3051 (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
0-5	52,16	48,41 <sup>ns</sup>	51,21 <sup>ns</sup>	58,78 <sup>ns</sup>	69,84*	82,31*	y = 48,987 + 4,374x	0,9744	
5-10	47,60	44,73 <sup>ns</sup>	51,57 <sup>ns</sup>	56,33 <sup>ns</sup>	69,88 <sup>ns</sup>	88,58 <sup>ns</sup>	y = 45,785 + 5,478x	0,9940	
10-20	47,15	45,22 <sup>ns</sup>	54,27 <sup>ns</sup>	60,67 <sup>ns</sup>	67,66*	92,93*	y = 47,089 + 5,687x	0,9882	
20-40	50,35	52,01 <sup>ns</sup>	52,26 <sup>ns</sup>	57,79 <sup>ns</sup>	70,05*	78,85*	y = 51,245 + 3,649x	0,9496	
40-60	49,34	50,96 <sup>ns</sup>	53,75 <sup>ns</sup>	53,48 <sup>ns</sup>	56,36 <sup>ns</sup>	54,39 <sup>ns</sup>	ns	ns	
	<i>% Disponível</i>								
0-5	nd	nd	nd	nd	nd	0,023	ns	ns	
5-10	nd	nd	nd	nd	nd	0,133	ns	ns	
10-20	nd	nd	nd	nd	0,020	0,057	ns	ns	
20-40	nd	nd	nd	nd	nd	0,004	ns	ns	
40-60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns	

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Os teores disponíveis (DTPA) e semi-totais (EPA 3051) de Cu aumentaram com as doses de lodo de esgoto aplicadas, independentemente da profundidade amostrada (Tabela 9). Para o cálculo da porcentagem de Cu disponível, os valores variaram com as doses de lodo, ajustando-se ao modelo quadrático nas camadas 0-5, 10-20 e 20-40 cm e ao modelo linear nas demais camadas até 60 cm de profundidade, nos tratamentos que receberam lodo de esgoto os valores variaram de 9,72 a 37,51% de Cu disponível no solo (Tabela 9).

Coscione et al. (2014) em estudo em Latossolo fertilizado com lodo de esgoto por sete anos consecutivos e após 22 meses da última aplicação observaram incrementos nos teores de Cu e Zn extraídos por DTPA, comparativamente com os valores encontrados na tratamento com

fertilização mineral (NPK). Os autores também observaram que os teores desses nutrientes no solo tratado com lodo de esgoto se mantiveram acima dos valores do tratamento com fertilização mineral em amostras de solo coletadas 46 meses após a última aplicação de lodo de esgoto.

**Tabela 9.** Teores de cobre disponíveis (DTPA), semi-totais (EPA 3051) e porcentagem de teores disponíveis para as plantas em função de doses de lodo de esgoto aplicadas e considerando-se cinco camadas de amostragem do solo.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
	<i>DTPA (mg kg<sup>-1</sup>)</i>							
0-5	0,75	0,73 <sup>ns</sup>	2,29*	3,50*	7,13*	13,89*	y = 0,535 + 1,679x	0,9984
5-10	1,24	1,20 <sup>ns</sup>	3,92 <sup>ns</sup>	5,89 <sup>ns</sup>	12,07*	24,21*	y = 0,773 + 2,895x	0,9974
10-20	1,48	1,52 <sup>ns</sup>	4,85 <sup>ns</sup>	7,20*	14,72*	29,12*	y = 1,067 + 3,471x	0,9977
20-40	1,48	1,43 <sup>ns</sup>	3,25*	4,56*	9,01*	17,36*	y = 1,088 + 2,011x	0,9970
40-60	1,29	1,26 <sup>ns</sup>	2,17 <sup>ns</sup>	2,52 <sup>ns</sup>	3,51*	5,65*	y = 1,439 + 0,528x	0,9932
	<i>EPA 3051 (mg kg<sup>-1</sup>)</i>							
0-5	15,3	12,9 <sup>ns</sup>	23,5*	31,3*	47,1*	74,4*	y = 15,220 + 7,548x	0,9951
5-10	18,3	13,3 <sup>ns</sup>	24,4 <sup>ns</sup>	29,1 <sup>ns</sup>	47,4*	74,8*	y = 15,058 + 7,586x	0,9949
10-20	14,9	13,5 <sup>ns</sup>	23,7 <sup>ns</sup>	29,8*	46,8*	77,9*	y = 14,420 + 7,966x	0,9987
20-40	15,0	13,9 <sup>ns</sup>	19,8*	23,6*	34,6*	54,7*	y = 14,093 + 5,079x	0,9992
40-60	15,3	15,4 <sup>ns</sup>	17,7 <sup>ns</sup>	17,5 <sup>ns</sup>	20,7 <sup>ns</sup>	24,5*	y = 15,848 + 1,098x	0,9743
	<i>% Disponível</i>							
0-5	4,9	5,3 <sup>ns</sup>	9,7*	11,2*	15,2*	18,8*	y = 5,833 + 3,175x - 0,196x <sup>2</sup>	0,9887
5-10	7,4	8,8 <sup>ns</sup>	15,6 <sup>ns</sup>	18,3 <sup>ns</sup>	24,7*	30,1*	y = 12,035 + 2,487x	0,9125
10-20	9,9	11,4 <sup>ns</sup>	20,5*	24,1*	31,4*	37,5*	y = 12,496 + 6,724x - 0,452x <sup>2</sup>	0,9879
20-40	9,9	10,3 <sup>ns</sup>	16,5*	19,3*	25,9*	31,8*	y = 10,778 + 5,047x - 0,304x <sup>2</sup>	0,9952
40-60	8,5	7,2 <sup>ns</sup>	12,3 <sup>ns</sup>	14,6 <sup>ns</sup>	17,2*	23,2*	y = 9,475 + 1,807x	0,9324

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Foi observado aumento linear de Ni disponível (DTPA) nas camadas até 40 cm de profundidade (Tabela 10). Os teores de níquel na extração semi-total variaram com as doses de lodo, ajustando-se ao modelo quadrático nas camadas 0-5 e 5-10 e ao modelo linear nas camadas 10-20 e 20-40 cm (Tabela 10). Para o cálculo da porcentagem de Ni disponível, os valores variaram com as doses de lodo, ajustando-se ao modelo quadrático somente na camada 0-5 e ao modelo linear nas demais camadas até 40 cm de profundidade. As porcentagens de Ni disponível, nos tratamentos que receberam aplicações de lodo de esgoto, variaram de 1,7 a 25,0% (Tabela 10).

**Tabela 10.** Teores de níquel disponíveis (DTPA), semi-totais (EPA 3051) e porcentagem de teores disponíveis para as plantas em função de doses de lodo de esgoto aplicadas e considerando-se cinco camadas de amostragem do solo.

Prof cm	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>DTPA (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
0-5	0,02	0,02 <sup>ns</sup>	0,37*	0,66*	1,45*	3,18*	y = -0,055 + 0,397x	0,9967
5-10	0,03	0,02 <sup>ns</sup>	0,76 <sup>ns</sup>	1,48 <sup>ns</sup>	2,62*	6,59*	y = -0,146 + 0,813x	0,9880
10-20	0,04	0,02 <sup>ns</sup>	0,82 <sup>ns</sup>	1,44 <sup>ns</sup>	3,33*	6,76*	y = -0,072 + 0,850x	0,9984
20-40	0,03	0,03 <sup>ns</sup>	0,44 <sup>ns</sup>	0,83*	2,12*	4,56*	y = -0,139 + 0,578x	0,9947
40-60	0,01	0,02 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	0,28 <sup>ns</sup>	0,59*	1,48*	ns	ns
<i>EPA 3051 (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
0-5	6,37	5,45 <sup>ns</sup>	9,09 <sup>ns</sup>	12,02*	17,61*	23,65*	y = 5,436 + 3,755x - 0,184x <sup>2</sup>	0,9997
5-10	7,43	6,11 <sup>ns</sup>	10,42 <sup>ns</sup>	12,96*	19,33*	26,71*	y = 6,235 + 3,919x - 0,167x <sup>2</sup>	0,9984
10-20	6,65	5,88 <sup>ns</sup>	10,29 <sup>ns</sup>	12,32*	17,94*	27,07*	y = 6,990 + 2,569x	0,9907
20-40	7,59	7,11 <sup>ns</sup>	9,64 <sup>ns</sup>	10,50*	15,16*	21,89*	y = 7,348 + 1,838x	0,9944
40-60	7,35	6,92 <sup>ns</sup>	8,30 <sup>ns</sup>	8,65 <sup>ns</sup>	9,07*	11,75*	y = 7,303 + 0,545x	0,9522
<i>% Disponível</i>								
0-5	0,3	0,3 <sup>ns</sup>	4,1*	5,5*	8,3*	13,5*	y = 0,963 + 2,366x - 0,102x <sup>2</sup>	0,9845
5-10	0,4	0,3 <sup>ns</sup>	7,4 <sup>ns</sup>	11,5 <sup>ns</sup>	14,5 <sup>ns</sup>	24,7 <sup>ns</sup>	y = 3,364 + 2,766x	0,9429
10-20	0,6	0,4 <sup>ns</sup>	8,0 <sup>ns</sup>	11,7*	18,6*	25,0*	y = 4,159 + 2,859x	0,9123
20-40	0,4	0,4 <sup>ns</sup>	4,6*	7,9*	13,9*	20,8*	y = 2,034 + 2,494x	0,9676
40-60	0,2	0,3 <sup>ns</sup>	1,7 <sup>ns</sup>	3,3 <sup>ns</sup>	6,5*	12,5*	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Tanto os teores de Pb extraídos com DTPA, como os teores semi-totais foram alterados em função da aplicação das doses de lodo de esgoto até a profundidade de 40 cm (Tabela 11). Nas camadas 0-5 e 10-20 o melhor ajuste para o Pb disponível foi o quadrático, enquanto para as demais camadas o efeito foi de aumento linear, o que também foi verificado para os teores semi-totais até a profundidade de 40 cm. Para o cálculo da porcentagem de Pb disponível, os valores variaram com as doses de lodo, ajustando-se somente ao modelo quadrático nas camadas 0-5 e 10-20 cm, nos tratamentos que receberam lodo de esgoto os valores variaram de 10,68 a 26,83% (Tabela 11).

**Tabela 11.** Teores de chumbo disponíveis (DTPA), semi-totais (EPA 3051) e porcentagem de teores disponíveis para as plantas em função de doses de lodo de esgoto aplicadas e considerando-se cinco camadas de amostragem do solo.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>DTPA (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
0-5	0,76	0,73 <sup>ns</sup>	0,98*	1,15*	1,44*	1,77*	y = 0,746 + 0,223x - 0,012x <sup>2</sup>	0,9986
5-10	1,26	1,24 <sup>ns</sup>	1,64 <sup>ns</sup>	1,99 <sup>ns</sup>	2,44 <sup>ns</sup>	3,07*	y = 1,415 + 0,220x	0,9590
10-20	1,52	1,50 <sup>ns</sup>	2,06*	2,46*	2,97*	3,67*	y = 1,555 + 0,477x - 0,027x <sup>2</sup>	0,9952
20-40	1,70	1,52 <sup>ns</sup>	1,74 <sup>ns</sup>	2,06 <sup>ns</sup>	2,44*	3,31*	y = 1,548 + 0,222x	0,9970
40-60	1,25	1,24 <sup>ns</sup>	1,56 <sup>ns</sup>	1,67 <sup>ns</sup>	1,78 <sup>ns</sup>	2,53*	ns	ns
<i>EPA 3051 (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
0-5	8,58	7,82 <sup>ns</sup>	9,23 <sup>ns</sup>	11,75*	12,65*	17,12*	y = 8,369 + 1,115x	0,9661
5-10	8,46	7,74 <sup>ns</sup>	9,05 <sup>ns</sup>	10,44 <sup>ns</sup>	13,41*	18,73*	y = 7,728 + 1,382x	0,9996
10-20	8,97	10,24 <sup>ns</sup>	9,72 <sup>ns</sup>	11,07 <sup>ns</sup>	13,71*	19,02*	y = 9,183 + 1,190x	0,9668
20-40	9,56	9,37 <sup>ns</sup>	9,61 <sup>ns</sup>	11,42 <sup>ns</sup>	13,97*	16,79*	y = 9,294 + 0,979x	0,9705
40-60	10,36	9,59 <sup>ns</sup>	10,03 <sup>ns</sup>	11,00 <sup>ns</sup>	9,93 <sup>ns</sup>	11,12 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>% Disponível</i>								
0-5	8,9	9,1 <sup>ns</sup>	10,7 <sup>ns</sup>	9,8 <sup>ns</sup>	11,4*	11,4*	y = 9,261 + 0,806x - 0,083x <sup>2</sup>	0,6428
5-10	14,9	15,4 <sup>ns</sup>	17,3 <sup>ns</sup>	17,6 <sup>ns</sup>	17,2 <sup>ns</sup>	26,8*	ns	ns
10-20	17,2	14,9 <sup>ns</sup>	21,1 <sup>ns</sup>	22,3*	21,71	19,4*	y = 16,510 + 3,082x - 0,346x <sup>2</sup>	0,7291
20-40	18,0	16,3 <sup>ns</sup>	18,1 <sup>ns</sup>	18,1 <sup>ns</sup>	17,7 <sup>ns</sup>	19,8 <sup>ns</sup>	ns	ns
40-60	12,8	11,9 <sup>ns</sup>	15,6 <sup>ns</sup>	15,4 <sup>ns</sup>	17,9 <sup>ns</sup>	22,8 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett.  
ns = não significativo.

Para o Zn, um dos metais em maior concentração no lodo de esgoto utilizado, observou-se aumento linear no teor extraído por DTPA na camada 0-5 cm. Na extração semi-total os teores de zinco variaram com as doses de lodo, ajustando-se ao modelo quadrático nas camadas 0-5, 5-10 e 20-40 cm e ao modelo linear nas camadas 10-20 e 40-60 cm (Tabela 12). A porcentagem de Zn disponível variou com as doses de lodo, ajustando-se ao modelo quadrático nas camadas 0-5, 10-20 e 20-40 e ao modelo linear nas camadas 5-10 e 40-60 cm. O Zn disponível variou de 9,6 a 49,5% do semi-total de Zn do solo nos tratamentos com lodo de esgoto (Tabela 12).

**Tabela 12.** Teores de zinco disponíveis (DTPA), semi-totais (EPA 3051) e porcentagem de teores disponíveis para as plantas em função de doses de lodo de esgoto aplicadas e considerando-se cinco camadas de amostragem do solo.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
	<i>DTPA (mg kg<sup>-1</sup>)</i>							
0-5	0,76	0,37 <sup>ns</sup>	5,69*	9,97*	22,81*	36,76*	y = 1,309 + 4,604x	0,9853
5-10	1,15	0,76 <sup>ns</sup>	9,67 <sup>ns</sup>	16,5 <sup>ns</sup>	38,89*	72,44*	y = 2,192 + 7,789x	0,9835
10-20	1,60	0,74 <sup>ns</sup>	12,00 <sup>ns</sup>	20,58*	47,62*	75,81*	y = 2,862 + 9,496x	0,9833
20-40	0,94	0,51 <sup>ns</sup>	6,42 <sup>ns</sup>	11,84*	30,63*	54,49*	y = -0,101 + 6,938x	0,9926
40-60	0,51	0,44 <sup>ns</sup>	2,12 <sup>ns</sup>	3,59 <sup>ns</sup>	8,74*	18,66*	y = -0,274 + 2,325x	0,9941
	<i>EPA 3051 (mg kg<sup>-1</sup>)</i>							
0-5	17,0	12,5 <sup>ns</sup>	36,5*	53,3*	91,2*	127,5*	y = 12,301 + 24,280x - 1,231x <sup>2</sup>	0,9987
5-10	24,1	15,0 <sup>ns</sup>	42,1 <sup>ns</sup>	68,3*	103,7*	147,2*	y = 15,562 + 28,319x - 1,487x <sup>2</sup>	0,9994
10-20	18,0	15,5 <sup>ns</sup>	39,1 <sup>ns</sup>	54,5*	96,8*	153,0*	y = 20,581 + 17,070x	0,9908
20-40	18,0	15,9 <sup>ns</sup>	30,7*	43,0*	74,8*	116,1*	y = 14,880 + 16,280x - 0,448x <sup>2</sup>	0,9981
40-60	17,2	15,4 <sup>ns</sup>	22,0 <sup>ns</sup>	24,2 <sup>ns</sup>	32,6*	49,1*	y = 16,392 + 4,088x	0,9950
	<i>% Disponível</i>							
0-5	4,5	2,9 <sup>ns</sup>	15,6*	18,7*	24,9*	28,9*	y = 5,178 + 7,786x - 0,608x <sup>2</sup>	0,9530
5-10	5,9	5,3 <sup>ns</sup>	24,3 <sup>ns</sup>	29,0 <sup>ns</sup>	40,9*	49,2*	y = 15,211 + 8,841x	0,8278
10-20	8,8	4,9 <sup>ns</sup>	30,6*	37,6*	49,1*	49,5*	y = 9,260 + 16,633x - 1,461x <sup>2</sup>	0,9481
20-40	5,1	3,2 <sup>ns</sup>	20,8*	27,4*	40,6*	46,9*	y = 5,313 + 13,126x - 0,994x <sup>2</sup>	0,9856
40-60	3,1	2,8 <sup>ns</sup>	9,6 <sup>ns</sup>	14,8*	26,9*	37,7*	y = 5,411 + 4,322x	0,9608

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Em estudo na mesma área, Silva et al. (2006) analisaram os teores disponível (DTPA) e semi-total (EPA 3051) dos metais Cu, Mn, Ni, Pb e Zn após 3 aplicações de lodo de esgoto. Os autores observaram que os incrementos nos teores semi-totais e disponíveis de metais no solo foram diretamente proporcionais às doses de lodo aplicadas.

Nogueira et al. (2008) observaram aumento no teor total de Zn em Latossolo tratado com lodo de esgoto por nove anos consecutivos. Esses autores também observaram que os teores de Zn, Cr e Pb nas plantas de milho foram incrementados pelas sucessivas aplicações de lodo de esgoto. Entretanto, após 11 anos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto nessa mesma área, Merlindo et al. (2010) observaram aumento nos teores totais de Cr e Pb na camada superficial e após 13 anos de aplicações de lodo de esgoto, Nogueiro et al. (2013) encontraram incrementos nos teores totais de Cu e Zn.

Martins et al. (2003), em experimento com uso de doses de lodo de esgoto em Latossolo, observaram incrementos lineares nos teores de Zn, Cu e Ni extraídos por DTPA e incrementos lineares no teores totais de Zn e Cu. Alcantara et al. (2009) em estudo com Latossolo tratado com doses de lodo de esgoto por 5 anos, observaram incrementos nos teores de Pb, Mn, Zn, Cu, Ni e Cd extraídos por DTPA na camada superficial, os autores também observaram incrementos nos teores de Mn, Zn e Cu nas folhas e grão do milho cultivado nessa

área. Chang et al. (2004), em estudo com diversas áreas que receberam aplicações de lodo de esgoto, observaram que o lodo de esgoto influenciou positivamente a porcentagem de metais disponíveis no solo mesmo após cessar as aplicações de lodo de esgoto. Segundo esses autores a porcentagem de fitodisponibilidade dos metais nessas áreas seguiram uma ordem decrescente de  $Zn > Ni > Cd > Cu > Pb > Cr$ .

### 3.2. Extração sequencial dos metais pesados em solo tratado com lodo de esgoto

Apenas na dose 8R que foi possível a detecção de teores de Cd em todas as frações analisadas, independentemente da profundidade (Tabela 13). Nas frações óxidos de Fe cristalino (F4) e residual (F5) foi possível a quantificação dos teores de Cd em todos os tratamentos. O Cd ligado a essas frações tende a permanecer sob formas menos disponíveis para as plantas, assim, não causando impactos negativos ao ambiente (COSTA et al., 2007).

Na camada 0-5 cm apenas os teores de Cd na fração residual (F5) que foram alterados em função da aplicação das doses de lodo de esgoto, o efeito foi de aumento linear, já na camada posterior as aplicações de lodo de esgoto aumentaram os teores de Cd ligado a fração óxidos de Fe amorfo (F3). Na camada 10-20 cm o uso do lodo de esgoto influenciou nos teores de Cd nas frações óxidos de Fe amorfo (F3) e residual (F4), em ambos casos o melhor ajuste foi o quadrático. Na camada 20-40 cm não houve efeito de doses do lodo de esgoto.

**Tabela 13.** Teores de cádmio em frações obtidas por meio de procedimento de extração sequencial a partir de solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Frações <sup>(1)</sup>	Tratamentos <sup>(2)</sup>					Regressão <sup>(3)</sup>	r <sup>2</sup>	
	NPK	0R	1R	2R	4R			8R
<i>(mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
<i>0-5 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	0,046	0,160	ns	ns
F2	nd	nd	nd	nd	0,024	0,078	ns	ns
F3	0,011	nd	0,006 <sup>ns</sup>	0,027 <sup>ns</sup>	0,033 <sup>ns</sup>	0,064 <sup>ns</sup>	ns	ns
F4	0,135	0,128 <sup>ns</sup>	0,101 <sup>ns</sup>	0,100 <sup>ns</sup>	0,123 <sup>ns</sup>	0,078*	ns	ns
F5	0,524	0,451 <sup>ns</sup>	0,554 <sup>ns</sup>	0,643 <sup>ns</sup>	0,608 <sup>ns</sup>	0,757*	y = 0,51 + 0,032x	0,8126
<i>5-10 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	0,050	0,012	0,275	ns	ns
F2	nd	nd	nd	nd	nd	0,108	ns	ns
F3	0,008	0,001 <sup>ns</sup>	0,006 <sup>ns</sup>	0,014 <sup>ns</sup>	0,022 <sup>ns</sup>	0,040 <sup>ns</sup>	y = 0,002 + 0,005x	0,9917
F4	0,082	0,114 <sup>ns</sup>	0,122 <sup>ns</sup>	0,116 <sup>ns</sup>	0,130 <sup>ns</sup>	0,108 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	0,644	0,561 <sup>ns</sup>	0,562 <sup>ns</sup>	0,684 <sup>ns</sup>	0,761 <sup>ns</sup>	0,575 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>10-20 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	0,032	0,122	ns	ns
F2	nd	nd	nd	nd	0,016	0,154	ns	ns
F3	nd	0,015	0,015	0,007	0,016	0,104	y = 0,02 - 0,01x + 0,003x <sup>2</sup>	0,9977
F4	0,116	0,136 <sup>ns</sup>	0,103 <sup>ns</sup>	0,108 <sup>ns</sup>	0,106 <sup>ns</sup>	0,143 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	0,502	0,482 <sup>ns</sup>	0,649*	0,711*	0,708*	0,723*	y = 0,53 + 0,09x - 0,008x <sup>2</sup>	0,8186
<i>20-40 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	0,003	0,056	ns	ns
F2	nd	nd	nd	nd	nd	0,057	ns	ns
F3	nd	0,013	0,007	0,017	0,002	0,023	ns	ns
F4	0,115	0,145 <sup>ns</sup>	0,126 <sup>ns</sup>	0,107 <sup>ns</sup>	0,131 <sup>ns</sup>	0,106 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	0,609	0,519 <sup>ns</sup>	0,628 <sup>ns</sup>	0,687 <sup>ns</sup>	0,747 <sup>ns</sup>	0,842 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> Frações: F1= trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfos; F4= óxidos de Fe cristalinos; F5= residual.

<sup>(2)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(3)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Os teores de Cr na fração trocável (F1) ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento, independentemente do tratamento e profundidade (Tabela 14). Os teores de Cr ligado a fração MOS (F2) foram influenciados pelas aplicações de lodo de esgoto em todas as camadas analisadas, sendo que na camada 0-5cm o melhor ajuste foi o quadrático e nas demais camadas teve um aumento linear. Também foi observado influência dos teores de Cr devido as doses de lodo de esgoto na fração óxidos de Fe amorfos (F3) em todas as camadas analisadas, o melhor ajuste nas camadas 5-10 e 20-40 foi o quadrático e nas camadas 0-5 e 10-20 teve aumento linear. Apenas na camada 10-20 cm foi observado aumento linear dos teores de Cr ligados a fração óxidos de Fe cristalino (F4) devido a aplicações de dose de lodo de esgoto.

**Tabela 14.** Teores de cromo em frações obtidas por meio de procedimento de extração sequencial a partir de solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Frações <sup>(1)</sup>	Tratamentos <sup>(2)</sup>						Regressão <sup>(3)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>(mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
<i>0-5 cm</i>								
F1	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns
F2	3,58	3,47 <sup>ns</sup>	8,65*	13,18*	20,74*	33,87*	$y = 3,696 + 4,895x - 0,141x^2$	0,9996
F3	0,32	0,33 <sup>ns</sup>	0,70 <sup>ns</sup>	1,40*	3,58*	6,81*	$y = 0,027 + 0,846x$	0,9913
F4	14,84	15,16 <sup>ns</sup>	12,91 <sup>ns</sup>	12,29 <sup>ns</sup>	14,48 <sup>ns</sup>	14,89 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	33,42	29,44 <sup>ns</sup>	28,95 <sup>ns</sup>	31,92 <sup>ns</sup>	31,04 <sup>ns</sup>	26,75 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>5-10 cm</i>								
F1	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns
F2	3,95	3,60 <sup>ns</sup>	9,01*	12,84*	22,12*	36,75*	$y = 4,553 + 4,105x$	0,9959
F3	0,42	0,31 <sup>ns</sup>	0,75 <sup>ns</sup>	1,09*	2,91*	6,66*	$y = 0,242 + 0,447x + 0,045x^2$	0,9971
F4	10,81	14,50 <sup>ns</sup>	13,82 <sup>ns</sup>	12,40 <sup>ns</sup>	17,16*	15,15*	ns	ns
F5	30,92	26,32 <sup>ns</sup>	27,98 <sup>ns</sup>	30,00 <sup>ns</sup>	27,69 <sup>ns</sup>	30,02 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>10-20 cm</i>								
F1	nd	Nd	nd	nd	nd	Nd	ns	ns
F2	4,54	4,02 <sup>ns</sup>	10,38*	13,63*	23,25*	40,65*	$y = 4,882 + 4,501x$	0,9975
F3	0,32	0,31 <sup>ns</sup>	0,78 <sup>ns</sup>	1,76 <sup>ns</sup>	3,70*	8,15*	$y = -0,081 + 1,006x$	0,9927
F4	13,52	13,37 <sup>ns</sup>	12,58 <sup>ns</sup>	13,97 <sup>ns</sup>	13,54 <sup>ns</sup>	19,41*	$y = 12,222 + 0,784x$	0,8120
F5	28,76	27,52 <sup>ns</sup>	30,53 <sup>ns</sup>	31,30 <sup>ns</sup>	27,18 <sup>ns</sup>	24,72 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>20-40 cm</i>								
F1	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns
F2	4,34	4,28 <sup>ns</sup>	6,95 <sup>ns</sup>	10,72*	16,28*	25,96*	$y = 4,692 + 2,715x$	0,9950
F3	0,49	0,38 <sup>ns</sup>	0,43 <sup>ns</sup>	0,77 <sup>ns</sup>	1,86*	3,87*	$y = 0,253 + 0,275x + 0,022x^2$	0,9920
F4	13,96	15,60 <sup>ns</sup>	13,27 <sup>ns</sup>	13,30 <sup>ns</sup>	17,46 <sup>ns</sup>	14,56 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	31,57	31,76 <sup>ns</sup>	31,61 <sup>ns</sup>	33,00 <sup>ns</sup>	34,45 <sup>ns</sup>	34,47 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> Frações: F1= trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfos; F4= óxidos de Fe cristalinos; F5= residual.

<sup>(2)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(3)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Apenas na maior dose de lodo de esgoto (8R) foi possível quantificar a concentração de Cu na fração trocável (F1), em todas as camadas (Tabela 14). Foi observado aumento linear dos teores de Cu ligado as frações MOS (F2), óxidos de Fe amorfos (F3) e residual (F5) com as aplicações de doses de lodo de esgoto em todas as camadas analisadas. As doses de lodo de esgoto influenciaram os teores de Cu ligado a fração óxidos de Fe cristalino, sendo que na camada 5-10 o melhor ajuste foi o quadrático e nas demais camadas houve um aumento linear.

**Tabela 15.** Teores de cobre em frações obtidas por meio de procedimento de extração sequencial a partir de solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Frações <sup>(1)</sup>	Tratamentos <sup>(2)</sup>						Regressão <sup>(3)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>(mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
<i>0-5 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	nd	0,46	ns	ns
F2	0,07	0,27 <sup>ns</sup>	4,94*	8,97*	19,39*	35,53*	y = 0,519 + 4,433x	0,9978
F3	0,69	0,69 <sup>ns</sup>	2,00*	2,96*	5,63*	9,35*	y = 0,875 + 1,084x	0,9945
F4	1,61	1,83 <sup>ns</sup>	2,29 <sup>ns</sup>	2,27 <sup>ns</sup>	3,94*	4,16*	y = 1,968 + 0,310x	0,8378
F5	12,88	10,10 <sup>ns</sup>	14,41 <sup>ns</sup>	17,08 <sup>ns</sup>	18,13*	24,90*	y = 11,941 + 1,661x	0,9354
<i>5-10 cm (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	nd	1,22	ns	ns
F2	0,52	0,29 <sup>ns</sup>	5,00*	7,79*	18,70*	36,25*	y = 0,011 + 4,531x	0,9973
F3	0,83	0,63 <sup>ns</sup>	1,93*	2,79*	4,85*	8,96*	y = 0,744 + 1,029x	0,991
F4	0,69	1,10 <sup>ns</sup>	2,45*	2,53*	4,27*	4,44*	y = 1,151 + 1,061x - 0,081x <sup>2</sup>	0,9605
F5	12,62	11,40 <sup>ns</sup>	15,03 <sup>ns</sup>	15,94 <sup>ns</sup>	19,55*	23,97*	y = 12,739 + 1,480x	0,9598
<i>10-20 cm (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	nd	0,48	ns	ns
F2	0,62	0,31 <sup>ns</sup>	5,25*	8,94*	21,12*	40,44*	y = -0,009 + 5,074x	0,9978
F3	0,65	0,55 <sup>ns</sup>	1,69 <sup>ns</sup>	2,77 <sup>ns</sup>	5,25*	10,72*	y = 0,397 + 1,276x	0,9980
F4	1,44	1,52 <sup>ns</sup>	2,03 <sup>ns</sup>	2,36 <sup>ns</sup>	2,98 <sup>ns</sup>	5,62*	y = 1,393 + 0,503x	0,9754
F5	12,21	11,06 <sup>ns</sup>	14,76 <sup>ns</sup>	15,71 <sup>ns</sup>	17,39 <sup>ns</sup>	20,63*	y = 12,342 + 1,078x	0,8651
<i>20-40 cm (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	nd	0,12	ns	ns
F2	0,08	0,09 <sup>ns</sup>	2,15*	4,67*	10,81*	23,32*	y = -0,658 + 2,955x	0,9967
F3	0,92	0,71 <sup>ns</sup>	1,24 <sup>ns</sup>	2,03*	3,56*	6,38*	y = 0,624 + 0,721x	0,9990
F4	1,16	1,92 <sup>ns</sup>	1,96 <sup>ns</sup>	2,07 <sup>ns</sup>	3,53*	3,92*	y = 1,826 + 0,285x	0,8705
F5	12,87	11,18 <sup>ns</sup>	14,44 <sup>ns</sup>	14,86 <sup>ns</sup>	16,75*	20,94*	y = 12,319 + 1,105x	0,9516

<sup>(1)</sup> Frações: F1= trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfos; F4= óxidos de Fe cristalinos; F5= residual.

<sup>(2)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(3)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Nas camadas 0-5 e 5-10 cm, as aplicações de doses de lodo de esgoto influenciaram os teores de Ni em todas as frações da extração sequencial (Tabela 16). Na camada 10-20 cm, somente a fração residual (F5) não foi influenciada pelas doses de lodo de esgoto. Na camada 20-40 cm as frações trocável (F1) e óxidos de Fe amorfo (F3) não foram influenciadas pelas doses de lodo de esgoto (Tabela 16). Nas camadas 5-10 e 20-40 cm, houve um aumento linear nos teores de Ni ligados a fração MOS (F2) com aplicações de doses de lodo de esgoto, já nas camadas 0-5 e 10-20 cm o melhor ajuste foi o quadrático.

**Tabela 16.** Teores de níquel em frações obtidas por meio de procedimento de extração sequencial a partir de solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Frações <sup>(1)</sup>	Tratamentos <sup>(2)</sup>						Regressão <sup>(3)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>(mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
<i>0-5 cm</i>								
F1	0,25	nd	0,16 <sup>ns</sup>	0,52 <sup>ns</sup>	0,87*	2,81*	y = - 0,184 + 0,352x	0,9635
F2	nd	nd	0,91	2,12	5,04	8,01	y = -0,262 + 1,443x - 0,050x <sup>2</sup>	0,9925
F3	0,05	nd	0,20 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>	1,39*	2,84*	y = - 0,151 + 0,371x	0,9872
F4	0,20	0,16 <sup>ns</sup>	0,46 <sup>ns</sup>	0,67 <sup>ns</sup>	1,31*	1,53*	y = 0,115 + 0,378x - 0,025x <sup>2</sup>	0,9857
F5	5,87	5,80 <sup>ns</sup>	7,36 <sup>ns</sup>	8,34 <sup>ns</sup>	9,00*	8,46*	y = 5,995 + 1,321x - 0,127x <sup>2</sup>	0,9727
<i>5-10 cm</i>								
F1	nd	nd	0,01	0,56	0,95	3,91	y = -0,413 + 0,498x	0,9348
F2	nd	nd	1,12	1,82	5,20	8,53	y = 0,051 + 1,094x	0,9825
F3	nd	nd	0,12	0,50	1,26	2,89	y = -0,170 + 0,374x	0,9908
F4	nd	0,09	0,50	0,59	1,41	1,49	y = 0,044 + 0,439x - 0,032x <sup>2</sup>	0,9595
F5	6,50	5,86 <sup>ns</sup>	7,93 <sup>ns</sup>	8,34 <sup>ns</sup>	9,11*	8,69*	y = 6,229 + 1,279x - 0,122x <sup>2</sup>	0,9196
<i>10-20 cm</i>								
F1	nd	nd	0,02	0,21	0,87	2,62	y = -0,284 + 0,342x	0,9607
F2	nd	nd	1,45	2,49	5,92	10,10	y = -0,133 + 1,591x - 0,038x <sup>2</sup>	0,9959
F3	nd	nd	0,10	0,48	1,42	3,48	y = -0,264 + 0,453x	0,9839
F4	0,02	0,08 <sup>ns</sup>	0,39 <sup>ns</sup>	0,61 <sup>ns</sup>	1,00*	2,06*	y = 0,102 + 0,242x	0,9965
F5	6,63	5,80 <sup>ns</sup>	8,34 <sup>ns</sup>	8,54 <sup>ns</sup>	8,72 <sup>ns</sup>	8,82 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>20-40 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	0,07	0,48	1,72	ns	ns
F2	nd	nd	0,36	1,20	3,06	6,25	y = -0,253 + 0,809x	0,9949
F3	nd	nd	nd	0,13	0,65	1,58	ns	ns
F4	0,15	0,13 <sup>ns</sup>	0,35 <sup>ns</sup>	0,43 <sup>ns</sup>	0,93*	1,23*	y = 0,196 + 0,140x	0,9474
F5	7,44	6,98 <sup>ns</sup>	8,93 <sup>ns</sup>	9,32 <sup>ns</sup>	10,04 <sup>ns</sup>	11,12 <sup>ns</sup>	y = 7,402 + 1,040x - 0,073x <sup>2</sup>	0,9315

<sup>(1)</sup> Frações: F1= trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfos; F4= óxidos de Fe cristalinos; F5= residual.

<sup>(2)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(3)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Semelhante ao encontrado para Cr, os teores de Pb na fração trocável (F1) ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento, em todas as camadas (Tabela 17). As aplicações de lodo de esgoto influenciaram os teores de Pb associados as frações MOS (F2) e óxidos de Fe amorfos (F3) em todas as camadas analisadas. Para a fração MOS (F2) o melhor ajuste na camada 0-5 cm foi o quadrático, nas demais camadas houve um aumento linear. Para a fração óxidos de Fe amorfos (F3) houve um aumento linear nos teores de Pb em todas as camadas.

Borges & Coutinho (2004), após incubar solos de diferentes classes texturais com lodo de esgoto por 4 meses, constataram aumento na concentração de Pb em todas as frações analisadas. Nogueira et al. (2010), observaram que o Pb estava associado apenas a frações mais estáveis (residual e óxidos de Fe cristalino) em solos tratados com lodo de esgoto por 9 anos consecutivos.

**Tabela 17.** Teores de chumbo em frações obtidas por meio de procedimento de extração sequencial a partir de solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Frações <sup>(1)</sup>	Tratamentos <sup>(2)</sup>						Regressão <sup>(3)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>(mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
<i>0-5 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns
F2	1,26	1,54 <sup>ns</sup>	2,23 <sup>ns</sup>	3,24*	3,52*	3,75*	$y = 1,602 + 0,791x - 0,066x^2$	0,9564
F3	3,58	2,59 <sup>ns</sup>	2,87 <sup>ns</sup>	4,57 <sup>ns</sup>	7,27*	10,55*	$y = 2,426 + 1,048x$	0,9802
F4	1,06	1,38 <sup>ns</sup>	0,76 <sup>ns</sup>	0,88 <sup>ns</sup>	0,93 <sup>ns</sup>	0,84 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	2,69	2,57 <sup>ns</sup>	3,38 <sup>ns</sup>	3,06 <sup>ns</sup>	1,39 <sup>ns</sup>	1,98 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>5-10 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns
F2	2,28	1,85 <sup>ns</sup>	2,53 <sup>ns</sup>	2,65 <sup>ns</sup>	3,16*	5,56*	$y = 1,821 + 0,443x$	0,9628
F3	2,74	2,51 <sup>ns</sup>	3,31 <sup>ns</sup>	3,91*	6,02*	11,40*	$y = 2,059 + 1,124x$	0,9847
F4	0,53	0,98 <sup>ns</sup>	1,21 <sup>ns</sup>	1,07 <sup>ns</sup>	1,30 <sup>ns</sup>	0,99 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	3,21	3,08 <sup>ns</sup>	2,00 <sup>ns</sup>	2,82 <sup>ns</sup>	2,93 <sup>ns</sup>	0,77*	$y = 3,018 - 0,232x$	0,5818
<i>10-20 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns
F2	3,06	3,83 <sup>ns</sup>	3,59 <sup>ns</sup>	4,81*	5,76*	6,58*	$y = 3,777 + 0,380x$	0,8969
F3	2,30	2,33 <sup>ns</sup>	2,86 <sup>ns</sup>	4,89*	6,85*	12,69*	$y = 1,975 + 1,317x$	0,9918
F4	0,81	0,89 <sup>ns</sup>	1,03 <sup>ns</sup>	0,57 <sup>ns</sup>	0,73 <sup>ns</sup>	0,98 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	2,79	3,19 <sup>ns</sup>	2,23 <sup>ns</sup>	1,53 <sup>ns</sup>	0,70*	0,60*	$y = 2,860 - 0,524x$	0,9812
<i>20-40 cm</i>								
F1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ns	ns
F2	2,82	3,55 <sup>ns</sup>	3,01 <sup>ns</sup>	3,71 <sup>ns</sup>	4,39*	5,39*	$y = 3,188 + 0,274x$	0,8969
F3	2,36	2,29 <sup>ns</sup>	2,34 <sup>ns</sup>	3,49 <sup>ns</sup>	4,91*	8,30*	$y = 1,916 + 0,784x$	0,9879
F4	0,88	0,98 <sup>ns</sup>	0,85 <sup>ns</sup>	0,94 <sup>ns</sup>	1,04 <sup>ns</sup>	0,94 <sup>ns</sup>	ns	ns
F5	3,54	2,54 <sup>ns</sup>	3,41 <sup>ns</sup>	3,28 <sup>ns</sup>	3,62 <sup>ns</sup>	3,25 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> Frações: F1= trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfos; F4= óxidos de Fe cristalinos; F5= residual.

<sup>(2)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(3)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Foram observados aumentos lineares nos teores de Zn ligados as frações trocáveis (F1) e MOS (F2), em todas as camadas, devido a aplicações de doses de lodo de esgoto (Tabela 18). Esse aumento do teor de Zn na fração trocável é indicativo de Zn-fitodisponível, apesar de considerar esse fato com o uma vantagem do ponto de vista que o Zn é um micronutriente, há também o risco de potencial fito-toxidez.

Os teores de Zn associados a fração óxido de Fe amorfo (F3) apresentaram aumento linear em função das doses de lodo de esgoto até a profundidade de 20 cm. As doses de lodo de esgoto influenciaram nos teores de Zn ligados a fração óxidos de Fe cristalinos (F4), sendo que nas camadas 0-5, 5-10 e 20-40 cm o melhor ajuste foi com o modelo quadrático e na camada 10-20 cm houve aumento linear.

**Tabela 18.** Teores de zinco em frações obtidas por meio de procedimento de extração sequencial a partir de solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Frações <sup>(1)</sup>	Tratamentos <sup>(2)</sup>						Regressão <sup>(3)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
	<i>(mg kg<sup>-1</sup>)</i>							
	<i>0-5 cm</i>							
F1	0,38	0,01 <sup>ns</sup>	4,74 <sup>ns</sup>	10,58*	20,94*	46,37*	y = -0,92 + 5,818x	0,9975
F2	nd	0,04	9,16	20,06	50,82	72,80	y = 2,36 + 9,407x	0,9584
F3	nd	nd	0,51	1,95	6,71	10,18	y = -0,23 + 1,366x	0,9592
F4	0,64	0,24 <sup>ns</sup>	1,19 <sup>ns</sup>	1,57 <sup>ns</sup>	2,71*	2,91*	y = 0,27 + 0,862x - 0,066x <sup>2</sup>	0,9909
F5	15,92	12,24 <sup>ns</sup>	20,92 <sup>ns</sup>	19,10 <sup>ns</sup>	10,03 <sup>ns</sup>	4,33*	y = 18,28 - 1,649x	0,5916
	<i>5-10 cm</i>							
F1	0,85	nd	3,74 <sup>ns</sup>	12,21*	18,80*	38,38*	y = 0,30 + 4,775x	0,9916
F2	0,06	nd	10,76*	18,24*	47,69*	78,53*	y = 1,00 + 10,015x	0,9854
F3	nd	nd	0,93	2,89	5,90	10,59	y = 0,01 + 1,352x	0,9931
F4	0,04	0,28 <sup>ns</sup>	1,17 <sup>ns</sup>	1,38*	3,28*	2,73*	y = 0,13 + 1,066x - 0,092x <sup>2</sup>	0,9285
F5	16,29	13,43 <sup>ns</sup>	21,25 <sup>ns</sup>	16,62 <sup>ns</sup>	18,68 <sup>ns</sup>	11,12 <sup>ns</sup>	ns	ns
	<i>10-20 cm</i>							
F1	0,57	nd	3,79 <sup>ns</sup>	7,60*	16,82*	29,55*	y = 0,35 + 3,735x	0,9946
F2	0,11	nd	11,74*	21,28*	54,53*	90,68*	y = 0,91 + 11,579x	0,9870
F3	0,01	nd	0,29 <sup>ns</sup>	1,76 <sup>ns</sup>	6,98*	15,94*	y = -1,33 + 2,110x	0,9809
F4	0,13	0,19 <sup>ns</sup>	1,02 <sup>ns</sup>	1,46 <sup>ns</sup>	2,12*	4,16*	y = 0,38 + 0,472x	0,9886
F5	17,20	15,28 <sup>ns</sup>	22,25 <sup>ns</sup>	22,46 <sup>ns</sup>	16,38 <sup>ns</sup>	12,69 <sup>ns</sup>	y = 18,14 + 1,455x - 0,276x <sup>2</sup>	0,5603
	<i>20-40 cm</i>							
F1	0,23	0,01 <sup>ns</sup>	1,69 <sup>ns</sup>	4,09 <sup>ns</sup>	12,62*	24,86*	y = -1,06 + 3,236x	0,9914
F2	0,60	0,77 <sup>ns</sup>	3,15 <sup>ns</sup>	10,28*	28,88*	50,41*	y = -0,95 + 6,550x	0,9847
F3	nd	nd	nd	0,44	2,84	6,28	ns	ns
F4	0,27	0,12 <sup>ns</sup>	0,72 <sup>ns</sup>	1,01 <sup>ns</sup>	1,99*	1,90*	y = 0,07 + 0,667x - 0,055x <sup>2</sup>	0,9810
F5	16,92	14,98 <sup>ns</sup>	25,17*	27,16*	28,51*	32,69*	y = 17,56 + 4,853x - 0,378x <sup>2</sup>	0,8588

(1) Frações: F1= trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfos; F4= óxidos de Fe cristalinos; F5= residual.

(2) NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

(3) Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Em experimentos semelhantes a longo prazo há relatos de aumento Zn ligados às frações trocável e MOS após dez anos de aplicações de lodo de esgoto no solo (MCGRATH & CEGARRA, 1992). Resultados semelhantes foram observados por Alcantara et al. (2009) em relação os teores de Zn na fração trocável, esses autores observaram aumentos expressivos nos teores de Zn nessa fração após 5 anos de aplicações sucessivas de doses de lodo de esgoto. Nogueira et al. (2010), em estudo de área com 9 anos de aplicação consecutivas de lodo de esgoto, observaram incrementos nos teores de Zn em todas as frações analisadas, esses autores destacam o aumento do Zn na fração trocável.

Observou-se um aumento da porcentagem de Cr ligado a MOS (F2) com aumento da dose de lodo de esgoto e consequentemente uma redução da porcentagem de Cr ligado as frações óxidos de Fe cristalinos (F4) e residual (F5) (Figura 1). Peruzine et al. (2011)

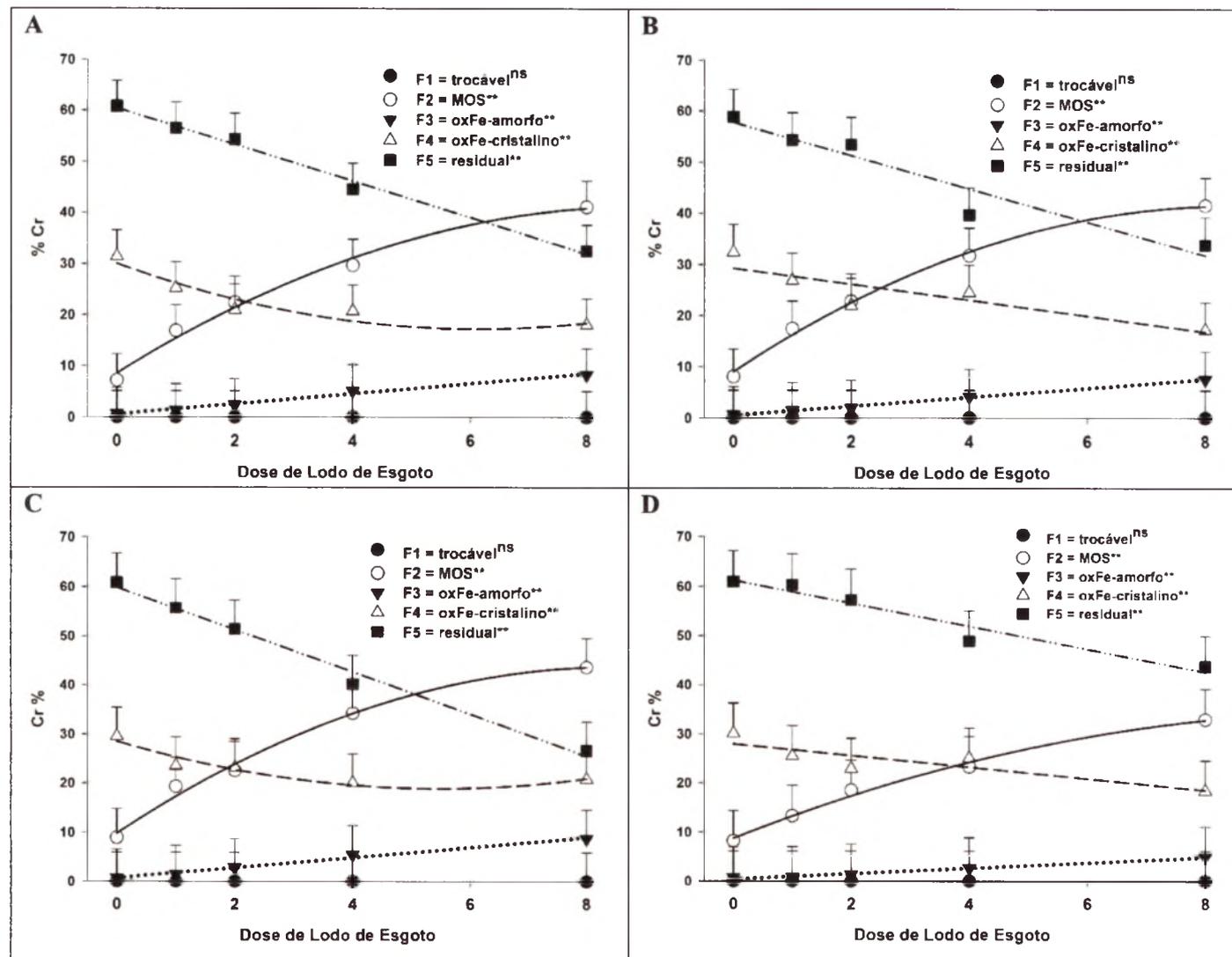
observaram que o Cr tende a se ligar a compostos orgânicos no lodo de esgoto, chegando a 70% do Cr ligado a MO dependendo do tratamento do lodo de esgoto.

Esses resultados corroboram com os obtidos por Alcantara et al. (2009), que observaram aumento do percentual de Cr ligado a MOS após 5 anos de aplicações consecutivas de doses de lodo de esgoto. Revoredo et al. (2007), ao realizarem o fracionamento dos metais em solo tratado com compostos de lodo de esgoto, constataram que a maior parte do Cr estava associado às frações residual, óxidos de Fe cristalino e óxidos de Fe amorfos, segundo esses autores esse elemento é altamente resistente à extração e praticamente indisponível às plantas em um curto período de tempo.

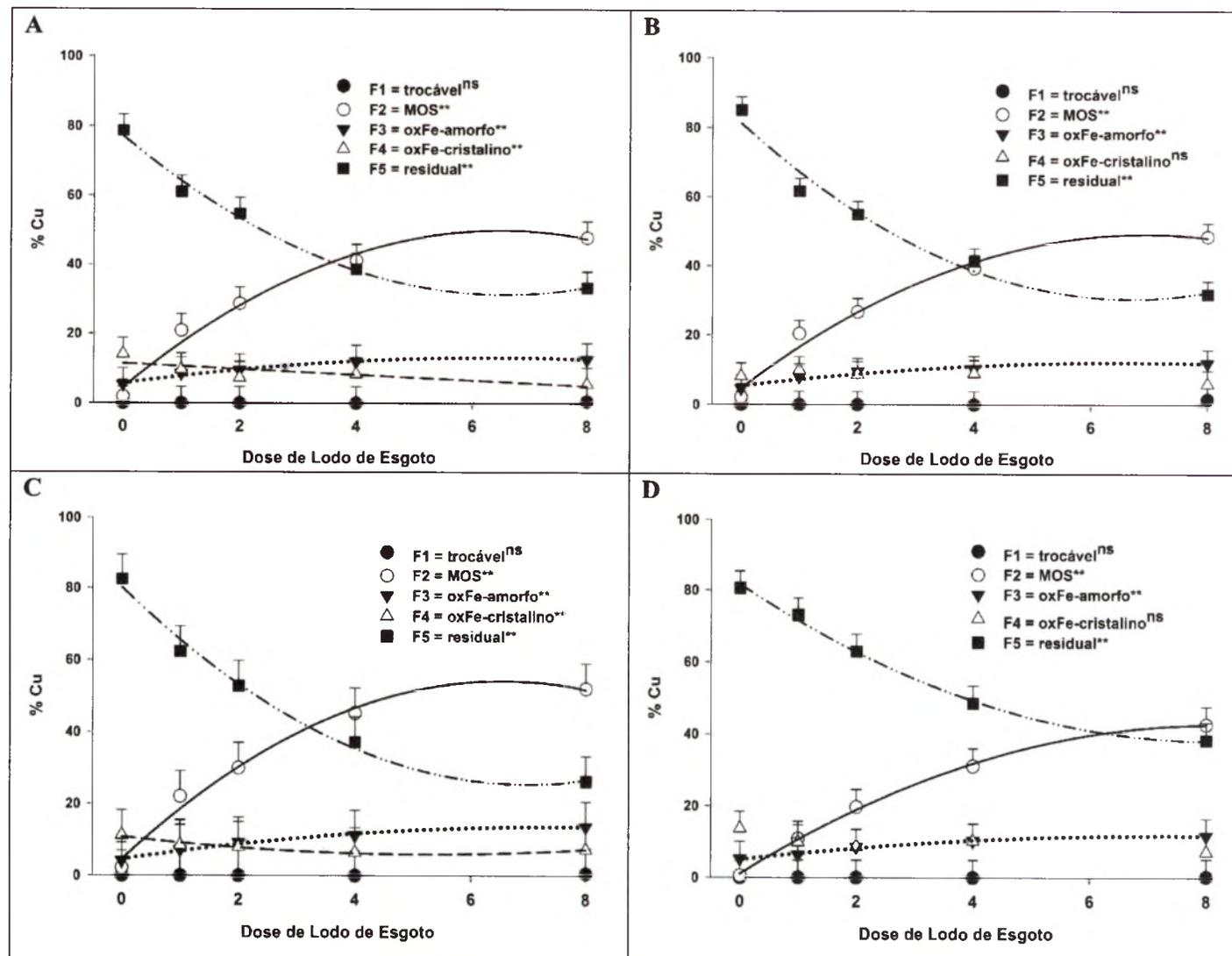
Semelhante ao observado para o Cr, a distribuição do Cu aumentou na fração MOS com o aumento das doses de lodo de esgoto e conseqüentemente diminuiu na fração residual (Figura 2). O aumento da porcentagem de Cu ligado a MOS com uso do lodo de esgoto também foi observado por Alcantara et al. (2009), em estudo na mesma área após 5 anos de aplicações de doses de lodo de esgoto. Segundo diversos estudos com fracionamento do solo, o Cu apresenta grande afinidade por ligantes orgânicos (MCLAREN & CRAWFORD, 1973; SHUMAN, 1979; MULLINS et al., 1982; SPOSITO et al., 1982, BORGES & COUTINHO, 2004).

As aplicações das doses de lodo de esgoto resultaram em um aumento expressivo a porcentagem do Ni ligado a fração MOS (F2), chegando na dose 8R a ser igual a fração residual, em todas as camadas (Figura 3). Os resultados corroboram com os obtidos por Alcantara et al. (2009), que observam incrementos nos teores de Ni ligados a MOS com aplicações de doses de lodo de esgoto. Observou-se, em todas as camadas, um aumento expressivo na porcentagem de Zn ligado as frações trocável (F1) e MOS (F2) em função das doses de lodo de esgoto, conseqüentemente houve redução do Zn associado a fração residual (F5). O lodo de esgoto não afetou a porcentagem de Zn ligado a óxidos de Fe cristalino (Figura 4).

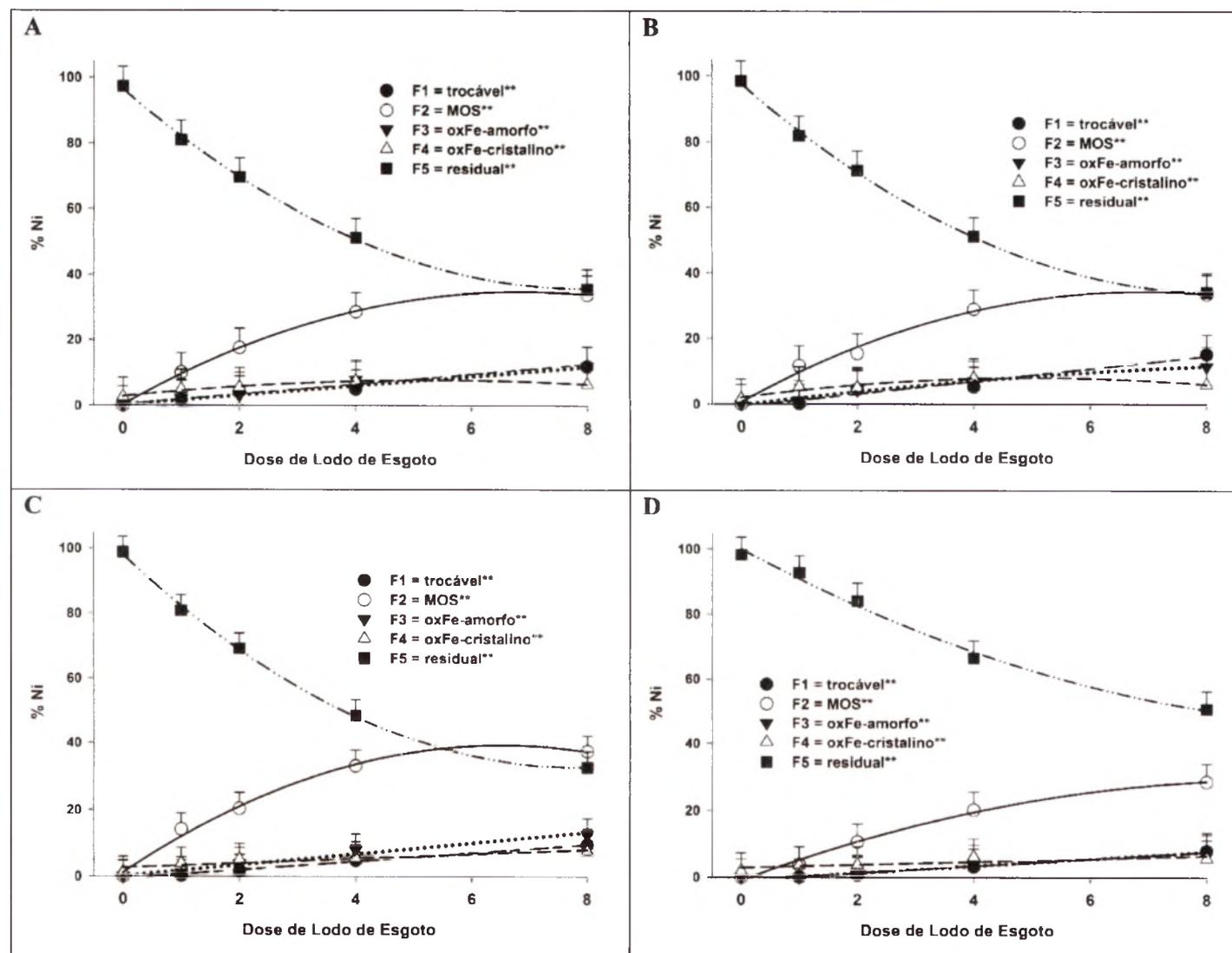
Diferentemente que ocorreu com os demais metais pesados analisados, a porcentagem de Pb associado a fração MOS (F2) não aumentou com as aplicações de doses de lodo de esgoto, independentemente da camada (Figura 5). Contudo, houve um aumento expressivo na porcentagem de Pb ligado a fração óxidos de Fe amorfos (F3) com as aplicações de doses de lodo de esgoto. Isso pode ter ocorrido devido a forma que o Pb se encontra no lodo de esgoto, segundo Peruzzi et al. (2011) grande parte do Pb presente no lodo de esgoto pode estar associado a óxidos de Fe, Mn e Al.



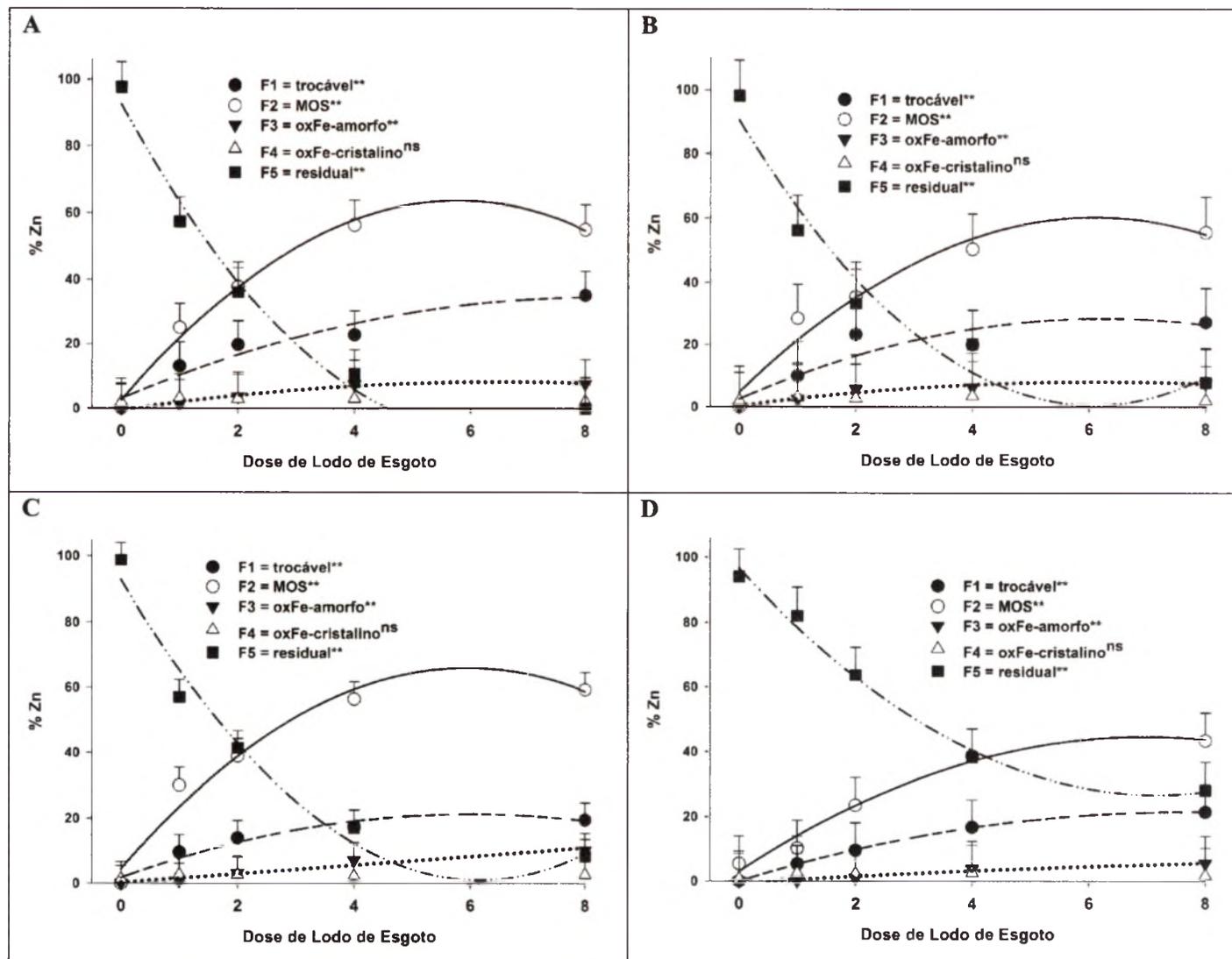
**Figura 1.** Distribuição do percentual de crômio nas frações da extração sequencial nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D) em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto. F1 = trocável<sup>ns</sup>; F2= MOS<sup>\*\*</sup>; F3= óxidos de Fe amorfo<sup>\*\*</sup>; F4= óxidos de Fe cristalino<sup>\*\*</sup>; F5= residual<sup>\*\*</sup>. \*\*regressão significativa. barra de erro = DMS



**Figura 2.** Distribuição do percentual de cobre nas frações da extração sequencial nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D) em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto. F1 = trocável; F2=MOS; F3= óxidos de Fe amorfos; F4= óxidos de Fe cristalino; F5= residual. \*\*regressão significativa. barra de erro = DMS



**Figura 3.** Distribuição do porcentual de níquel nas frações da extração sequencial nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D) em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto. F1 = trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfo; F4= óxidos de Fe cristalino; F5= residual. \*\*regressão significativa. barra de erro = DMS



**Figura 4.** Distribuição do percentual de zinco nas frações da extração sequencial nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D) em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto. F1 = trocável; F2 = MOS; F3 = óxidos de Fe amorfos; F4 = óxidos de Fe cristalino; F5 = residual. \*\*regressão significativa. barra de erro = DMS

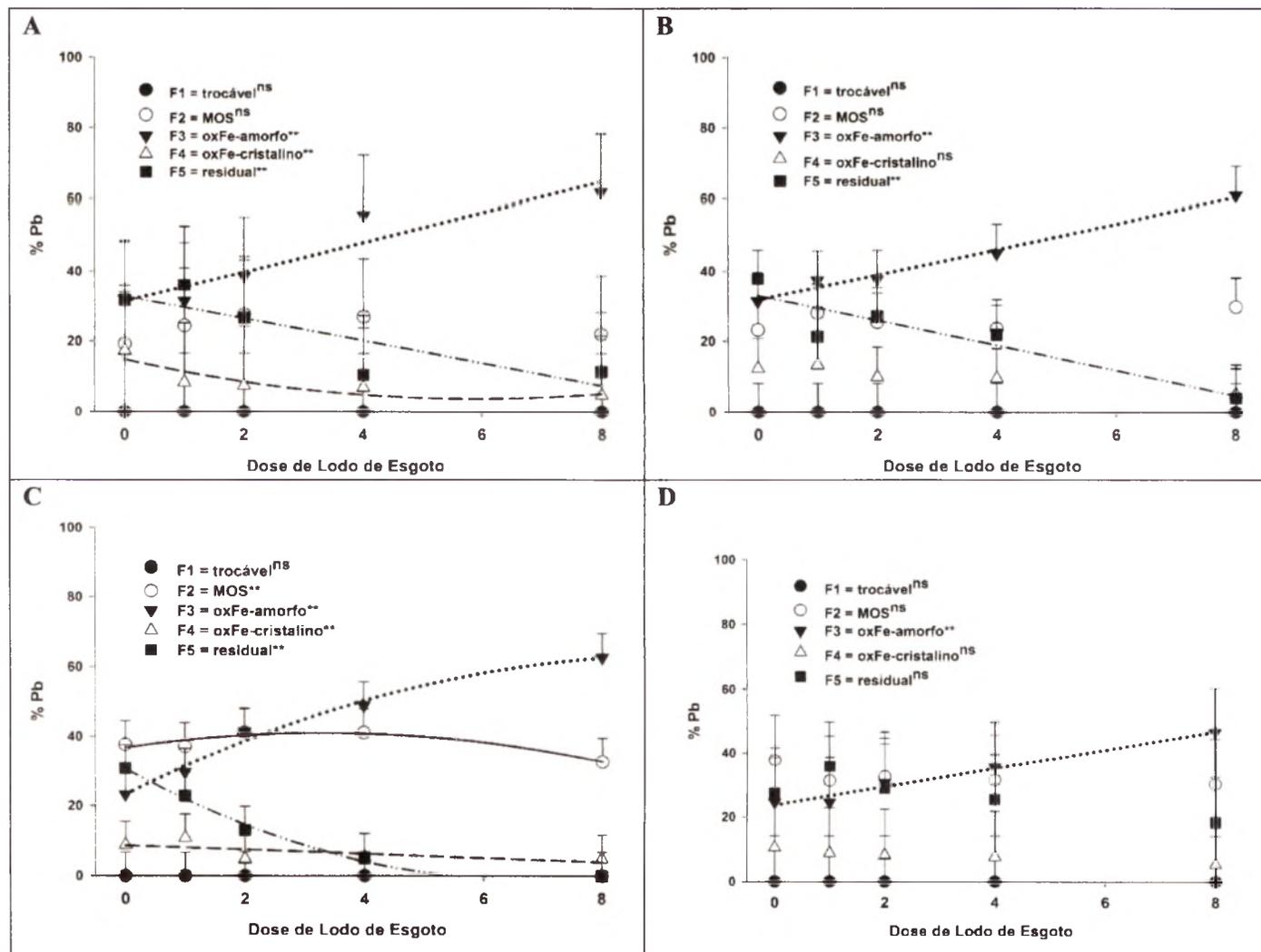
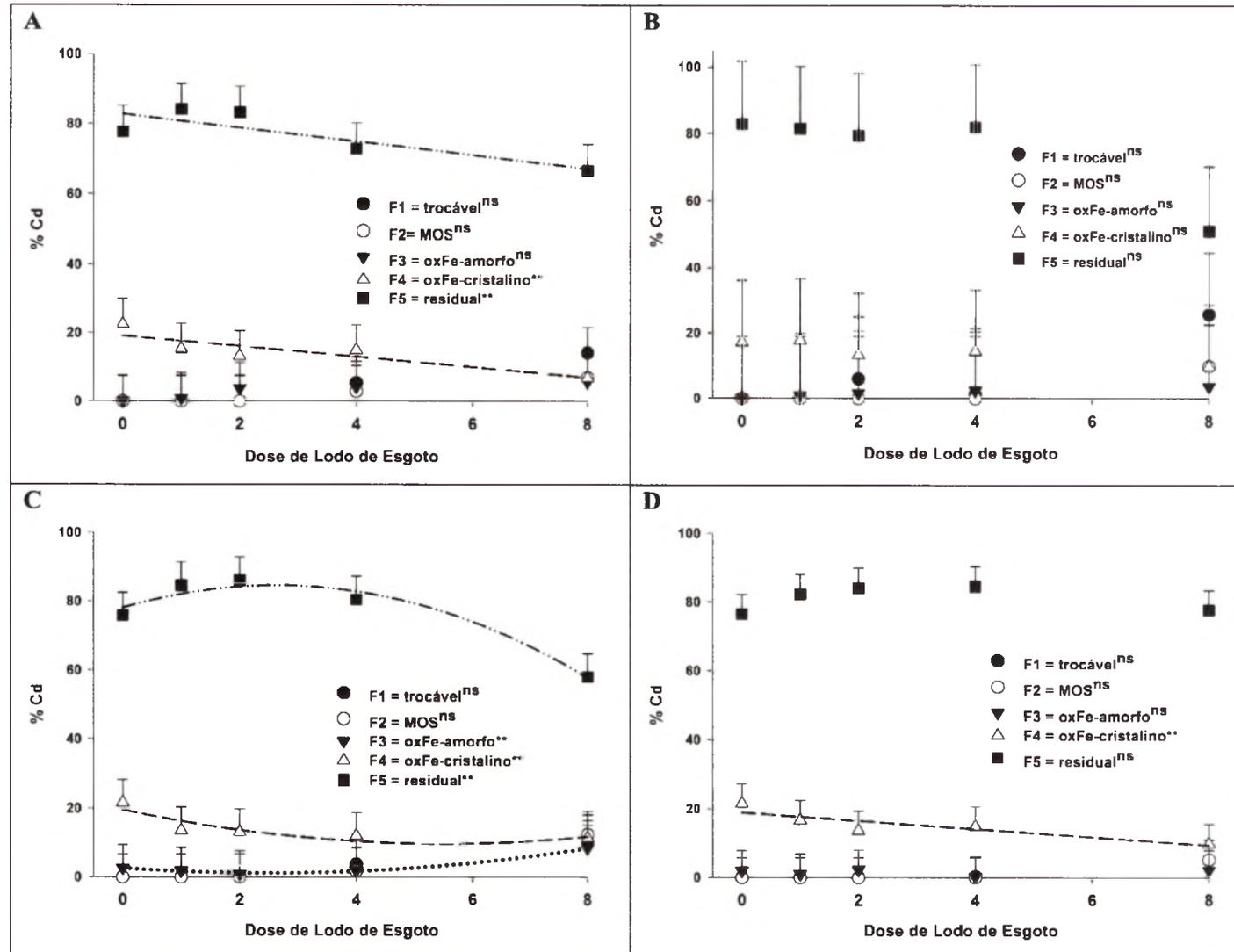


Figura 5. Distribuição do percentual de chumbo nas frações da extração sequencial nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D) em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto. F1 = trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfos; F4= óxidos de Fe cristalino; F5= residual. \*\*regressão significativa. barra de erro = DMS



**Figura 6.** Distribuição do porcentual de cádmio nas frações da extração sequencial nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D) em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto. F1 = trocável; F2= MOS; F3= óxidos de Fe amorfo; F4= óxidos de Fe cristalino; F5= residual. \*\*regressão significativa. barra de erro = DMS

#### 4. CONCLUSÕES

Os teores semi-totais dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no solo não ultrapassaram os valores de intervenção estabelecidos pela legislação brasileira. Os teores semi-totais de todos os metais pesados analisados sofreram influências das doses de lodo de esgoto até a profundidade de 40 cm. Na dose recomendada de aplicação de lodo de esgoto, o metal Zn apresentou até 30% de disponibilidade.

O lodo de esgoto, de modo geral, promoveu aumento expressivo nos teores dos metais pesados na fração orgânica do solo, com exceção do Pb, que o aumento foi mais expressivo na fração óxidos de Fe amorfos. Na dose recomendada de uso do lodo de esgoto, a maior distribuição dos metais está ligada a fração residual do solo, mostrando uma maior estabilidade dos metais no solo e reduzindo o risco de contaminação.

#### REFERÊNCIAS

AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, v.63, p.1650-1658, 1999.

ALCANTARA, S.; PÉREZ, D. V.; ALMEIDA, M. R. A.; SILVA, G. M.; POLIDORO, J. C.; BETTIOL, W. Chemical Changes and Heavy Metal Partitioning in an Oxisol Cultivated with Maize (*Zea mays*, L.) after 5 Years Disposal of a Domestic and an Industrial Sewage Sludge. **Water Air Soil Pollution**, v. 203, p. 3-16, 2009.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 3. ed. Springer Science+Business, 2013. 615p.

ARUNACHALAM, J.; EMONS, H.; KRASNODEBSKA, B.; MOHL, C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, v. 181, p.147-159, 1996.

AZEVEDO, H.; PINTO, C. G. G.; SANTOS, C. Cadmium effects in sunflower: nutritional imbalances in plants and calluses. **Journal of Plant Nutrition**. v. 28, p. 2221-2231, 2005.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. **Lodo de esgoto: Impactos na Agricultura**. Jaguariúna, SP. EMBRAPA Meio Ambiente. 349p. 2006.

BETTIOL, W.; GHINI, R. Impacts of Sewage Sludge in Tropical Soil: A Case Study in Brazil. **Applied and Environmental Soil Science**. v. 2011. p. 1-11, 2011.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I – Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.543-555, 2004.

BRADY, N.; WEIL, R. R. **The Nature and Properties of Soils**. 14th ed. Prentice Hall, 2008. 975p.

CEC - council of the European Communities - **Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture**, 1986.

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo** – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências. São Paulo, 2014. 4p.

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Aplicação de biossólido em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação (Manual Técnico)**. São Paulo, 1999. 35p.

CHANG, A.C.; CROWLEY, D.E.; PAGE, A.L. **Assessing bioavailability of metals in biosolids-treated soils**; WERF Report 97-REM-5, IWA, 2004.

CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society of America Journal**. v. 47. p. 225-232. 1983.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no. 375 de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF, 2006.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no. 420 de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF, 2009.

COSCIONE, A. R.; SILVA, L. F. M.; MARIA, I. C.; ANDRADE, C. A.; FERRACINI, V. L. Solução do solo e análise de componentes principais para monitoramento da aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1654-1662, 2014.

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

DAVIDSON, C.M.; THOMAS, R.P.; MCVEY, S.E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**. v.291, p. 277-286. 1994

DAVIS, R.D.; CALTON-SMITH, C. **Crop as indicators of the significance of contamination of soil by heavy metals**; Technical Report TR140. Water Research Centre, Stevenage, UK. 1980.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

FRANCO, A. **Aplicação do lodo de esgoto em cana-planta como fonte de nitrogênio e fósforo e seu impacto ambiental**. 2009. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009. 96 p.

HOODA, P. S. **Trace elements in soils**. John Wiley and Sons: London, 2010. 618p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. 1. ed. Berlin: Springer, 2007. 550 p.

KHEBOIAN, C.; BEAUR, C.F. Accuracy of selective extraction procedure for metal separation in model aquatic sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 59, p.1417- 1423, 1987.

MA, Y.B.; UREN, N.C. Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. **Geoderma**, v. 84, p.157-168, 1998.

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**, vol.60, n.4, pp. 747-754. 2003.

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

McGRATH, S.P.; CEGARRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. **Journal of Soil Science**, v. 43, p. 313-321. 1992.

MCGRATH, S.P.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WITTER, A. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and the United States. **Environment Reviews**, v. 2, p. 108–118. 1994.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. 1- The fractionation of copper in soils. **Journal of Soil Science**, v.24, p.172-181, 1973.

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

MULLINS, G.L.; MARTENS, D.C.; MILLER, W.P.; KORNEGAY, E.T. & HALLOCK, D.L. Copper availability, form, and mobility in soils from three annual copper enriched hog manure applications. **Journal Environment Quality**. v. 11. p. 316-320. 1982.

NOGUEIRA, T. A. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MARCUSSI, S. A.; MELO, G. M. P.; MARQUES, M. O. Fractionation of Zn, Cd and Pb in a Tropical Soil After Nine-Year Sewage Sludge Applications. **Pedosphere**, v. 20, n. 5, p. 545–556, 2010.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p 2195-2207, 2008.

NOGUEIROL, R. C. **Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn.** 2008. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

NOGUEIROL, R. C.; MELO, W. J.; BERTONCINI, E. I.; ALLEONI, L. R. F. Concentrations of Cu, Fe, Mn, and Zn in tropical soils amended with sewage sludge and composted sewage sludge. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 2929-2938, 2013.

OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar.** 2000. 247 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

PERUZZI, E.; MASCIANDARO, G.; MACCI, C.; DONI, S.; RAVELO, S. G. M.; PERUZZI, P.; CECCANTI, B. Heavy metal fractionation and organic matter stabilization in sewage sludge treatment wetlands. **Ecological Engineering**, v. 37, p. 771-778. 2011.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agrônomo, 2001.284p.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo e Fundação IAC (**Boletim Técnico, 100**), 1997. 285 p.

REVOREDO, M.D.; CINTRA, A.A.D.; BRAZ, L.T.; MELO, W.J. Heavy Metals Availability and Fractions in Soil Amended with Biosolid Composts. **Acta Horticulturae**, n.762, p.365-372, 2007.

SASTRE, I.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C. Behaviour of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. **Land Degradation and Development**, v.12, p.27-33, 2001.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, v.140, p.11-22, 1985.

SHUMAN, L.M. Zinc, manganese and copper in soil fractions. **Soil Science**, v.127, p.10-17, 1979.

SILVA, C. A.; RANGEL, O. J. P.; DYNIA, J. F.; BETTIOL, W; MANZATTO, C. V. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em latossolo sucessivamente tratado com lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 30, no. 2, pp. 353–364, 2006.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com bio sólido.** Piracicaba, 2002. 166f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O’CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v.64, p. 1929-1938, 2006.

SINGH, S.; SINHA, S. Scanning electron microscopic studies and growth response of the plants of *Helianthus annuus* L. grown on tannery sludge amended soil. **Environment International**, v. 30, p. 389-395, 2004.

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

STIGLIANI, W.M. (ed); DOELMAN, P.; SALOMONS, W.; SCHULIN, R.; SMIDT, G.R.B.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. **Chemical Time Bombs: Definition, Concepts and Examples**. International Institute for Applied Systems Analysis. Vienna, Austria. 1991. 22p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v.51, p.844-851, 1979.

TSUTYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgoto. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000. cap.4, p. 69-106.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, V.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in solids and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 51. p. 135-151. 1993.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A**. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1. Washington, DC, 2007. 30 p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Standards for the use and disposal of sewage sludge**, EUA, 1993. (Code of Federal Regulations 40 CFR Part 503).

**CAPÍTULO III - Caracterização da matéria orgânica e interação dos metais pesados ligados a fração orgânica do solo tratado com lodo de esgoto**



## RESUMO

### **Caracterização da matéria orgânica e interação dos metais pesados ligados a fração orgânica do solo tratado com lodo de esgoto**

Por apresentar teores elevados de matéria orgânica e alguns nutrientes, o uso lodo de esgoto em áreas agrícolas tem apresentando benefícios ao solo. Entretanto, o lodo pode causar também alterações nocivas ao sistema edáfico, tais como toxidez por metais pesados, quando usado incorretamente. Objetivou-se com o presente estudo avaliar as quantidades e qualidade da MOS e sua interação com os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em Latossolo onde há oito anos foi interrompido aplicações consecutivas de doses de lodo de esgoto. O experimento está localizado em Jaguariúna-SP, com solo classificado como Latossolo Vermelho distroférrico, onde foram realizadas 6 aplicações sucessivas de lodo de esgoto proveniente da ETE Barueri e cessou as aplicações há oito anos. Utilizaram-se seis tratamentos: controle (0R), adubação mineral (NPK), dose de lodo recomendada (1R) e seus múltiplos 2R, 4R e 8R, em blocos ao acaso, com três repetições. As amostras de solo para foram coletadas nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm. Foi realizada caracterização da matéria orgânica do solo através da determinação do teor total de C, fracionamento químico e físico da MOS, determinação do grau de humificação da MOS. As amostras foram incubadas para degradação da MOS e posteriormente realizou-se extração DTPA para avaliar o comportamento dos metais pesados. As doses de lodo de esgoto alteraram as características da matéria orgânica do solo. As características alteradas pelas doses de lodo de esgoto influenciaram na disponibilidade dos metais pesados após um processo de degradação de parte da matéria orgânica. Na camada 0-5 cm houve um aumento nos teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, entretanto, na camada 20-40 cm houve uma redução dos teores desses elementos, com exceção do Cd.

**Palavras chave:** Humificação da MOS; fracionamento da MOS; bio sólidos; Latossolo



## **ABSTRACT**

### **Characterization of organic matter and interactions of heavy metals associated with the organic fraction of a soil treated with sewage sludge**

Sewage sludge contain high levels of organic matter and some nutrients, ideal for beneficial for use in agricultural soils. However, the sludge can cause impacts to the soil system, such as heavy metal toxicity when used incorrectly. Objective of the study was to evaluate the amount and quality of SOM and its interaction with the metals Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Oxisol in which eight years ago was interrupted consecutive applications of sewage sludge. The experiment is located in Jaguariúna-SP, in soil Oxisol, which were made six successive applications of sewage sludge and ceased applications for eight years. It was used six treatments: control (0R), mineral fertilizer (NPK), recommended sludge dose (1R) and its multiple 2R, 4R and 8R, in a randomized block design with three replications. Soil samples were collected at 0-5; 5-10; 10-20 and 20-40 cm soil layers. Characterization of soil organic matter was carried to a depth of 40 cm there was determination of the total content of C, chemical and physical fractionation of SOM, determining the degree of SOM humification. The samples were incubated for degrading MOS and later was realized DTPA extraction to evaluate the behavior of heavy metals. The applications of sewage sludge doses increased the C content to a depth of 40 cm. Sewage sludge altered the characteristics of the soil organic matter which influenced the availability of heavy metals after a process of degradation of SOM. In the 0-5 cm layer there was an increase in available levels of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, however, in the 20-40 cm layer there was a reduction of the levels of these elements, except for Cd.

**Keywords:** Humification; Fractionation of MOS; Biosolids; Oxisol



## 1. INTRODUÇÃO:

A matéria orgânica do solo (MOS) engloba resíduos de plantas, animais e microrganismos em diversos estágios de decomposição e parte dela encontra-se associada à fração mineral (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006).

Em solos tropicais, geralmente muito intemperizados, a MOS é fundamental para diversos processos químicos, físico-hídricos e biológicos relacionados com a sustentação da produção agrícola (STEVENSON, 1994; CONCEIÇÃO et al., 2005; SHUKLA et al., 2006, 4SANTOS et al., 2010), o que representa um dos pilares do conceito de qualidade do solo (CARTER, 2001; CONCEIÇÃO et al., 2005; SHUKLA et al., 2006; VEZZANI & MIELNICZUK, 2009).

O status de MOS depende do balanço entre entradas e saídas, sendo a principal via de saída caracterizada pelo processo de decomposição do material, que em meio aeróbio tem como produto principal o CO<sub>2</sub>. Para que haja ganho em matéria orgânica ou carbono pelo solo, deve-se minimizar as saídas e incrementar as entradas.

Sistemas de produção que minimizem as saídas de carbono tendem a acumular mais matéria orgânica no solo, tal qual o plantio direto, onde os restos culturais não são incorporados ao solo (SOUZA et al., 2009) e a taxa de decomposição da MOS torna-se sensivelmente inferior aos valores encontrados no sistema convencional de cultivo (TIVET et al., 2013).

Em termos de entradas, são duas as vias principais, uma referente a produção primária da planta ou cultura, em que os restos vegetais da parte aérea e o sistema radicular geralmente representam o aporte de matéria orgânica ou carbono no sistema. O plantio direto também preconiza o aumento no aporte de material orgânico ao solo, pois se fundamenta na manutenção de cobertura morta na superfície do solo e na rotação de culturas (SA et al., 2014), o que resulta em cultivos múltiplos no ano, ou seja, em elevados aportes anuais de material orgânico ao solo (TIVET et al., 2013).

A outra principal via de entrada de material orgânico no sistema consiste na aplicação de fonte externa, geralmente resíduos orgânicos gerados em atividades rurais, agroindústrias ou urbanas (ROMANIW et al., 2015). O retorno desse material para a área agrícola representa forma de reciclagem de matéria e energia, isto é, de reaproveitamento de recursos que provavelmente foram originados na própria atividade agrícola.

Dentre os resíduos orgânicos gerados pela sociedade, merecem destaque os lodos de esgoto, material este gerado no tratamento do esgoto e cuja disposição na agricultura constitui meio potencialmente benéfico ao ambiente (RIGO et al., 2014) e à atividade agrícola

(PEDROZA et al., 2003; GALDOS et al., 2004; BETTIOL & CAMARGO, 2006). Adicionalmente deve-se considerar que a geração de lodo é ou será de ocorrência generalizada no território nacional, uma vez todas as cidades com sistema de coleta e tratamento dos esgotos gerarão esse resíduo. Aspectos de saneamento vêm sendo alvo de políticas e incentivos para sua ampliação, o que conduz a necessidade de repensar a disposição final do lodo de esgoto no ambiente, uma vez que a maior parte desse resíduo segue para aterro sanitário.

Lodos de esgoto possuem de 25 até 60% de material orgânico (COSCIONE et al., 2010) e repetidas aplicações numa mesma área podem incrementar o carbono do solo (KORBOLULEWSKY et al., 2002; FERNANDES et al., 2005; SOARES et al., 2008; NOGUEIROL et al., 2013). A recalcitrância à decomposição de parte do material orgânico aplicado via lodo é parcialmente responsável por tais incrementos (FERNANDES et al., 2005; SOARES et al., 2008). Além de alterações quantitativas, o lodo de esgoto também altera a qualidade da MOS, sendo que aplicações contínuas de lodo resultam em maior acúmulo de substâncias húmicas no solo (DIAS et al., 2007; SANTOS et al., 2010) e alterações na composição e estrutura química das substâncias húmicas (SANTOS et al., 2010).

Como lodos de esgoto também possuem nutrientes e elementos potencialmente tóxicos, os teores dessas espécies químicas também são passíveis de alteração com o uso agrícola do referido resíduo (MARTINS et al., 2003; SILVA et al., 2006; MERLINDO et al., 2010; NOGUEIROL et al., 2013; COSCIONE et al., 2014). Especial atenção tem sido dedicada aos metais pesados, função de riscos ambientais do aumento destes no solo, podendo atingir teores fitotóxicos e/ou entrar na cadeia trófica com impactos ambientais pouco desejáveis (NOGUEIRA et al., 2008).

A definição de critérios para uso agrícola de lodos de esgoto engloba a questão dos metais pesados e o risco ambiental em função do teor no resíduo e da aplicação de cargas acumuladas deste no solo (CONAMA, 2006). No entanto, a interação com a matéria orgânica ainda é questão motivadora de diversos estudos, pois à depender do metal, pode haver redução de sua disponibilidade ou incremento no solo fertilizado com lodo (ALCANTARA et al., 2009).

As cargas negativas da MOS geram atrações dos cátions metálicos, especialmente os cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos (ALLOWAY, 2013). Os modelos moleculares das substâncias húmicas proposto por Schulten e Schnitzer (1997) sugerem a ocorrência de ligações específicas de alguns metais com os grupos funcionais das moléculas de substâncias húmicas. Os complexos metálicos com ácidos fúlvicos, proteínas e aminoácidos livres são, em geral, solúveis, enquanto os formados com ácidos húmicos são insolúveis (SENESI et al., 1986). A complexação de íons metálicos pelas substâncias húmicas é extremamente importante

para a retenção e mobilidade dos metais em solos e águas (SENESI et al., 1986; SPARKS, 2003). Interações entre substâncias húmicas e metais têm sido descritas como troca de íons, sorção superficial, quelação, coagulação e peptização (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Dessa forma, há preocupação quanto a dinâmica entre espécies químicas dos metais pesados ou/ou compartimentos destes no solo em função de sua disponibilidade ao longo do tempo, em que pode ocorrer a liberação de determinado metal anteriormente retido nos constituintes orgânicos e/ou minerais do solo (MCBRIDE, 1995; BETTIOL & CAMARGO, 2006).

Neste contexto, a teoria da “Bomba Relógio” idealizada por McBride (1995), em revisão sobre os teores de metais permitidos pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para uso de lodo de esgoto na agricultura (USEPA, 1993), descreve a possibilidade de ao cessar aplicação de lodo de esgoto e, conseqüentemente, cessar o aporte de matéria orgânica via lodo, haver liberação repentina dos metais pesados que estariam anteriormente ligados a matéria orgânica.

Em função do exposto, a presente pesquisa objetivou avaliar a quantidade e a qualidade da matéria orgânica em solo que recebeu sucessivas aplicações de doses de lodo de esgoto e determinar a interação desta matéria orgânica com a disponibilidade de alguns metais pesados, de forma a, dentre outros aspectos, avançar sobre a questão da teoria da “Bomba Relógio” idealizada por McBride (1995).

## **2. MATERIAL E MÉTODOS.**

### **2.1. Descrição da área experimental**

A área utilizada nesse estudo está localizada no município de Jaguariúna-SP, no Campo Experimental II da Embrapa Meio Ambiente, nas coordenadas 22°43’06” S e 47°01’09” O e altitude de 570 m. O solo foi descrito como Latossolo Vermelho distroférrico de textura argilosa (EMBRAPA, 2006) apresentando, antes do início das aplicações, as seguintes características na camada de 0 a 20 cm: pH em água = 5,8; MO = 25,5 g kg<sup>-1</sup>; P = 3,5 mg dm<sup>-3</sup>; K = 1,51 mmolc dm<sup>-3</sup>; Ca = 27,5 mmolc dm<sup>-3</sup>; Mg = 8,5 mmolc dm<sup>-3</sup>; Al = 1 mmolc dm<sup>-3</sup>; CTC = 73,5 mmolc dm<sup>-3</sup>; V% = 50,8 e argila = 450 g kg<sup>-1</sup> (BETTIOL & GHINI, 2011).

O experimento foi instalado em 1999 e anualmente até 2003 recebeu aplicações de doses de lodo de esgoto proveniente da estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, SP; em que o esgoto tratado possui contribuições domiciliares e industriais. Os tratamentos instalados foram: testemunha absoluta (0R); fertilização mineral (NPK) recomendada para a cultura do milho (RAIJ et al., 1997); dose de lodo de esgoto para fornecer a mesma quantidade de N da fertilização mineral (1R); e duas (2R), quatro (4R) e oito (8R) vezes a dose de lodo de esgoto recomendada. A recomendação da dose de lodo foi baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerou-se 30% como taxa de mineralização do N presente no material. Nos tratamentos com lodo de esgoto foi realizada adubação complementar com potássio via KCl, de forma a igualar o aporte desse nutriente via tratamento com fertilização mineral NPK.

Conforme mencionado, o lodo de esgoto foi aplicado entre os anos de 1999 e 2003 (Tabelas 1 e 2), sendo a distribuição realizada em área total, na superfície do solo, com o material úmido, posteriormente houve incorporação na camada 0 a 20 cm com enxada rotativa. Sempre foi utilizada a cultura do milho como planta teste.

Em 1999 foram realizadas duas aplicações de lodo de esgoto, em abril e em novembro, respectivamente para o fornecimento de N para o milho na safrinha e na safra de verão. Nos demais anos a aplicação do lodo ocorreu entre outubro e novembro. Dessa forma, ao todo foram seis aplicações entre os anos de 1999 e 2003. Após esse período não se fez nova aplicação do resíduo; contudo, houve continuidade no experimento com o cultivo anual de milho no verão e realização de avaliações de solo e planta.

**Tabela 1.** Teor de carbono orgânico e metais pesados do lodo de esgoto da ETE Barueri utilizado nas seis aplicações de lodo, entre 1999 e 2003.

Metais <sup>(1)</sup>	Unidade <sup>(2)</sup>	Aplicações						Concentração máxima permitida no lodo de esgoto <sup>(4)</sup>
		1999 <sup>(3)</sup>	1999	2000	2001	2002	2003	
<b>C-org.</b>	g kg <sup>-1</sup>	248	271	293	354	534	312	--
<b>Cd</b>	mg kg <sup>-1</sup>	12,8	9,5	9,4	16,2	14,0	14,1	39
<b>Pb</b>	mg kg <sup>-1</sup>	364,4	233,0	348,9	137,9	148,7	127	300
<b>Cr</b>	mg kg <sup>-1</sup>	824	1071	1297	609	640	700	1000
<b>Cu</b>	mg kg <sup>-1</sup>	1058	1046	953	683	868	805	1500
<b>Ni</b>	mg kg <sup>-1</sup>	518	483	606	331	270	253	420
<b>Zn</b>	mg kg <sup>-1</sup>	2821	3335	3372	2328	3330	2888	2800

<sup>(1)</sup> Determinado de acordo com EPA 3051 (USEPA, 2007), no IAC (Campinas, São Paulo).

<sup>(2)</sup> Valores apresentados em base de matéria seca.

<sup>(3)</sup> Cultivo em safrinha, sem irrigação

<sup>(4)</sup> CONAMA, 2006 - **Resolução no. 375 de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. (Redigida posteriormente à instalação do experimento)

Tabela adaptada de Bettiol & Camargo (2006) e de Bettiol & Ghini (2011).

O lodo de esgoto utilizado foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri-SP, operada pela Companhia de Saneamento Básico de São Paulo (SABESP), que trata os esgotos de parte da grande São Paulo, constituídos de mistura de esgotos domiciliares e industriais, por isso este resíduo apresenta teores relativamente mais elevados de alguns metais (Tabela 1).

**Tabela 2.** Quantidades de lodo de esgoto aplicados nos seis cultivos de milho

Tratamentos <sup>(1)</sup>	Aplicações						Acumulado
	1999 <sup>(2)</sup>	1999	2000	2001	2002	2003	
	----- Lodo de esgoto (kg ha <sup>-1</sup> – base seca) -----						
<b>1R</b>	8095	3995	5315	5296	3200	3880	29781
<b>2R</b>	16190	7991	10631	10591	6500	7770	59673
<b>4R</b>	32381	15981	21262	21162	12900	15530	119216
<b>8R</b>	64762	31962	42524	42363	258000	31060	470671

<sup>(1)</sup> Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho

<sup>(2)</sup> Cultivo em safrinha, sem irrigação.

Tabela adaptada de Bettiol & Ghini (2011).

Na Tabela 3 são mostrados os valores acumulados de metais em função das sucessivas aplicações de lodo de esgoto ao solo da área experimental, considerando-se as doses aplicadas e os valores de carga acumulada de metais pela aplicação de lodo de esgoto estabelecidas na resolução nº 375 (CONAMA, 2006). Percebe-se que na dose 8R os valores acumulados para Pb, Cr, Cu, Ni e Zn ultrapassaram os limites definidos pela resolução nº 375 (CONAMA, 2006); resolução redigida posteriormente à instalação do experimento. Nota-se que os valores são de carga acumulada aplicada, sem considerar a saída do metal no ambiente e sendo o tratamento 8R foi aplicado por 6 vezes, temos 48 aplicações teóricas.

**Tabela 3.** Total de metais acumulado nas seis aplicações de lodo de esgoto, valores em quilogramas por hectare.

Metais	Tratamentos <sup>(1)</sup>				Carga acumulada permitida de metais pela aplicação do lodo de esgoto <sup>2</sup>
	1R	2R	4R	8R	
	----- kg ha <sup>-1</sup> -----				
<b>Cd</b>	0,38	0,75	1,51	3,01	4
<b>Pb</b>	7,43	14,87	29,74	59,47	41
<b>Cr</b>	25,83	51,66	103,33	206,65	154
<b>Cu</b>	27,33	54,65	109,31	218,61	137
<b>Ni</b>	12,94	25,88	51,77	103,54	74
<b>Zn</b>	88,27	176,54	353,09	706,18	445

<sup>(1)</sup> Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho

<sup>(2)</sup> CONAMA, 2006 - **Resolução no. 375 de 29 de agosto de 2006.** Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências

## 2.2. Amostragem do solo

Para a condução deste estudo foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm em todas as parcelas do experimento, em novembro de 2011, sendo assim, após oito anos da última aplicação de lodo de esgoto. Foram coletados 15 pontos por parcelas. As amostras simples foram homogeneizadas, secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e armazenadas.

## 2.3. Caracterização da matéria orgânica do solo

Para demonstrar se as doses de lodo de esgoto influenciaram nos aspectos de quantidade e qualidade da MOS, diversas análises foram realizadas para melhor confiabilidade.

Foi analisado o teor de carbono das amostras de solo, moídas e passadas em peneiras de 0,150 mm de abertura (100 mesh). Os teores totais de C nas amostras de solo foram quantificados em analisador elementar - LECO CN. O procedimento foi realizado na Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna-SP.

Para estudo do grau de humificação (HFI) da MOS foi realizado determinações dos espectros de emissão de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) nas mesmas amostras de solo utilizadas para determinação do teor total de C. As amostras de solo foram pastilhadas, com a prensagem em uma forma de aço nas dimensões de 1 cm de diâmetro, 2 mm de espessura e aproximadamente 0,5 g de massa (MILORI et al 2006).

A excitação das amostras de solo foi feita com laser de argônio (Coherent – modelo Innova 90C - 458 nm – 300mW) sintonizado na linha de 458 nm com potência de 300 mW. A fluorescência emitida foi coletada por lente convergente e focalizada sobre a fenda do monocromador da marca CVI (1200 g mm<sup>-1</sup> e “blaze” em 500 nm). A detecção foi feita através de fotomultiplicadora Hamamatsu com pico de resposta espectral em 530 nm. A resolução espectral deste sistema para fluorescência de solos é em torno de 4 nm. Como cada pastilha de solo intacto possui duas faces ideais para as medidas de FIL, foram obtidos quatro espectros de FIL para cada pastilha, sendo 2 em cada face. Foram utilizadas duas pastilhas por amostra, foi obtido um total de oito medidas (espectros) de FIL para cada amostra.

Após a obtenção desses dados foi calculado o grau de humificação das amostras de solo intacto, denominada HFIL, que é obtido dividindo-se a área espectral de emissão da

Fluorescência Induzida por Laser (FIL) pelo teor de C da amostra (MILORI et al., 2006). As análises de FIL foram realizadas na Embrapa Instrumentação, São Carlos-SP.

Para compreender os compartimentos da MOS foram realizados dois procedimentos de fracionamento da matéria orgânica, um químico e outro físico-químico.

O fracionamento químico da matéria orgânica foi realizado conforme o recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996), com adaptações de Santos et al. (2009) e Benites et al. (2003). Neste procedimento obtém-se os teores de C nas frações húmicas do solo: ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina (HU). A extração das substâncias húmicas se baseia na solubilidade em meios ácidos ou alcalinos, determinando-se posteriormente o teor de C nas frações AF (C-AF), AH (C-AH) e, HU (C-HU). A extração foi inicialmente feita com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na relação solo:extrator de 1:10 p/v., sob agitação (1 hora), em que utilizou-se 1 g de amostra de solo. Na sequência as amostras permaneceram em repouso por 12 horas, sendo feita a separação do extrato alcalino (EA), que contém as frações AF e AH, e HU realizada por meio de centrifugação a 5.000 G por 10 min. O sobrenadante foi retirado e armazenado em tubos de centrífugas de 50 mL. No material remanescente da fase sólida, após seco em estufa a 40° C, foi quantificado o C da fração HU (C-HU).

Na sequência, o pH do sobrenadante (AH + AF) foi ajustado para  $1,5 \pm 0,5$  com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, permanecendo posteriormente em repouso por 12 h para decantação do precipitado formado. O precipitado é a fração AH, enquanto sobrenadante é a fração AF, sendo separados por centrifugação a 5.000 G por 10 min. Os AH foram rediluídos com 10 mL de solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e teve o volume aferido para 50 mL com água deionizada; já o volume dos AF foi ajustado para 50 mL somente com água deionizada.

Na determinação do teor de C orgânico nas frações HU, AH e AF seguiu-se o método de Yeomans & Bremner (YEOMANS & BREMNER, 1988) com adaptações descritas em Benites et al. (2003). Esse método de determinação é uma variação do método de Walkley-Black e baseia-se na redução do dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) por compostos de carbono orgânico e na subsequente determinação do Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> remanescente por titulação com sulfato ferroso amoniacal. Para as frações AH e AF utilizou-se alíquota de 5 mL de solução do extrato obtido no fracionamento e para HU utilizou todo o resíduo coletado ( $\pm 0,9$  g).

Para execução da marcha analítica para determinação do C nas frações AF e AH as alíquotas de 5 mL foram transferidas para tubos de digestão. Em seguida, foi adicionado 1 mL de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,042 mol L<sup>-1</sup> e 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em cada amostra. Foram preparados 4 brancos, no qual foram adicionados 5 mL de água deionizada, porém, apenas 2 brancos foram

aquecidos para posterior cálculo do fator de correção da normalidade do sulfato ferroso amoniacal. Posteriormente, os tubos foram acondicionados em bloco digestor pré-aquecido e as amostras foram digeridas em temperatura de 150° C, por 30 min; após essa etapa e depois de serem resfriadas, as amostras digeridas foram transferidas para erlenmeyers. Em seguida, foram adicionadas três gotas de solução indicadora de FERROIN (ortofenantrolina monohidratada), sendo as amostras tituladas com sulfato ferroso amoniacal 0,0125 mol L<sup>-1</sup>.

Para a determinação do C na fração HU foi realizado a marcha analítica semelhante de AH e AF, porém com uso de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1667 mol L<sup>-1</sup> e titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,25 mol L<sup>-1</sup>. Os teores de C foram determinados utilizando-se os fundamentos e equação matemática descritos em Benites et al. (2003).

O outro método de fracionamento da MOS foi proposto em Cambardella e Elliot (1992). Esse fracionamento foi aplicado nas amostras das camadas 0-5, 5-10 e 10-20 cm. O método consiste na combinação de dispersão química do solo e posteriormente uma separação física com base no tamanho e na densidade das partículas de matéria orgânica, obtendo-se, assim, o C ligado a fração mineral do solo (C-MIN), o C da fração particulada da MO (C-PMO) e o C da fração leve (C-FL) da MOS. Este procedimento foi realizado na estação experimental Range Cattle Research and Education Center – University of Florida, localizado no estado da Flórida, EUA.

Para separação das frações mencionadas, pesou-se 10 g de amostra de solo em tubos tipo Falcon de 50 mL e adicionou-se 30 mL de solução dispersante de metafosfato de sódio (5 g L<sup>-1</sup>). As amostras foram agitadas por 15 horas a 200 rpm e após esse período, foram lavadas com água deionizada, em peneiras com 53µm de abertura de malha. O material que passou pela peneira representa a fração mineral do solo (argila + silte) e esse foi seco em estufa de circulação força a 50° C.

O material retido na peneira também foi seco em estufa a 50° C e depois da secagem o material foi pesado e transferido para tubos de centrífugas de 50 mL e adicionado 20 mL de iodeto de sódio (NaI) com densidade de 1,8 g cm<sup>-3</sup>. As amostras foram, então, agitadas por 2 minutos e centrifugadas por 15 minutos a 3500 rpm. Após a centrifugação o material sobrenadante foi filtrado e lavado com água deionizada para retirada do NaI. O material retido do filtro foi seco em estufa a 50° C, obtendo assim a fração leve da MOS.

O material precipitado no tubo de centrífuga foi novamente agitado com água deionizada, centrifugado por 15 minutos a 3500 rpm. Após a centrifugação o sobrenadante foi descartado. O material precipitado foi seco em estufa a 50° C, obtendo assim a fração particulada da MOS.

A determinação do C nas frações mineral, pesada e leve foi feita por meio de combustão seca, obtendo-se, assim, o C-Min, o C-PMO e o C-FL. Após obtenção dos teores de C nas três frações, foram calculadas a porcentagem de C em cada fração.

#### 2.4. Metais pesados ligados as frações húmicas da MO

Para análises dos metais ligados as frações húmicas da MO, inicialmente agitou-se as amostras de solo com água deionizada por 2 horas, depois as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi filtrado. Posteriormente procedeu-se o fracionamento químico da matéria orgânica conforme descrito no item anterior, porém, utilizando-se hidróxido de potássio (KOH) no lugar de hidróxido de sódio (NaOH). Essa adaptação foi realizada para evitar problemas com excesso de Na determinação nos metais por ICP-OES, uma vez que o Na pode interferir na nebulização.

Após separar as frações AF, AH e HU, procedeu-se a digestão das frações conforme método 3050 proposto pela USEPA (USEPA, 1996), com uso de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os metais pesados foram determinados em ICP-OES no Instituto Agrônomo – IAC, Campinas-SP.

#### 2.5. Interação entre os metais pesados e a MOS

A interação da MOS com os metais pesados foi estudada através de incubação das amostras de solo, posterior extração dos metais com DTPA e comparação com os teores de metais, obtidos com extração DTPA, antes da incubação (CAP II).

Nessa incubação, utilizaram-se 50 g de amostra de solo, que foram acondicionadas em frascos de vidro de 1L, hermeticamente fechados, com umidade mantida a 70% da capacidade de retenção de água e alojadas em sala climatizada (escuro e a 28 ± 1° C) do Laboratório de Química do Solo e Água, Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna-SP.

A avaliação da mineralização do carbono orgânico foi feita de acordo com o método de respirometria recomendado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental CETESB, Norma Técnica P4.230 (CETESB, 1999), com captura do C-CO<sub>2</sub> emanado utilizando solução padronizada de NaOH de 0,075 mol L<sup>-1</sup>. Os frascos foram abertos periodicamente para a troca da solução da NaOH contida no interior dos mesmos e aquela retirada foi encaminhada para quantificação do CO<sub>2</sub> por meio de leitura da condutividade elétrica (RODELLA & SABOYA, 1999), conforme descrito em COSCIONE & ANDRADE (2006).

O experimento de incubação foi conduzido até a estabilidade das emissões de CO<sub>2</sub>, com finalização no 130º dia. Os valores de C liberado, como CO<sub>2</sub> (C-CO<sub>2</sub>), foram acumulados e ajustados a equação de cinética química de primeira ordem:

$$C\text{-mineralizado} = C_0 * (1 - e^{-k*t})$$

em que:

C-mineralizado = quantidade de carbono (mg kg<sup>-1</sup>) emanada na forma de CO<sub>2</sub> no tempo t;

C<sub>0</sub> = carbono potencialmente mineralizável (mg kg<sup>-1</sup>);

k = constante de velocidade da reação de degradação do carbono orgânico (dia<sup>-1</sup>); e

t = tempo de incubação em dias.

A taxa de mineralização foi calculada pela fórmula:

$$\text{Taxa de mineralização} = \frac{C_0}{COT} * 100$$

em que:

C<sub>0</sub> = carbono potencialmente mineralizável

COT = o carbono orgânico total.

Após o termino da incubação, foi realizada a extração DTPA nas amostras de solo segundo a metodologia proposto por Raij et al (2001).

## 2.6. Estatística

Para as análises relacionadas com o C do solo, os resultados obtidos foram submetidos a análise de variância considerando-se o delineamento em blocos ao acaso e nos casos em que o teste F foi significativo (p<0,05) aplicou-se análise de regressão para as doses de lodo de esgoto. Para comparação dos tratamentos com lodo de esgoto com o tratamento NPK (fertilização mineral), os resultados foram submetidos ao teste de Dunnett, com nível de significância de 5%.

Para os resultados obtidos com os metais em diferentes frações da matéria orgânica do solo e pela extração DTPA, foi realizado análise de variância considerando-se o delineamento em blocos ao acaso e nos casos em que o teste F foi significativo (p<0,05) aplicou-se análise de regressão para as doses de lodo de esgoto. Para comparação dos tratamentos com lodo de esgoto com o tratamento NPK (fertilização mineral), os resultados foram submetidos ao teste de Dunnett, com nível de significância de 5%

Para comparação entre os teores de metais extraídos por DTPA antes e depois da incubação, os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância segundo esquema fatorial 6x5 (6 tratamentos x 5 frações). Nos casos em que o teste F foi significativo a 5% de probabilidade, aplicou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade para comparação de médias.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização da MOS

Foi observado um aumento linear dos teores totais de C no solo, em todas as profundidades avaliadas, com o uso do lodo por seis anos consecutivos e há oito anos da última aplicação (Tabela 4). Contudo, na comparação com o tratamento NPK (fertilização mineral recomendada), apenas os tratamentos 4R e 8R apresentaram diferenças, sendo que na camada 20-40 cm somente no tratamento 8R o teor de C foi maior que no tratamento NPK. Lembrando que nos tratamentos 4R e 8R o aporte de lodo é bem acima do padrão de uso do lodo de esgoto na agricultura. Alguns autores relatam a dificuldade em aumentar o teor de C em solos de clima tropical quando se utilizam doses recomendadas de lodo de esgoto (DIAS et al 2007, BOEIRA & SOUZA, 2007).

**Tabela 4.** Teor total de carbono (C total) do solo em função de aplicações de lodo de esgoto.

Prof cm	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
	C total (g kg <sup>-1</sup> )							
0-5	15,2	14,6 <sup>ns</sup>	14,7 <sup>ns</sup>	16,8 <sup>ns</sup>	17,9*	20,0*	y = 14,711 + 0,699x	0,94
5-10	15,1	14,9 <sup>ns</sup>	15,1 <sup>ns</sup>	16,6 <sup>ns</sup>	18,3*	19,7*	y = 15,022 + 0,626x	0,93
10-20	14,5	14,4 <sup>ns</sup>	15,7 <sup>ns</sup>	16,2 <sup>ns</sup>	17,7*	19,9*	y = 14,883 + 0,649x	0,98
20-40	13,5	13,7 <sup>ns</sup>	13,8 <sup>ns</sup>	14,8 <sup>ns</sup>	15,8 <sup>ns</sup>	17,4*	y = 13,627 + 0,484x	0,98

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

O aumento no teor de C do solo nessa área experimental foi constatado desde os primeiros anos das aplicações de lodo (FERNANDES et al, 2005, DIAS et al 2007, BOEIRA & SOUZA, 2007), entretanto, Boeira e Souza relatam que o incremento de C, em relação ao tratamento NPK, ocorreu somente nas doses mais elevadas (4R e 8R), pois, segundo os autores, foi realizada uma calagem na área antes da terceira aplicação de lodo de esgoto que pode ter influenciado no aceleração da degradação da MOS e no material orgânico de fácil

degradabilidade do lodo. Segundo Parabelo et al. (2015), pelo fato da aplicação de calcário aumentar o pH do solo, podendo torna-lo mais favorável à alguns microrganismos que aceleram a mineralização da MOS. Alguns autores já observaram uma redução de estoques ou concentrações do C em solos agrícolas após a calagem (CHAN & HEENAN, 1999; CAIRES et al., 2006; KOWALENKO & IHNAT, 2013), porém esse efeito tende a ser passageiro, já que alguns estudos demonstram efeitos benéficos da calagem no estoque de C do solo (SIMEK et al., 1999; BRIEDIS et al., 2012; MUÑOZ et al., 2013) devido principalmente ao aumento da produção de biomassa e melhorias nas características físicas do solo.

Apesar de observar um aumento de C do solo com as doses de lodo de esgoto em todas as camadas, somente as doses 4R e 8R foram diferentes em relação ao tratamento NPK. Fernandes et al (2005) observam que após 4 aplicações de lodo de esgoto houve um incremento no teor de C do solo com o aumento da dose até profundidade de 20 cm. Ao se utilizarem da técnica isotópica do delta  $^{13}\text{C}$ , constaram que com o aumento da dose de lodo ocorreu um aumento da contribuição do resíduo na matéria orgânica com solo, porém na dose 1R, dose recomendada, não foi possível observar a contribuição do lodo na matéria orgânica do solo pois o sinal isotópico encontrado foi semelhante ao do controle.

Porém, em função de sucessivas aplicações do lodo houve efeito positivo no teor de C em camadas mais profundas, o que pode ser explicado em função de aporte indireto de material orgânico via sistema radicular do milho e pelo fato que o após cada aplicação de lodo de esgoto era realizado a incorporação do material até profundidade de 20 cm. Nesse caso é importante destacar que mesmo após cessar a aplicação de lodo na área experimental, continuou-se o cultivo de milho na área e o efeito residual do lodo de esgoto proporcionou estímulo ao crescimento das plantas, garantindo maior aporte de C via planta nos tratamentos com maior carga acumulada de lodo.

Observou-se redução linear no grau de humificação com o aumento da dose de lodo de esgoto, independentemente da profundidade avaliada (Tabela 5). Esta diminuição do grau de humificação pode ser atribuída à incorporação de compostos menos humificados provenientes do lodo de esgoto (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004).

Na comparação com o tratamento NPK (adubação convencional) observou diferença apenas nas doses mais elevadas de lodo de esgoto (4R e 8R), independentemente da profundidade avaliada. Nessas doses os aportes de materiais orgânicos foram elevados ao longo das 6 aplicações e de acordo com os resultados obtidos sobre o grau de humificação, pressupõe que ainda há influência do lodo de esgoto, nessas doses, na matéria orgânica do solo após oito anos da última aplicação.

**Tabela 5.** Grau de humificação ( $H_{Fil}$ ) da matéria orgânica do solo em função de aplicações de lodo de esgoto.

Prof cm	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	$r^2$
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
	----- $H_{Fil}$ (u. $\times 10^3$ ) -----							
0-5	22,8	23,4 <sup>ns</sup>	22,7 <sup>ns</sup>	18,7 <sup>ns</sup>	16,6*	15,8*	$y = 22,351 - 966,1x$	0,78
5-10	23,2	21,9 <sup>ns</sup>	22,2 <sup>ns</sup>	19,5 <sup>ns</sup>	16,6*	15,2*	$y = 21,861 - 929,4x$	0,87
10-20	23,7	23,2 <sup>ns</sup>	21,2 <sup>ns</sup>	19,1 <sup>ns</sup>	16,6*	14,9*	$y = 22,026 - 1005x$	0,89
20-40	26,6	25,0 <sup>ns</sup>	25,8 <sup>ns</sup>	23,5 <sup>ns</sup>	20,5 <sup>ns</sup>	18,5*	$y = 25,436 - 929,9x$	0,91

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Na comparação com o tratamento 1R, que é a dose recomendada de adubação com lodo de esgoto, observa que não houve diferença com o tratamento NPK tanto para o grau de humificação como para o teor total de C, o que sugere que após oito anos da última aplicação todo o material orgânico proveniente do lodo pode ter sido totalmente mineralizado ou a humificação desses compostos já esteja estabilizada. Segundo Baldotto et al. (2008) no processo de decomposição da matéria orgânica são formados grupamentos fenólicos e posteriormente são convertidos em quinonas pelos processos oxidações, as quais são precursoras de radicais livres do tipo semiquinonas que se estabilizam com o avanço da humificação.

Os resultados corroboram com Santos et al (2010) que observaram uma redução do grau de humificação da MOS após 7 anos de aplicações de lodo de esgoto, segundo os autores este efeito foi provavelmente devido à incorporação de compostos menos humificados C derivados de lodo de esgoto em comparação com a MOS nativa e, também, devido ao possível aumento da atividade microbiana do solo pelo aporte de matéria orgânica fresca ao solo, ocorrendo a mineralização da MO do lodo no solo.

Favoretto et al (2008) observaram que apesar do aumento do C em áreas de plantio direto ocorreu uma redução no grau de humificação com comparação ao plantio convencional, segundo os autores esse comportamento deve ser em função ao significativo aporte de matéria orgânica fresca na superfície que ocorre no plantio direto, causando uma diluição da matéria orgânica mais humificada, resultando em altos teores de carbono e baixo grau de humificação da matéria orgânica.

Nogueirol et al. (2014), em estudo em área com 13 anos de aplicações anuais de 10 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, observaram um grau de humificação menor nas áreas com uso de lodo de esgoto em comparação a adubação mineral, segundo os autores isto ocorre devido ao aporte e incorporação de matéria orgânica fresca ao solo proveniente do lodo de esgoto.

Após oito anos sem aplicações de lodo de esgoto, não foram observadas diferenças nos teores (Tabela 6) e porcentagens (Figura 1) de carbono na fração AF entre os tratamentos com lodo de esgoto e também na comparação com o tratamento NPK, em todas as camadas analisadas. Pode-se concluir que mesmo com a dose mais elevada de lodo de esgoto, não há mais influência do lodo de esgoto nesta fração após oito anos da última aplicação.

**Tabela 6.** Teor de carbono associado a fração ácido fúlvico (C-AF) do solo em função de aplicações de lodo de esgoto.

Prof	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
cm	----- C-AF (g kg <sup>-1</sup> de solo) -----							
0-5	2,4	2,7 <sup>ns</sup>	2,4 <sup>ns</sup>	3,1 <sup>ns</sup>	2,9 <sup>ns</sup>	3,4 <sup>ns</sup>	ns	ns
5-10	1,1	1,2 <sup>ns</sup>	2,0 <sup>ns</sup>	2,6 <sup>ns</sup>	2,0 <sup>ns</sup>	4,2 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	3,8	4,8 <sup>ns</sup>	5,2 <sup>ns</sup>	5,0 <sup>ns</sup>	5,2 <sup>ns</sup>	5,4 <sup>ns</sup>	ns	ns
20-40	5,8	6,2 <sup>ns</sup>	5,9 <sup>ns</sup>	6,7 <sup>ns</sup>	6,5 <sup>ns</sup>	6,8 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

O lodo de esgoto pode alterar os teores de carbono na fração AF do solo, isso foi observado por Dias et al. (2007) em estudo na mesma área após a 6 aplicações de lodo de esgoto. Os autores observaram incremento nos teores de carbono na AF com o aumento da dose. Porém, por se tratar da fração mais lábil e solúvel, o carbono acumulado nessa fração tende a ser degradado mais facilmente com o fim de aporte de matéria orgânica proveniente do lodo de esgoto.

O teor médio de C-AF na camada 0-5 cm foi de 2,70 g kg<sup>-1</sup> na dose 0R (testemunha); com o aumento das doses de lodo de esgoto, o teor médio na dose 8R foi de 3,4 g kg<sup>-1</sup>. Já na camada 20-40 cm o teor médio de C-AF foi de 6,22 g kg<sup>-1</sup> na dose 0R e de 6,76 g kg<sup>-1</sup> na dose 8R.

Os ácidos fúlvicos são mais solúveis em água, pois são associações de pequenas moléculas hidrofílicas dispersas em solução devido à repulsão eletrostática das cargas negativas provenientes da dissociação dos grupos ácidos, como por exemplo, os carboxílicos, a qualquer valor de pH (SPOSITO, 1989). Considerando-se, portanto, esta solubilidade, a movimentação no perfil do solo explicaria o aumento na concentração de ácidos fúlvicos com a profundidade.

## Ácidos Húmicos

Nas camadas até 10 cm, após oito anos da última aplicação de lodo de esgoto, o teor de carbono associado a fração AH aumentou linearmente com as doses de lodo de esgoto, porém na comparação com o tratamento NPK somente a dose 8R foi diferente (Tabela 7). Os valores variaram de 2,23 g kg<sup>-1</sup> no tratamento sem lodo (0R) até 3,4 g kg<sup>-1</sup> no tratamento 8R. Contudo, a porcentagem de carbono associado a fração AH em relação ao total de carbono não apresentou diferenças entre as doses e também na comparação com o NPK (Figura 1). Nas demais camadas não foram observadas diferenças nos teores e porcentagens de carbono na fração AF na entre os tratamentos com lodo de esgoto e também na comparação com o tratamento NPK.

**Tabela 7.** Teor de carbono associado a fração ácido húmico (C-AH) do solo em função de aplicações de lodo de esgoto.

Prof	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
cm	----- C-AH (g kg <sup>-1</sup> de solo) -----							
0-5	2,4	2,2 <sup>ns</sup>	2,1 <sup>ns</sup>	2,9 <sup>ns</sup>	2,9 <sup>ns</sup>	3,4*	y = 2,271 + 0,120x	0,8044
5-10	3,0	2,9 <sup>ns</sup>	3,3 <sup>ns</sup>	3,5 <sup>ns</sup>	3,6 <sup>ns</sup>	4,3*	y = 3,016 + 0,125x	0,9526
10-20	3,8	3,8 <sup>ns</sup>	3,5 <sup>ns</sup>	3,8 <sup>ns</sup>	4,0 <sup>ns</sup>	3,9 <sup>ns</sup>	y = ns	ns
20-40	3,4	3,3 <sup>ns</sup>	3,7 <sup>ns</sup>	3,7 <sup>ns</sup>	3,8 <sup>ns</sup>	4,0 <sup>ns</sup>	y = ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

A elevação no conteúdo de C-AH pode ser indicativo de melhoria da qualidade dos húmus ou do incremento da atividade biológica, que promove a síntese de substâncias húmicas mais condensadas (ORLOV, 1998). Em estudo desenvolvido na mesma área experimental da presente pesquisa, houve aumento linear do C-AH após seis aplicação de lodo de esgoto, em que os teores na camada 0-10 cm variaram entre 2,94 g kg<sup>-1</sup> na dose 0R até 5,34 g kg<sup>-1</sup> na dose 8R (DIAS et al, 2007).

## Humina

Os teores de C na fração Humina (C-HU) foram influenciados pela aplicação de lodo de esgoto em todas camadas analisadas, porém, somente com efeitos lineares para as camadas abaixo dos primeiros 5 cm de profundidade (Tabela 8). Em comparação com as demais frações, o teor de C-HU foi superior e esta predominância está possivelmente relacionada à estabilidade do C com a fase mineral do solo, resultando em maior resistência à decomposição (STEVENSON, 1982). Na comparação com o tratamento NPK, observou diferenças também a partir dos 5 cm de profundidade e até à camada 20-40 cm (Tabela 08). Não foram observadas

diferenças na porcentagem de C na fração Humina entre os tratamentos com lodo de esgoto e também na comparação com o tratamento NPK, em todas as camadas analisadas (Figura 1).

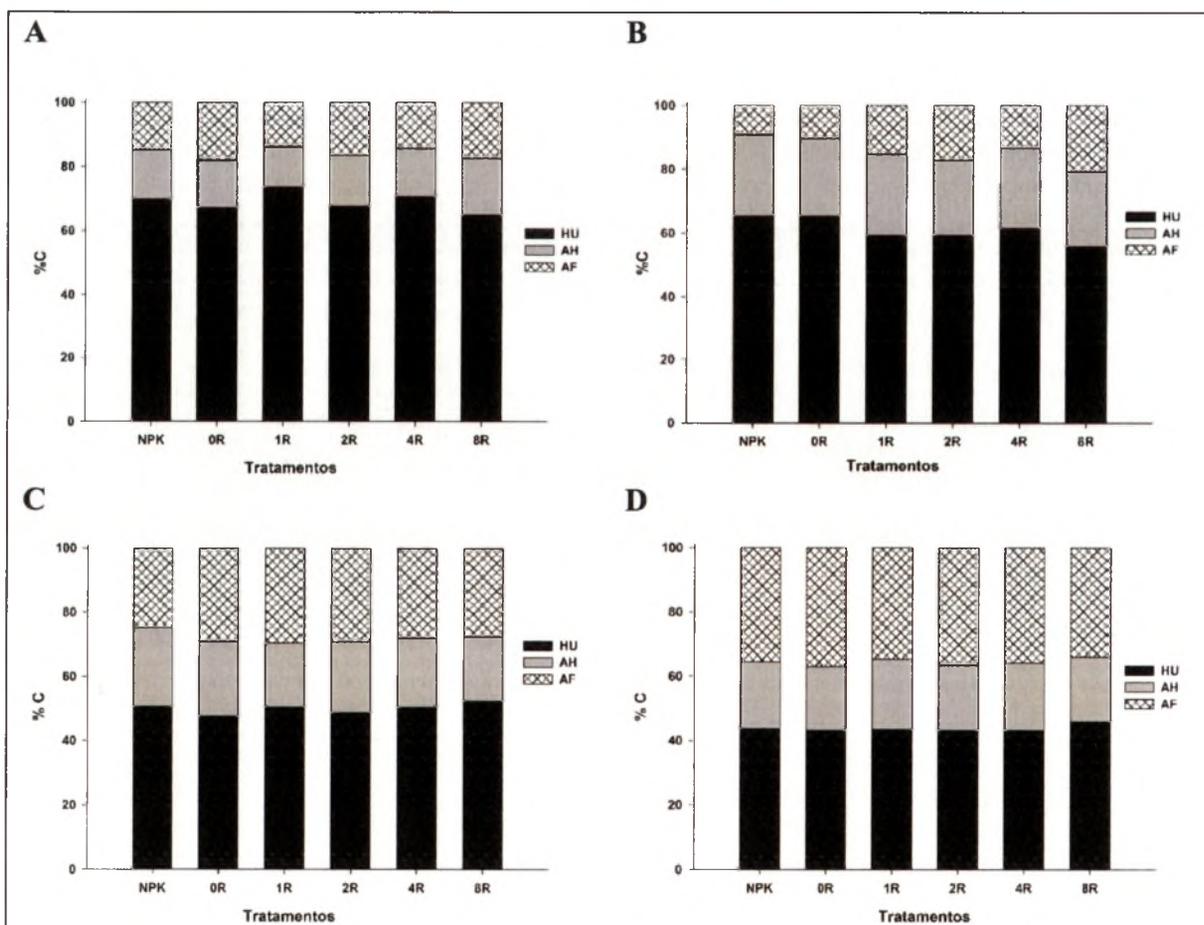
**Tabela 8.** Teor de carbono associado a fração humina (C-HU) do solo em função de aplicações de lodo de esgoto.

Prof cm	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
	----- C-HU (g kg <sup>-1</sup> de solo) -----							
0-5	11,2	10,1 <sup>ns</sup>	12,8 <sup>ns</sup>	12,7 <sup>ns</sup>	13,6 <sup>ns</sup>	12,7 <sup>ns</sup>	$y = 10,635 + 1,361x - 0,139x^2$	0,82
5-10	7,7	7,7 <sup>ns</sup>	7,8 <sup>ns</sup>	8,8 <sup>ns</sup>	8,9 <sup>ns</sup>	10,3*	$y = 7,702 + 0,329x$	0,95
10-20	7,8	7,9 <sup>ns</sup>	8,7 <sup>ns</sup>	8,4 <sup>ns</sup>	9,4*	10,2*	$y = 8,128 + 0,196x$	0,92
20-40	7,1	7,3 <sup>ns</sup>	7,3 <sup>ns</sup>	7,9 <sup>ns</sup>	7,8 <sup>ns</sup>	9,1*	$y = 7,211 + 0,223x$	0,91

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.



**Figura 1.** Porcentagem de C ligado nas frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU) nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D). Dose de lodo de esgoto: 0R = controle; 1R, 2R, 4R, 8R = dose de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto. NPK = adubação mineral.

No fracionamento físico da MOS, foi observado aumento linear no teor de C ligado a fração mineral do solo (C-Min) em todas as camadas analisadas (Tabela 9). Na comparação com o tratamento NPK, somente a dose 8R apresentou valores mais elevados em todas as camadas, a dose 4R diferiu nas camadas 5-10 e 10-20cm. Entretanto, ao analisar a proporção de C-Min em relação ao C total, observa um efeito negativo com o uso das doses de lodo de esgoto nas camadas 0-5 e 5-10 cm (Tabela 10). Esses resultados demonstram que ainda há material menos humificado no solo proveniente do lodo de esgoto, principalmente nas doses mais elevadas (4R e 8R). Os resultados corroboram com os obtidos nas análises de HFil (Grau de Humificação), que apresentou uma redução grau de humificação da MOS com o aumento das doses de lodo de esgoto.

**Tabela 9.** Efeito da aplicação do lodo de esgoto sobre o teor C ligado a fração mineral do solo (C-Min) em diferentes profundidades.

Prof	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
cm	----- C-Min (g kg <sup>-1</sup> da fração) -----							
0-5	22,5	21,8 <sup>ns</sup>	22,5 <sup>ns</sup>	23,7 <sup>ns</sup>	26,2 <sup>ns</sup>	27,4*	y = 22,202 + 0,722x	0,92
5-10	21,5	22,1 <sup>ns</sup>	22,9 <sup>ns</sup>	23,1*	25,3*	27,7*	y = 22,095 + 0,708x	0,99
10-20	22,0	22,0 <sup>ns</sup>	23,1 <sup>ns</sup>	24,4*	25,9*	28,2*	y = 22,483 + 0,746x	0,98

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

**Tabela 10.** Efeito da aplicação do lodo de esgoto sobre a porcentagem C ligado a fração mineral do solo em diferentes profundidades.

Prof	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
cm	----- % -----							
0-5	87,5	87,7 <sup>ns</sup>	87,2 <sup>ns</sup>	86,1 <sup>ns</sup>	83,5 <sup>ns</sup>	79,1*	y = 88,1 - 1,12x	0,99
5-10	85,9	86,5 <sup>ns</sup>	87,5 <sup>ns</sup>	84,0*	84,3*	79,2*	y = 87,1 - 0,95x	0,88
10-20	85,8	89,6 <sup>ns</sup>	86,6 <sup>ns</sup>	83,6*	82,9*	81,8*	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Foi observado aumento linear no teor de C ligado a fração particulada da MOS (C-PMO) nas camadas até 10cm (Tabela 11). Na comparação com o tratamento NPK, somente a dose 8R apresentou valores mais elevados nas mesmas camadas. A proporção de C-PMO teve um aumento linear na cama 5-10 cm, entretanto, os resultados estatísticos em relação ao C da

fração particulada da MOS podem ter sido influenciados pelo alto valor no coeficiente de variação (Tabela 12).

**Tabela 11.** Efeito da aplicação do lodo de esgoto sobre o C ligado a fração particulada da MO do solo (C-PMO) em diferentes profundidades.

Prof	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
cm	----- C-PMO (g kg <sup>-1</sup> da fração) -----							
0-5	0,83	0,91 <sup>ns</sup>	1,05 <sup>ns</sup>	1,25 <sup>ns</sup>	2,65 <sup>ns</sup>	3,56*	y = 0,805 + 0,359x	0,95
5-10	1,32	1,00 <sup>ns</sup>	1,13 <sup>ns</sup>	1,79 <sup>ns</sup>	2,28 <sup>ns</sup>	3,82*	y = 0,930 + 0,358x	0,99
10-20	1,78	0,82 <sup>ns</sup>	1,12 <sup>ns</sup>	2,42 <sup>ns</sup>	2,84 <sup>ns</sup>	3,15 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

**Tabela 12.** Efeito da aplicação do lodo de esgoto sobre a porcentagem C ligado a fração particulada da MO do solo (C-PMO) em diferentes profundidades.

Prof	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
cm	----- % -----							
0-5	3,14	3,7 <sup>ns</sup>	4,0 <sup>ns</sup>	4,5 <sup>ns</sup>	8,2 <sup>ns</sup>	10,1*	ns	ns
5-10	5,2	4,0 <sup>ns</sup>	4,4 <sup>ns</sup>	6,6 <sup>ns</sup>	7,6 <sup>ns</sup>	11,2*	y = 4,04 + 0,90x	0,98
10-20	6,7	3,3 <sup>ns</sup>	4,3 <sup>ns</sup>	8,7 <sup>ns</sup>	9,8 <sup>ns</sup>	9,3 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Não foi observado efeito do lodo de esgoto no teor e porcentagem de C ligado a fração leve da MOS (C-FL) (tabelas 13 e 14). Essa fração é predominante composto por resíduos vegetais, e lembrando que a área está há oito anos sem aplicação de lodo de esgoto, porém continuou o cultivo do milho por esses oito anos.

**Tabela 13.** Efeito da aplicação do lodo de esgoto sobre o C ligado a fração leve da MOS (C-FL) em diferentes profundidades.

Prof	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
cm	----- C-FL (g kg <sup>-1</sup> da fração) -----							
0-5	240 <sup>ns</sup>	240 <sup>ns</sup>	239 <sup>ns</sup>	255 <sup>ns</sup>	255 <sup>ns</sup>	263 <sup>ns</sup>	ns	ns
5-10	201 <sup>ns</sup>	201 <sup>ns</sup>	222 <sup>ns</sup>	270 <sup>ns</sup>	256 <sup>ns</sup>	253 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	235 <sup>ns</sup>	235 <sup>ns</sup>	214 <sup>ns</sup>	237 <sup>ns</sup>	270 <sup>ns</sup>	300 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

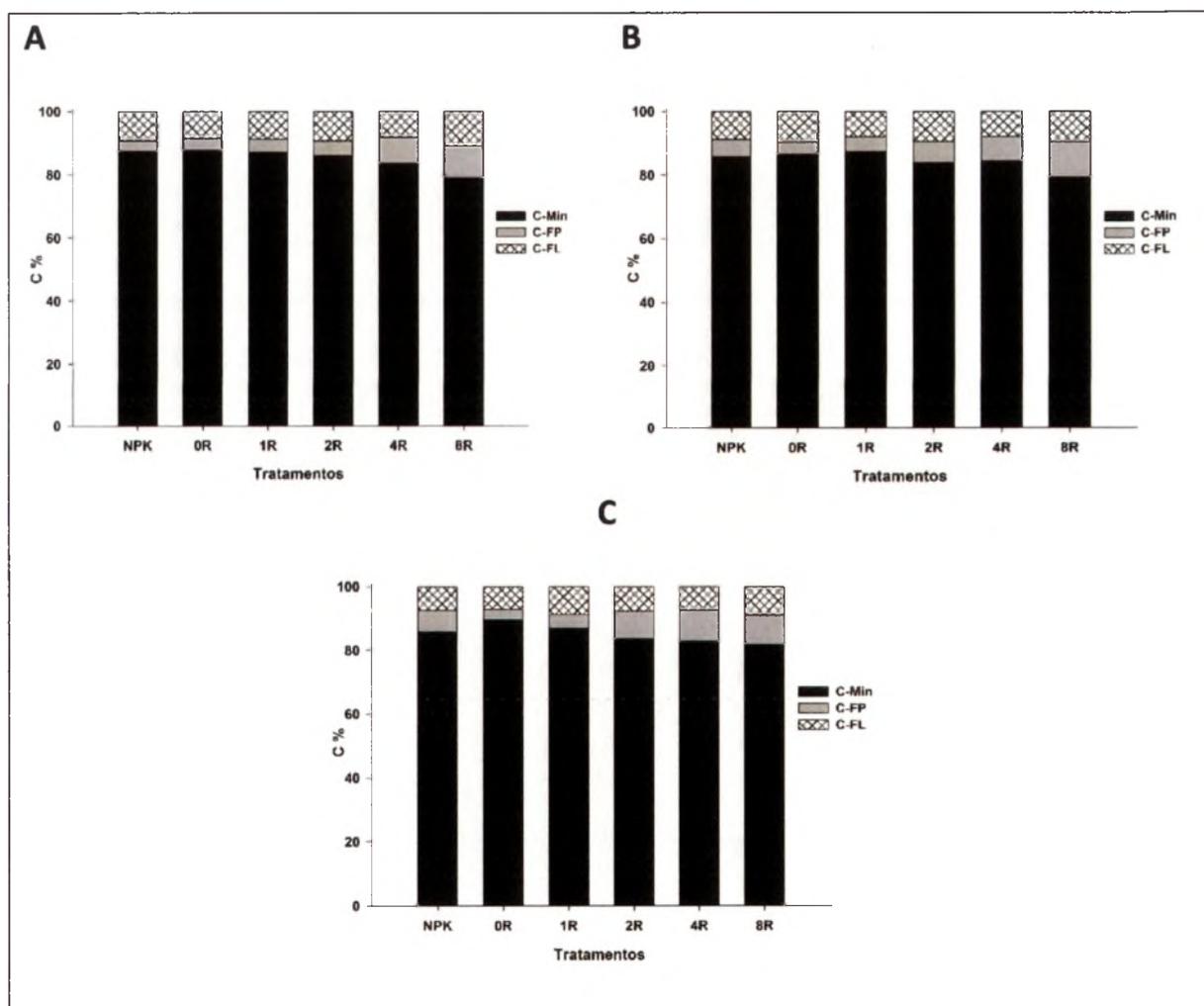
**Tabela 14.** Efeito da aplicação do lodo de esgoto sobre a porcentagem C ligado a fração leve da MOS em diferentes profundidades.

Prof	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
cm	----- % -----							
0-5	9,4	8,5 <sup>ns</sup>	8,8 <sup>ns</sup>	9,4 <sup>ns</sup>	8,3 <sup>ns</sup>	10,8 <sup>ns</sup>	ns	ns
5-10	8,9	9,5 <sup>ns</sup>	8,1 <sup>ns</sup>	9,5 <sup>ns</sup>	8,1 <sup>ns</sup>	9,6 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	7,5	7,1 <sup>ns</sup>	8,9 <sup>ns</sup>	7,7 <sup>ns</sup>	7,4 <sup>ns</sup>	9,0 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.



**Figura 2.** Proporção do C ligado a fração mineral do solo (C-Min), C da fração pesada (C-FP) e leve (C-FL) da MOS, nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C). Tratamentos: 0R = controle; 1R, 2R, 4R, 8R = dose de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto; NPK = adubação mineral recomendada para cultura do milho.

### 3.2. Metais nas frações húmicas do solo

As concentrações dos metais extraídos com água ficaram abaixo do limite de detecção do ICP-OES. As maiores concentrações dos metais foram observadas na fração Humina + Minerais (H+M), seguido pela fração ácido fúlvico (AF). Os resultados corroboram com Nogueira et al (2010), em estudo com os metais Cd e ZN em uma área com aplicação de lodo de esgoto, observaram que as concentrações de Cd e Zn nas frações das substâncias húmicas diminuíam na ordem H+M > AF > AH. Melo et al. (2007), observaram que os maiores teores de Ni encontravam-se na fração H+M, seguido pela fração AF, em área com aplicações sucessivas de lodo de esgoto.

A fração H+M apresentou as maiores concentrações de metais, devido principalmente à elevada presença de óxidos de Fe e Mn no solo, característico desse tipo de Latossolo. Os óxidos de ferro podem reduzir a mobilidade de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn por sorção em sítios de superfície de troca iônica, de co-precipitação, ou formação de minerais secundários de oxidação contendo elementos traço (HOODA, 2010). A capacidade de mobilização dos óxidos de Fe é relativamente alta, que diversos estudos utilizaram-se de técnicas de adição materiais com óxidos de Fe em solos pobres desse oxido como técnica de remediação de metais (GARCÍA-SANCHEZ et al., 1999; POTTER & YOUNG, 1999; MARTIN, 2005).

Apesar dos valores de ácido fúlvico nas amostras de solo não terem apresentado diferenças com as doses de lodo de esgoto (Tabela 6), a concentração dos metais Cu, Ni, Pb, e Cr na fração ácido fúlvico foram influenciadas pelas doses de lodo de esgoto em algumas camadas do solo. Isso pode ser explicado pelo poder de complexação dos metais pelos compostos do ácido fúlvico (CHANG et al., 2004). O alto teor de grupos funcionais nas substâncias húmicas, principalmente ácidos carboxílicos (COOH) e fenólico-OH, pode dissociar liberando íons H<sup>+</sup> e contribuir para a troca iônica, a formação do complexo, adsorção, e/ou reações de quelação com íons metálicos (SIMPSON, 2002; SIMPSON et al., 2002; HOODA, 2010). As frações de ácidos húmicos e fúlvicos podem conter uma vasta gama de grupos funcionais cujas capacidades complexante de metais podem variar consideravelmente (SCHULTEN & SCHNITZER, 1997; SIMPSON et al., 2002; HOODA, 2010).

As doses de lodo de esgoto influenciaram os teores de Cu nas três frações das substâncias húmicas (Tabela 15). Na fração AF, somente na primeira camada teve resposta quadrática, mas demais camadas até 40 cm teve um aumento linear, nos tratamentos com uso de lodo de esgoto os teores variaram de 3,68 a 33,62 mg kg<sup>-1</sup> Cu. Nas frações AH e HU,

ocorreram aumentos lineares em todas as camadas analisadas, os valores de Cu nos tratamentos com lodo de esgoto variaram de 0,41 a 5,98 mg kg<sup>-1</sup> na fração AH e de 15,45 a 45,77 mg kg<sup>-1</sup> na HU. Na comparação entre os tratamentos NPK e 1R, houve diferença apenas nos teores de Cu ligados ao AF, até a profundidade de 20 cm.

**Tabela 15.** Teores de cobre nas frações Ácido Fúlvico, Ácido Húmido e Humina + Minerais, em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>Ácido Fúlvico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	1,81	1,72 <sup>ns</sup>	6,02**	8,86**	16,86**	28,75**	y = 1,720 + 4,035x - 0,082x <sup>2</sup>	0,9987
5-10	2,45	2,13 <sup>ns</sup>	6,91**	10,13**	18,28**	33,62**	y = 2,251 + 3,901x	0,9992
10-20	2,80	2,37 <sup>ns</sup>	7,45**	10,70**	17,38**	28,93**	y = 3,666 + 3,233x	0,9922
20-40	1,72	1,72 <sup>ns</sup>	3,68 <sup>ns</sup>	5,82**	11,14**	17,95**	y = 1,870 + 2,064x	0,9922
<i>Ácido Húmico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,85	0,79 <sup>ns</sup>	1,72 <sup>ns</sup>	2,49**	3,76**	5,98**	y = 1,049 + 0,634x	0,9907
5-10	0,37	0,31 <sup>ns</sup>	0,58 <sup>ns</sup>	0,92**	1,50**	2,53**	y = 0,333 + 0,278x	0,9981
10-20	0,42	0,39 <sup>ns</sup>	0,83 <sup>ns</sup>	1,17**	1,76**	3,18**	y = 0,439 + 0,342x	0,9982
20-40	0,26	0,22 <sup>ns</sup>	0,41 <sup>ns</sup>	0,61 <sup>ns</sup>	1,04**	1,75**	y = 0,228 + 0,192x	0,9984
<i>Humina + Mineral (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	12,59	11,50 <sup>ns</sup>	15,89 <sup>ns</sup>	19,92**	26,47**	39,68**	y = 12,294 + 3,467x	0,9972
5-10	15,43	11,25 <sup>ns</sup>	18,33 <sup>ns</sup>	25,24 <sup>ns</sup>	33,82**	43,28**	y = 14,794 + 3,864x	0,9391
10-20	11,70	10,70 <sup>ns</sup>	15,45 <sup>ns</sup>	17,91 <sup>ns</sup>	27,60**	45,77**	y = 10,319 + 4,389x	0,9970
20-40	13,04	11,95 <sup>ns</sup>	15,71 <sup>ns</sup>	17,21**	22,45**	34,98**	y = 11,995 + 2,822x	0,9943

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\*\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Observou um aumento linear nos teores de Zn na fração AH com o uso das doses de lodo de esgoto em todas as camadas analisadas, no qual os teores de Zn variaram de 0,83 a 15,47 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 16). Na fração HU+M o Zn também foi influenciado pelas doses de lodo de esgoto, sendo que na camada 5-10 cm apresentou aumento linear e nas demais camadas o melhor ajuste foi o quadrático, com os teores variando de 26,61 a 124,23 mg kg<sup>-1</sup>. Na fração AF não houve um ajuste influenciado pelas doses de lodo de esgoto, porém observa-se um aumento no teor de Zn nas maiores doses de lodo de esgoto (4R e 8R). Na fração AF os teores de Zn nos tratamentos com uso de lodo de esgoto variaram de 1,92 a 47,30 mg kg<sup>-1</sup>. Entre os metais analisados, o Zn era o que apresentava maiores concentrações nos lodos de esgoto utilizados. Na comparação entre os tratamentos NPK e 1R, houve diferença apenas nos teores de Zn ligados a Humina+Minerías, nas camadas 0-5 e 20-40 cm.

**Tabela 16.** Teores de zinco nas frações Ácido Fúlvico, Ácido Húmido e Humina + Minerais, em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>Ácido Fúlvico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,80	0,38 <sup>ns</sup>	3,11 <sup>ns</sup>	5,11 <sup>**</sup>	9,86 <sup>**</sup>	19,50 <sup>**</sup>	ns	ns
5-10	2,09	0,28 <sup>ns</sup>	1,98 <sup>ns</sup>	3,45 <sup>ns</sup>	9,37 <sup>**</sup>	21,77 <sup>**</sup>	ns	ns
10-20	1,90	0,72 <sup>ns</sup>	5,66 <sup>ns</sup>	10,16 <sup>**</sup>	22,07 <sup>**</sup>	47,30 <sup>**</sup>	ns	ns
20-40	0,99	0,57 <sup>ns</sup>	1,92 <sup>ns</sup>	3,80 <sup>*</sup>	9,93 <sup>**</sup>	19,32 <sup>**</sup>	ns	ns
<i>Ácido Húmico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,65	0,51 <sup>ns</sup>	1,09 <sup>ns</sup>	1,90 <sup>ns</sup>	2,18 <sup>**</sup>	3,61 <sup>**</sup>	y = 0,760 + 0,366x	0,9572
5-10	0,70	0,50 <sup>ns</sup>	0,83 <sup>ns</sup>	1,19 <sup>ns</sup>	1,34 <sup>ns</sup>	2,12 <sup>**</sup>	y = 0,626 + 0,190x	0,9658
10-20	3,44	2,94 <sup>ns</sup>	5,51 <sup>ns</sup>	7,54 <sup>ns</sup>	10,13 <sup>**</sup>	15,5 <sup>**</sup>	y = 3,812 + 1,502x	0,9832
20-40	1,51	1,23 <sup>ns</sup>	2,19 <sup>ns</sup>	2,90 <sup>ns</sup>	4,46 <sup>**</sup>	7,09 <sup>**</sup>	y = 1,404 + 0,723x	0,9965
<i>Humina + Mineral (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	15,5	11,6 <sup>ns</sup>	32,3 <sup>**</sup>	46,3 <sup>*</sup>	79,2 <sup>**</sup>	104,4 <sup>**</sup>	y = 11,170 + 21,431x - 1,218x <sup>2</sup>	0,9977
5-10	21,4	14,2 <sup>ns</sup>	39,3 <sup>ns</sup>	63,7 <sup>*</sup>	92,9 <sup>**</sup>	124,2 <sup>**</sup>	y = 27,179 + 13,230x	0,9319
10-20	12,7	11,8 <sup>ns</sup>	27,9 <sup>ns</sup>	36,9 <sup>**</sup>	64,6 <sup>**</sup>	90,3 <sup>**</sup>	y = 11,501 + 15,774x - 0,737x <sup>2</sup>	0,9959
20-40	15,5	14,1 <sup>ns</sup>	26,6 <sup>**</sup>	36,3 <sup>**</sup>	60,4 <sup>**</sup>	89,7 <sup>**</sup>	y = 13,541 + 13,249x - 0,463x <sup>2</sup>	0,9984

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\*\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett.  
ns = não significativo.

Na primeira camada de solo analisada, 0-5 cm, as doses de lodo de esgoto influenciaram os teores de Ni nas frações húmicas do solo, porém, apenas na fração AH que observou aumento linear nos teores de Ni até a profundidade de 40 cm (Tabela 17). Os teores de Ni, nos tratamentos com uso de lodo de esgoto, na AH variaram de 0,11 a 1,72 mg kg<sup>-1</sup>. Na comparação entre os tratamentos NPK e 1R, houve diferença nos teores de Ni ligados as AF e AH apenas na camada 0-5 cm.

Observou um aumento linear nos teores de Pb na fração AF com o uso das doses de lodo de esgoto em todas as camadas analisadas, no qual os teores de Pb variaram de 0,16 a 2,14 mg kg<sup>-1</sup> nos tratamentos com uso de lodo de esgoto (Tabela 189). Na fração AH não houve um ajuste influenciado pelas doses de lodo de esgoto em todas as camadas. Na fração HU+M, somente na camada 5-10cm que não houve aumento linear com as doses de lodo de esgoto. Os teores de Pb nos tratamentos com lodo de esgoto variaram de 8,19 a 15,93 mg kg<sup>-1</sup> na fração H+M. Não houve diferença nos teores de Pb ligados as frações húmicas entre os tratamentos NPK e 1R.

**Tabela 17.** Teores de níquel nas frações Ácido Fúlvico, Ácido Húmido e Humina + Minerais, em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>Ácido Fúlvico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,10	0,04 <sup>ns</sup>	0,85**	1,47**	2,66**	4,86**	y = 0,202 + 0,591x	0,9963
5-10	0,22	0,05 <sup>ns</sup>	0,61 <sup>ns</sup>	0,99**	2,32**	4,79**	ns	ns
10-20	0,33	0,17 <sup>ns</sup>	1,28 <sup>ns</sup>	2,10**	4,09**	7,26**	ns	ns
20-40	0,10	0,03 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>	1,01**	1,72**	3,37**	ns	ns
<i>Ácido Húmico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,03	0,02 <sup>ns</sup>	0,15**	0,19**	0,33**	0,62**	y = 0,044 + 0,072x	0,9926
5-10	0,11	0,17 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	0,40**	y = 0,124 + 0,034x	0,9160
10-20	0,61	0,53 <sup>ns</sup>	0,72 <sup>ns</sup>	0,94**	1,15**	1,72**	y = 0,579 + 0,145x	0,9912
20-40	0,25	0,23 <sup>ns</sup>	0,32 <sup>ns</sup>	0,39 <sup>ns</sup>	0,52**	0,83**	y = 0,234 + 0,074x	0,9983
<i>Humina + Mineral (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	6,24	5,39 <sup>ns</sup>	8,09 <sup>ns</sup>	10,37**	14,62**	18,17**	y = 5,304 + 2,970x - 0,170x <sup>2</sup>	0,9993
5-10	7,10	5,90 <sup>ns</sup>	9,70 <sup>ns</sup>	13,26 <sup>ns</sup>	16,76 <sup>ns</sup>	14,44 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	5,71	5,17 <sup>ns</sup>	8,29 <sup>ns</sup>	9,28**	12,69**	18,10**	y = 6,069 + 1,545x	0,9836
20-40	7,24	6,85 <sup>ns</sup>	9,02 <sup>ns</sup>	9,74**	12,92**	17,70**	y = 7,263 + 1,327x	0,9923

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

**Tabela 18.** Teores de chumbo nas frações Ácido Fúlvico, Ácido Húmido e Humina + Minerais, em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>Ácido Fúlvico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,23	0,14 <sup>ns</sup>	0,28 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>	0,58**	1,20**	y = 0,127 + 0,130x	0,9909
5-10	0,69	0,35 <sup>ns</sup>	0,40 <sup>ns</sup>	0,52 <sup>ns</sup>	0,79 <sup>ns</sup>	1,42**	y = 0,282 + 0,138x	0,9860
10-20	0,57	0,26 <sup>ns</sup>	0,62 <sup>ns</sup>	0,85 <sup>ns</sup>	1,09 <sup>ns</sup>	2,14**	y = 0,324 + 0,223x	0,9847
20-40	0,24	0,12 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>	0,54**	1,00**	y = 0,074 + 0,114x	0,9910
<i>Ácido Húmico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,32	0,31 <sup>ns</sup>	0,35 <sup>ns</sup>	0,40 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>	0,30 <sup>ns</sup>	ns	ns
5-10	0,86	0,62 <sup>ns</sup>	0,62 <sup>ns</sup>	0,88 <sup>ns</sup>	0,55 <sup>ns</sup>	0,54 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	0,65	0,91 <sup>ns</sup>	0,92 <sup>ns</sup>	0,81 <sup>ns</sup>	0,82 <sup>ns</sup>	0,95 <sup>ns</sup>	ns	ns
20-40	0,62	0,51 <sup>ns</sup>	0,48 <sup>ns</sup>	0,59 <sup>ns</sup>	0,51 <sup>ns</sup>	0,66 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>Humina + Mineral (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	8,04	7,64 <sup>ns</sup>	8,61 <sup>ns</sup>	10,97**	11,81**	15,62**	y = 8,017 + 0,971x	0,9657
5-10	6,91	7,05 <sup>ns</sup>	8,49 <sup>ns</sup>	10,40 <sup>ns</sup>	14,06 <sup>ns</sup>	12,66 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	7,75	9,06 <sup>ns</sup>	8,19 <sup>ns</sup>	9,42 <sup>ns</sup>	11,79**	15,93**	y = 7,995 + 0,961x	0,9477
20-40	8,73	8,73 <sup>ns</sup>	8,97 <sup>ns</sup>	10,56 <sup>ns</sup>	12,92**	15,13**	y = 8,724 + 0,846x	0,9608

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Alguns valores de Cd ficaram abaixo no limite de detecção do ICP-OES na fração AF. Não houve efeito do lodo de esgoto nas frações AF e AH (Tabela 19). Na fração H+M houve aumento linear no teor de Cd em função das doses de lodo de esgoto nas camadas 0-5 e 10-20

cm. Os teores de Cd nos tratamentos com uso de lodo de esgoto variaram de <0,01 a 0,143 mg kg<sup>-1</sup> na fração AF, 0,03 a 0,12 mg kg<sup>-1</sup> na fração AH e 0,587 a 1,133 mg kg<sup>-1</sup> na fração H+M. Na comparação entre os tratamentos NPK e 1R, houve diferença apenas nos teores de Cd ligados a fração AF na camada 5-10 cm.

**Tabela 19.** Teores de cádmio nas frações Ácido Fúlvico, Ácido Húmido e Humina + Minerais, em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>Ácido Fúlvico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,010	0,007 <sup>ns</sup>	0,010 <sup>ns</sup>	0,030 <sup>**</sup>	0,060 <sup>**</sup>	0,110 <sup>**</sup>	ns	ns
5-10	0,057	0,017 <sup>**</sup>	0,023 <sup>**</sup>	0,033 <sup>ns</sup>	0,073 <sup>ns</sup>	0,143 <sup>**</sup>	ns	ns
10-20	nd	nd	nd	nd	0,027	0,113	ns	ns
20-40	0,020	nd	nd	0,023 <sup>ns</sup>	0,063 <sup>**</sup>	0,093 <sup>**</sup>	ns	ns
<i>Ácido Húmico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,086	0,067 <sup>ns</sup>	0,063 <sup>ns</sup>	0,067 <sup>ns</sup>	0,053 <sup>ns</sup>	0,063 <sup>ns</sup>	ns	ns
5-10	0,105	0,073 <sup>ns</sup>	0,077 <sup>ns</sup>	0,097 <sup>ns</sup>	0,067 <sup>ns</sup>	0,080 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	0,011	0,013 <sup>ns</sup>	0,033 <sup>ns</sup>	0,037 <sup>ns</sup>	0,010 <sup>ns</sup>	0,003 <sup>ns</sup>	ns	ns
20-40	0,121	0,110 <sup>ns</sup>	0,113 <sup>ns</sup>	0,120 <sup>ns</sup>	0,100 <sup>ns</sup>	0,127 <sup>ns</sup>	ns	ns
<i>Humina + Mineral (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,574	0,507 <sup>ns</sup>	0,587 <sup>ns</sup>	0,667 <sup>ns</sup>	0,723 <sup>ns</sup>	0,960 <sup>**</sup>	y = 0,526 + 0,054x	0,9846
5-10	0,565	0,533 <sup>ns</sup>	0,620 <sup>ns</sup>	0,800 <sup>ns</sup>	0,843 <sup>ns</sup>	0,713 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	0,607	0,620 <sup>ns</sup>	0,737 <sup>**</sup>	0,793 <sup>**</sup>	0,840 <sup>**</sup>	1,133 <sup>**</sup>	y = 0,646 + 0,060x	0,9691
20-40	0,583	0,570 <sup>ns</sup>	0,650 <sup>ns</sup>	0,660 <sup>ns</sup>	0,713 <sup>**</sup>	0,863 <sup>**</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Os teores de Cr foram influenciados em todas as frações químicas da matéria orgânica (Tabela 20). Somente na camada 5-10 cm não houve ajuste nas frações AF e H+M. Na fração AH houve aumento linear em todas as camadas em função das doses de lodo de esgoto. Nas frações AF e H+M houve aumento linear nas camadas 0-5 e 20-40cm. Os teores de Cr nos tratamentos com uso de lodo de esgoto variaram de 0,82 a 9,56 mg kg<sup>-1</sup> na fração AF, 1,63 a 8,54 mg kg<sup>-1</sup> na fração AH e 46,62 a 63,52 mg kg<sup>-1</sup> na fração H+M. Na comparação entre os tratamentos NPK e 1R, houve diferença apenas nos teores de Cr ligados a fração AF nas camadas 0-5 e 10-20 cm.

**Tabela 20.** Teores de cromo nas frações Ácido Fúlvico, Ácido Húmido e Humina + Minerais, em solo fertilizado com doses de lodo de esgoto e considerando-se quatro camadas de amostragem do solo até 40 cm de profundidade.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
<i>Ácido Fúlvico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	0,49	0,41 <sup>ns</sup>	1,24**	1,97**	3,37**	6,47**	y = 0,439 + 0,752x	0,9996
5-10	1,07	0,45 <sup>ns</sup>	1,35 <sup>ns</sup>	1,98 <sup>ns</sup>	4,05**	8,46**	ns	ns
10-20	0,98	0,76 <sup>ns</sup>	2,17**	3,38**	5,71**	9,56**	y = 0,782 + 1,374x - 0,035x <sup>2</sup>	0,9999
20-40	0,63	0,48 <sup>ns</sup>	0,82 <sup>ns</sup>	1,76**	2,58**	4,80**	y = 0,456 + 0,543x	0,9929
<i>Ácido Húmico (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	2,01	1,79 <sup>ns</sup>	2,41 <sup>ns</sup>	2,79 <sup>ns</sup>	3,47**	4,90**	y = 1,949 + 0,375x	0,9925
5-10	1,70	1,38 <sup>ns</sup>	1,63 <sup>ns</sup>	2,02 <sup>ns</sup>	2,30**	3,02**	y = 1,470 + 0,200x	0,9788
10-20	4,51	4,28 <sup>ns</sup>	5,48 <sup>ns</sup>	6,40 <sup>ns</sup>	6,88**	8,54**	y = 4,861 + 0,485x	0,9286
20-40	3,28	2,85 <sup>ns</sup>	3,28 <sup>ns</sup>	3,86 <sup>ns</sup>	4,25 <sup>ns</sup>	5,40**	y = 3,011 + 0,306x	0,9772
<i>Humina + Mineral (mg kg<sup>-1</sup> TFSA)</i>								
0-5	49,67	46,05 <sup>ns</sup>	47,56 <sup>ns</sup>	54,02 <sup>ns</sup>	62,99**	70,94**	y = 46,534 + 3,260x	0,9536
5-10	44,83	43,21 <sup>ns</sup>	49,23 <sup>ns</sup>	57,75 <sup>ns</sup>	69,23 <sup>ns</sup>	63,52 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	41,65	40,18 <sup>ns</sup>	46,62 <sup>ns</sup>	50,90 <sup>ns</sup>	55,06**	74,82**	y = 41,180 + 4,113x	0,9824
20-40	46,45	48,68 <sup>ns</sup>	48,17 <sup>ns</sup>	52,16 <sup>ns</sup>	63,21**	68,66**	y = 47,776 + 2,780x	0,9171

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Os valores obtidos com os teores dos metais Cu, Pb, Ni e Zn nas frações AF e AH dos tratamentos com lodo de esgoto, foram submetidos ao teste de correlação com os valores obtidos com o DTPA (Capítulo II). Não foi feito teste de correlação com os metais Cd e Cr pois em algumas amostras os teores desses elementos estiveram abaixo do limite de detecção na extração DTPA e nas frações AF e AH.

Os metais Cu, Pb, Ni e Zn apresentam correlação positiva em todas as camadas analisadas, no qual os valores de DTPA foram considerados como variáveis dependentes dos valores da fração AF (Tabela 21). Na outra correlação, no qual os valores de DTPA foram considerados como variáveis dependentes dos valores da fração AH, apenas o metal Pb não apresentou correlação independentemente da camada de solo, já os demais metais as correlações foram positivas em todas as camadas (Tabela 22)

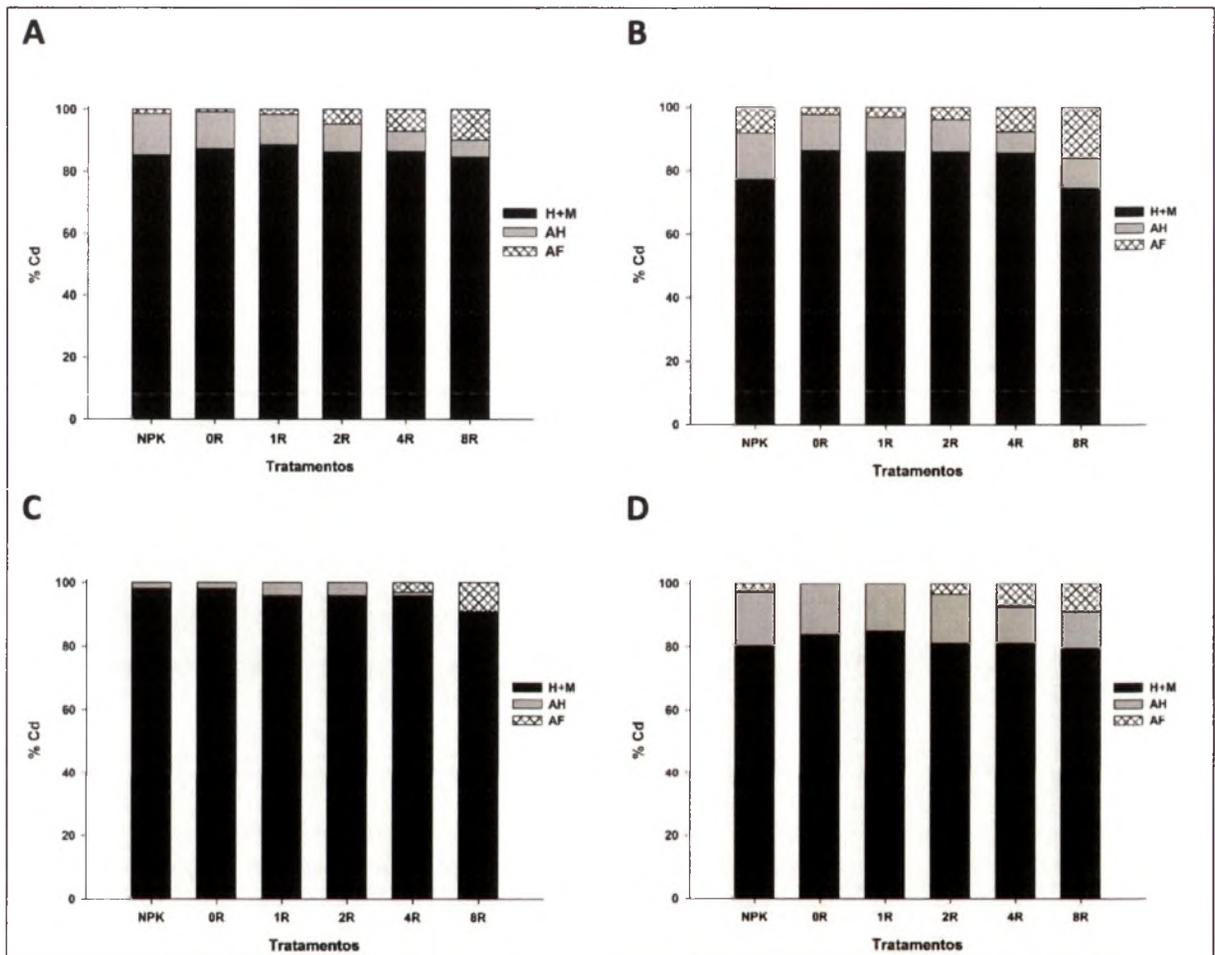
**Tabela 21.** Correlações entre os teores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) disponíveis e na fração ácido fúlvico dos metais Cu, Pb, Ni e Zn nas profundidades 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 em solo tratado sucessivamente do lodo de esgoto.

Prof.	Equação	$r^2$	Teste P
<i>Cu</i>			
0-5	$y = -0,592 + 0,490x$	0,991	<0,001
5-10	$y = -1,909 + 0,847x$	0,949	<0,001
10-20	$y = -2,508 + 1,047x$	0,949	<0,001
20-40	$y = -0,560 + 0,953x$	0,975	<0,001
<i>Pb</i>			
0-5	$y = 0,738 + 0,920x$	0,888	<0,001
5-10	$y = 1,123 + 1,365x$	0,441	0,007
10-20	$y = 1,468 + 1,071x$	0,865	<0,001
20-40	$y = 1,413 + 1,917x$	0,945	<0,001
<i>Ni</i>			
0-5	$y = -0,178 + 0,665x$	0,979	<0,001
5-10	$y = 0,0057 + 1,154x$	0,851	<0,001
10-20	$y = -0,413 + 0,970x$	0,988	<0,001
20-40	$y = -0,104 + 1,317x$	0,945	<0,001
<i>Zn</i>			
0-5	$y = 0,599 + 1,913x$	0,970	<0,001
5-10	$y = 7,062 + 2,510x$	0,703	<0,001
10-20	$y = 3,902 + 1,598x$	0,938	<0,001
20-40	$y = 0,579 + 2,831x$	0,988	<0,001

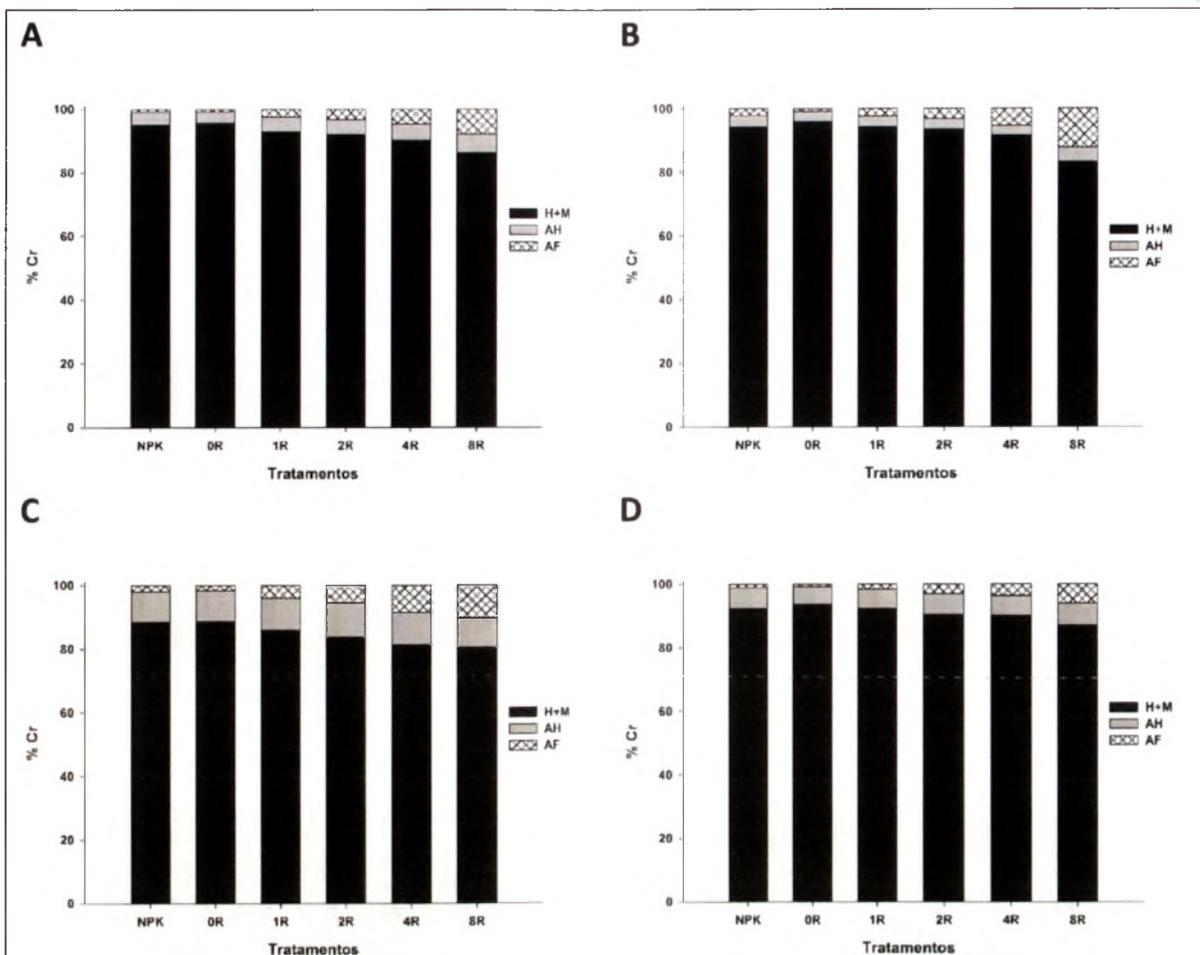
**Tabela 22.** Correlações entre os teores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) disponíveis e na fração ácido húmico dos metais Cu, Pb, Ni e Zn nas profundidades 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 em solo tratado sucessivamente do lodo de esgoto.

Prof.	Equação	$r^2$	Teste P
<i>Cu</i>			
0-5	$y = -1,869 + 2,500x$	0,951	<0,001
5-10	$y = -2,097 + 9,891x$	0,818	<0,001
10-20	$y = -2,913 + 9,817x$	0,972	<0,001
20-40	$y = -0,669 + 9,675x$	0,923	<0,001
<i>Pb</i>			
0-5	ns	ns	0,820
5-10	ns	ns	0,394
10-20	ns	ns	0,749
20-40	ns	ns	0,117
<i>Ni</i>			
0-5	$y = -0,273 + 5,391x$	0,976	<0,001
5-10	$y = -0,810 + 12,609x$	0,519	0,002
10-20	$y = -3,253 + 5,656x$	0,956	<0,001
20-40	$y = -1,785 + 7,408x$	0,944	<0,001
<i>Zn</i>			
0-5	$y = -3,844 + 10,205x$	0,811	<0,001
5-10	$y = -10,525 + 30,223x$	0,579	<0,001
10-20	$y = -17,435 + 5,866x$	0,933	<0,001
20-40	$y = -11,382 + 8,979x$	0,939	<0,001

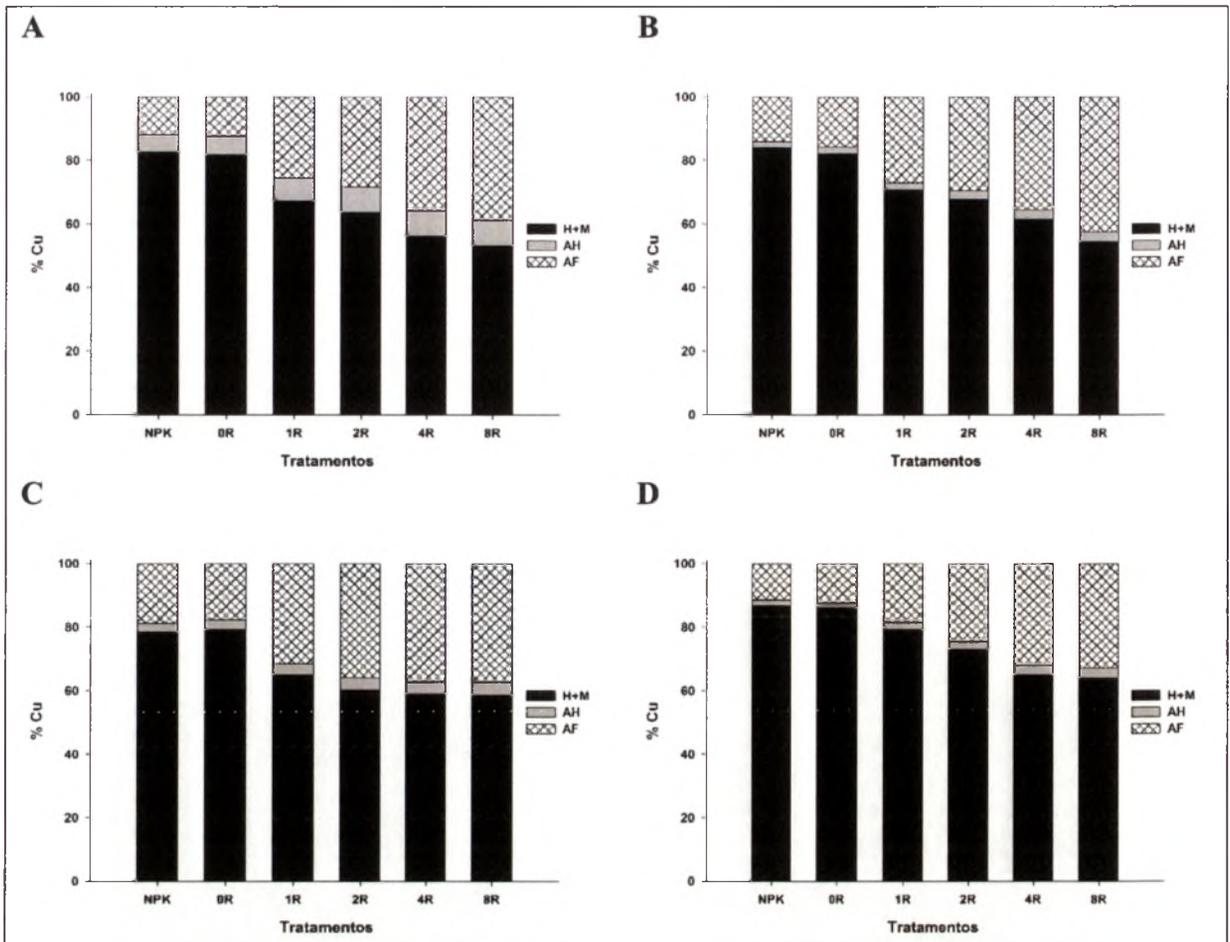
As figuras 3 a 8 apresentam as proporções dos metais analisados nas frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH), humina mais minerais (H+M) nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 a 20-40 cm.



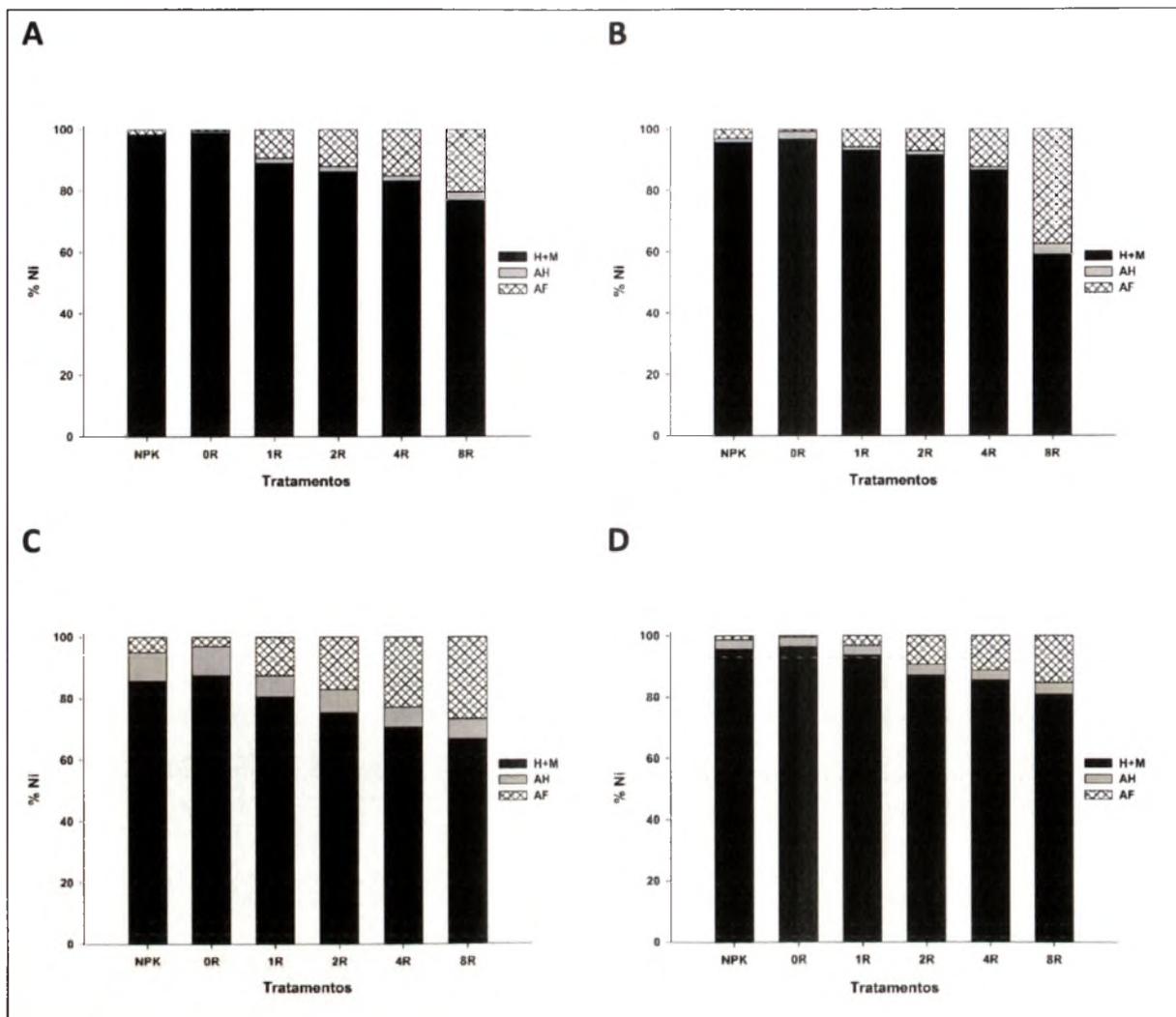
**Figura 3.** Proporções dos teores de Cd nas frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH), humina + minerais (H+M) nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D). Dose de lodo de esgoto: 0R = controle; 1R, 2R, 4R, 8R = dose de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto.



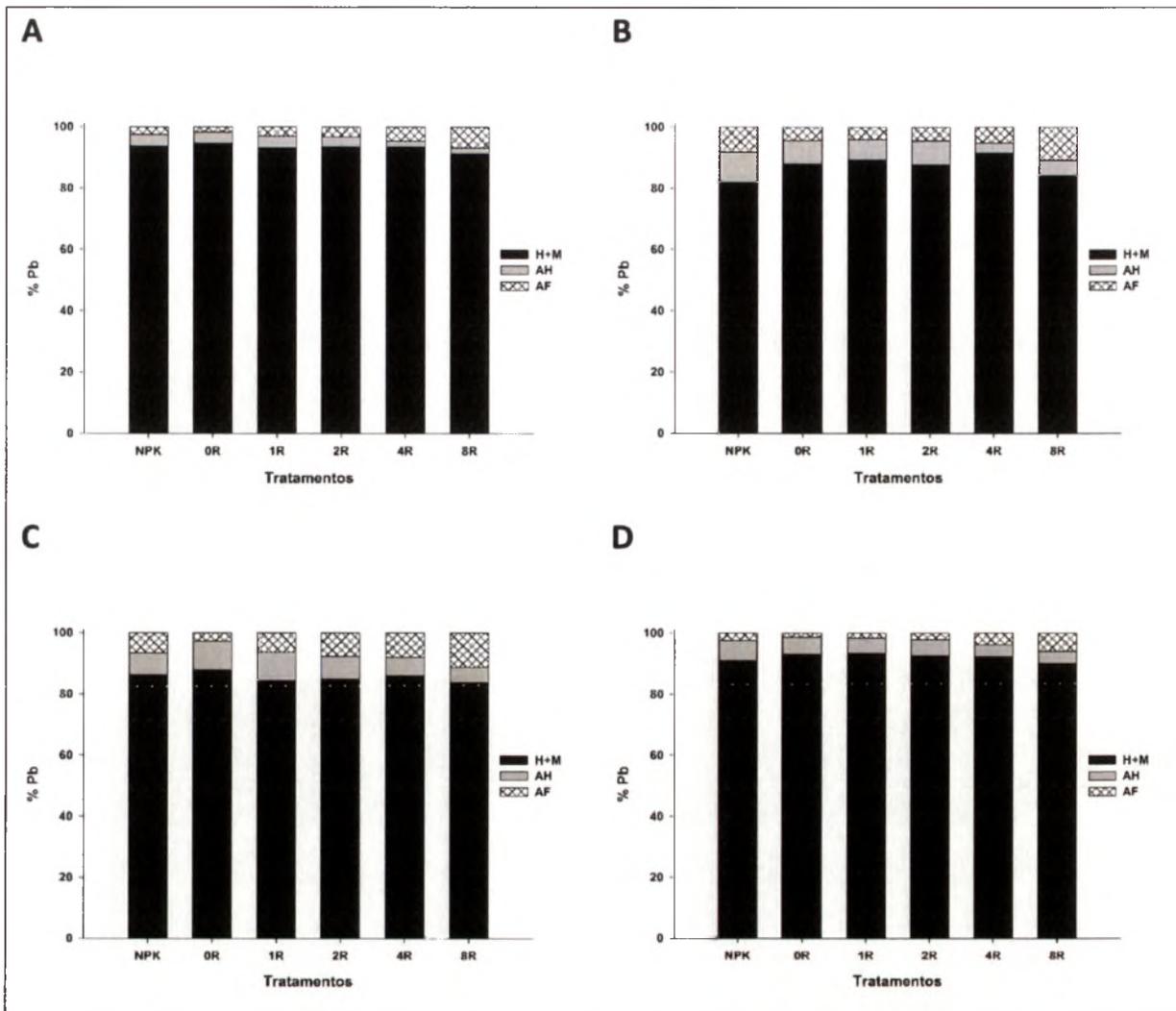
**Figura 4.** Proporções dos teores de Cr nas frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH), humina + minerais (H+M) nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D). Dose de lodo de esgoto: 0R = controle; 1R, 2R, 4R, 8R = dose de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto.



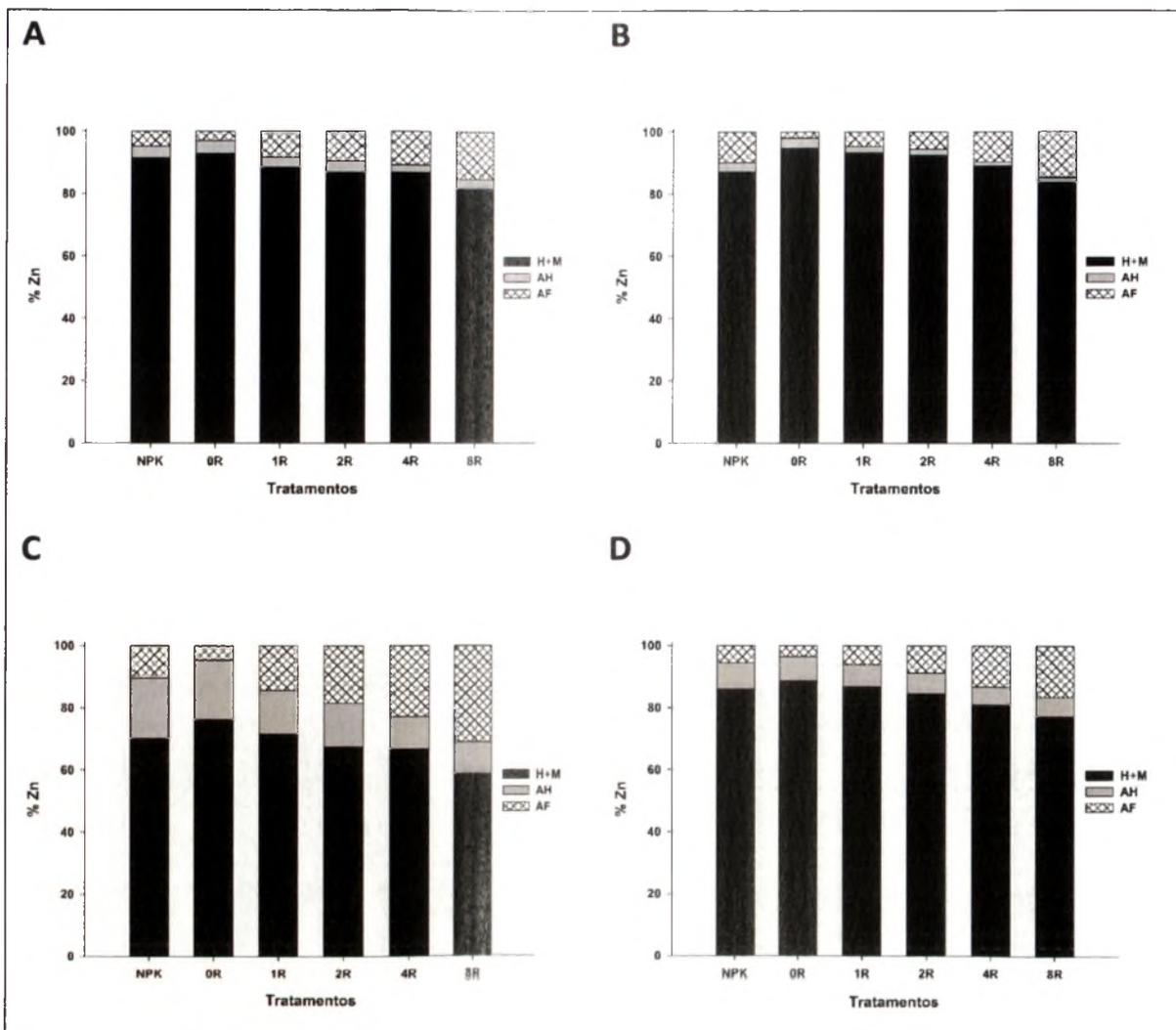
**Figura 5.** Proporções dos teores de Cu nas frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH), humina + minerais (H+M) nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D). Dose de lodo de esgoto: 0R = controle; 1R, 2R, 4R, 8R = dose de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto.



**Figura 6.** Proporções dos teores de Ni nas frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH), humina + minerais (H+M) nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D). Dose de lodo de esgoto: 0R = controle; 1R, 2R, 4R, 8R = dose de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto.



**Figura 7.** Proporções dos teores de Pb nas frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH), humina + minerais (H+M) nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D). Dose de lodo de esgoto: 0R = controle; 1R, 2R, 4R, 8R = dose de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto.



**Figura 8.** Proporções dos teores de Zn nas frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH), humina + minerais (H+M) nas camadas 0-5 cm (A), 5-10 cm (B), 10-20 cm (C), 20-40 cm (D). Dose de lodo de esgoto: 0R = controle; 1R, 2R, 4R, 8R = dose de lodo de esgoto baseada no fornecimento de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N e considerando-se 30% como taxa de mineralização do N presente no lodo de esgoto.

### 3.3. Interação dos metais pesados na fração orgânica do solo

Foi observado um efeito linear na mineralização do C em função das doses de lodo de esgoto, nas camadas 0-5, 10-20 e 20-40 cm (Tabela 23). Na comparação com o tratamento NPK, apenas a dose 8R apresentou diferença. Entretanto, não foi observado diferenças na taxa de degradação em todas as camadas analisadas, tanto em função das doses como em comparação ao NPK.

**Tabela 23.** Carbono mineralizado e taxa de mineralização do carbono nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm em Latossolo com aplicação de lodo de esgoto por seis anos e há oito sem receber nova aplicação.

Prof (cm)	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
	<i>C mineralizado (g)</i>							
0-5	0,524	0,413 <sup>ns</sup>	0,497 <sup>ns</sup>	0,517 <sup>ns</sup>	0,627 <sup>ns</sup>	0,713 <sup>**</sup>	y = 0,413 + 0,036x	0,9446
5-10	0,600	0,520 <sup>ns</sup>	0,530 <sup>ns</sup>	0,487 <sup>ns</sup>	0,547 <sup>ns</sup>	0,660 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	0,467	0,460 <sup>ns</sup>	0,490 <sup>ns</sup>	0,467 <sup>ns</sup>	0,500 <sup>ns</sup>	0,613 <sup>*</sup>	y = 0,450 + 0,019x	0,8846
20-40	0,341	0,333 <sup>ns</sup>	0,340 <sup>ns</sup>	0,397 <sup>ns</sup>	0,417 <sup>ns</sup>	0,460 <sup>*</sup>	y = 0,341 + 0,016x	0,9011
	<i>Taxa de mineralização (%<sup>1</sup>)</i>							
0-5	3,44	2,82 <sup>ns</sup>	3,36 <sup>ns</sup>	3,07 <sup>ns</sup>	3,50 <sup>ns</sup>	3,55 <sup>ns</sup>	ns	ns
5-10	3,99	3,50 <sup>ns</sup>	3,54 <sup>ns</sup>	2,93 <sup>ns</sup>	3,00 <sup>ns</sup>	3,36 <sup>ns</sup>	ns	ns
10-20	3,22	3,21 <sup>ns</sup>	3,12 <sup>ns</sup>	2,85 <sup>ns</sup>	2,84 <sup>ns</sup>	3,07 <sup>ns</sup>	ns	ns
20-40	2,53	2,45 <sup>ns</sup>	2,47 <sup>ns</sup>	2,70 <sup>ns</sup>	2,64 <sup>ns</sup>	2,65 <sup>ns</sup>	ns	ns

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\*\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo.

Os teores de Cr disponíveis estiveram abaixo dos limites de detecção do ICP-OES em todas as amostras analisadas após a incubação. Na tabela 24 estão apresentados os valores obtidos de DTPA e a regressão nas amostras de solo após a incubação. Houve aumento linear nos teores de Cu e Ni devido as doses de lodo de esgoto em todas as profundidades analisadas, o mesmo comportamento já havia sido observado antes da incubação (CAP II). Foi observado efeito das doses de lodo de esgoto para os teores de Cd disponível até a profundidade de 20 cm após a incubação das amostras. Esse efeito não foi observado antes da incubação pois só foram detectados teores de Cd nos tratamentos 4R e 8R.

As doses de lodo de esgoto influenciaram os teores disponíveis de Pb e Zn após a incubação, em todas as profundidades analisadas. Resultados foram semelhantes ao analisar as amostras antes da incubação.

Foi observado um aumento nos teores de Cd disponível, em alguns tratamentos, após a incubação (Tabela 25). Na determinação do Cd disponível, até 20 cm de profundidade, foi possível determinar o Cd em todos os tratamentos com uso do lodo de esgoto, diferente da determinação antes da incubação (CAP II), no qual só foram detectados nas doses 4 e 8R. Isso pode ser explicado pela degradação de compostos húmicos que continham teores de Cd (Tabela 19), liberando o Cd na forma disponível.

**Tabela 24.** Teores de metais pesados extraídos por DTPA após período de 120 dias de incubação das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 de amostras Latossolo que receberam aplicações de lodo de esgoto por seis anos e há oito sem receber nova aplicação.

Prof cm	Tratamentos <sup>(1)</sup>						Regressão <sup>(2)</sup>	r <sup>2</sup>
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R		
----- mg kg <sup>-1</sup> -----								
<i>Cd</i>								
0-5	nd	0,01 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	0,07**	0,17**	0,28**	y = -0,009 + 0,048x - 0,002x <sup>2</sup>	0,9925
5-10	nd	0,01 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	0,06**	0,17**	0,28**	y = -0,002 + 0,037x	0,9822
10-20	nd	nd	0,03 <sup>ns</sup>	0,07**	0,17**	0,29**	y = 0,037x	0,9900
20-40	nd	nd	nd	0,02 <sup>ns</sup>	0,09**	0,16**	ns	ns
<i>Cu</i>								
0-5	0,86	0,80 <sup>ns</sup>	3,50**	5,59**	10,48**	19,28**	y = 1,039 + 2,297x	0,9992
5-10	0,97	0,77 <sup>ns</sup>	3,47**	5,14**	10,66**	20,14**	y = 0,760 + 2,425x	0,9986
10-20	0,96	0,83 <sup>ns</sup>	3,68**	5,87**	10,41**	21,17**	y = 0,850 + 2,514x	0,9985
20-40	0,95	0,79 <sup>ns</sup>	2,15	3,49**	6,90**	11,90**	y = 0,827 + 1,406x	0,9967
<i>Ni</i>								
0-5	0,02	nd	0,65**	1,16**	2,75**	5,25**	y = -0,051 + 0,668x	0,9973
5-10	0,03	nd	0,69 <sup>ns</sup>	1,14**	2,82**	5,58**	y = -0,119 + 0,714x	0,9970
10-20	0,04	0,01 <sup>ns</sup>	0,73 <sup>ns</sup>	1,27**	2,89**	5,66**	y = -0,022 + 0,712x	0,9988
20-40	0,03	nd	0,33 <sup>ns</sup>	0,68**	1,80**	3,59**	y = -0,173 + 0,473x	0,9975
<i>Pb</i>								
0-5	1,09	1,04 <sup>ns</sup>	1,44**	1,69**	2,13**	2,33**	y = 1,060 + 0,376x - 0,027x <sup>2</sup>	0,9984
5-10	1,06	0,99 <sup>ns</sup>	1,42**	1,61**	2,12**	2,30**	y = 1,004 + 0,388x - 0,028x <sup>2</sup>	0,9942
10-20	1,03	0,99 <sup>ns</sup>	1,47**	1,81**	2,01**	2,44**	y = 1,075 + 0,355x - 0,023x <sup>2</sup>	0,9683
20-40	1,02	1,01 <sup>ns</sup>	1,16 <sup>ns</sup>	1,38**	1,68**	1,85**	y = 0,985 + 0,229x - 0,015x <sup>2</sup>	0,9953
<i>Zn</i>								
0-5	1,15	0,56 <sup>ns</sup>	9,19**	16,52**	40,09**	64,17**	y = -0,965 + 11,032x - 0,354x <sup>2</sup>	0,9927
5-10	1,53	0,53 <sup>ns</sup>	9,09**	15,41**	39,96**	65,53**	y = 1,174 + 8,310x	0,9852
10-20	1,62	0,55 <sup>ns</sup>	9,44**	16,92**	40,05**	67,46**	y = 1,394 + 8,497x	0,9902
20-40	1,10	0,38 <sup>ns</sup>	4,46 <sup>ns</sup>	9,00**	24,67**	41,86**	y = -0,046 + 5,373x	0,9869

<sup>(1)</sup> NPK = adubação mineral; Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho.

<sup>(2)</sup> Modelo de regressão ajustado para efeito das doses de lodo de esgoto.

\* Diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em comparação ao tratamento NPK pelo teste Dunnett. ns = não significativo. nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Foi observado, na camada 0-5 cm um aumento do teor de Cu disponível, em todos os tratamentos com uso do lodo de esgoto, após a incubação do solo quando comparado com os valores obtidos antes da incubação (Tabela 26). Entretanto, não foi observado diferença no teor de Cu entre antes e depois da incubação na camada 5-10 cm (Tabela 26). Na camada 10-20 cm, houve uma redução do teor de Cu disponível, nos tratamentos 4 e 8R, após a incubação (Tabela 26) e na camada 20-40 cm, essa redução foi observada em todos os tratamentos com uso de lodo de esgoto.

**Tabela 25.** Comparação dos teores médios de cádmio extraídos por DTPA antes e depois do período de 120 dias de incubação nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 de amostras de Latossolo que receberam aplicações de lodo de esgoto por seis anos e há oito sem receber nova aplicação.

Incubação	Tratamentos <sup>(1)</sup>						CV (%)
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R	
mg kg <sup>-1</sup>							
0—5 cm							
Antes	nd	nd	nd	nd	0,033 a	0,120 a	17,59
Depois	nd	nd	0,030	0,070	0,170 b	0,277 b	
5—10 cm							
Antes	nd	nd	nd	nd	0,060 a	0,213 a	36,9
Depois	nd	nd	0,023	0,063	0,170 b	0,280 b	
10—20 cm							
Antes	nd	nd	nd	nd	0,073 a	0,257 a	28,90
Depois	nd	nd	0,027	0,070	0,167 b	0,287 a	
20—40 cm							
Antes	nd	nd	nd	nd	nd	0,087 a	28,87
Depois	nd	nd	nd	0,023	0,867	0,163 b	

<sup>(1)</sup> Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho; NPK = adubação mineral. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P<0,05). nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

Os teores de ácidos fúlvicos são elevados nas camadas 10-20 e 20-40 (Figura 1), e ao incubar as amostras de solo, pode ter ocasionado uma alteração na qualidade da MO formando complexos com parte do Cu no solo, deixando-o indisponível para extração DTPA.

Resultados semelhantes foram encontrados para os Ni, Pb e Zn (Tabelas 27, 28 e 29), que de modo geral foi observado após a incubação, em alguns tratamentos, um aumento no teor disponível desses elementos na primeira camada e nas camadas mais profundas uma redução na disponibilidade em comparação aos resultados antes da incubação (CAP II). Esses resultados demonstram a importância de estudos para melhor compreensão sobre o efeito qualidade da matéria orgânica sobre a dinâmica dos metais pesados no solo.

O processo de degradação da MOS pode também ter alterado algumas características da MOS, uma das mudanças pode ser um aumento da concentração de grupos funcionais carbóxilo presentes nas frações húmicas nas camadas 10-20 e 20-40 cm, no qual desempenharam um papel importante na estabilização de íons metálicos no solo, reduzindo os teores disponíveis de alguns metais pesados.

**Tabela 26.** Comparação dos teores médios de cobre extraídos por DTPA antes e depois do período de 120 dias de incubação nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 de amostras de Latossolo que receberam aplicações de lodo de esgoto por seis anos e há oito sem receber nova aplicação.

Incubação	Tratamentos <sup>(1)</sup>						CV (%)
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R	
----- mg kg <sup>-1</sup> -----							
<i>0—5 cm</i>							
Antes	0,75 a	0,73 a	2,29 a	3,50 a	7,14 a	13,89 a	7,18
Depois	0,86 a	0,80 a	3,50 b	5,59 b	10,48 b	19,28 b	
<i>5—10 cm</i>							
Antes	1,57 a	1,20 a	4,58 a	6,89 a	14,40 a	29,21 a	33,90
Depois	0,97 a	0,77 a	3,47 a	5,14 a	10,66 a	20,14 a	
<i>10—20 cm</i>							
Antes	1,48 a	1,52 a	4,85 a	7,20 a	14,72 b	29,12 b	15,09
Depois	0,96 a	0,83 a	3,67 a	5,87 a	10,41 a	21,17 a	
<i>20—40 cm</i>							
Antes	1,48 a	1,43 a	3,25 b	4,56 b	9,01 b	17,36 b	10,24
Depois	0,95 a	0,79 a	2,15 a	3,49 a	6,90 a	11,90 a	

<sup>(1)</sup> Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho; NPK = adubação mineral. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P<0,05).

**Tabela 27.** Comparação dos teores médios de níquel extraídos por DTPA antes e depois do período de 120 dias de incubação nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 de amostras de Latossolo que receberam aplicações de lodo de esgoto por seis anos e há oito sem receber nova aplicação.

Incubação	Tratamentos <sup>(1)</sup>						CV (%)
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R	
----- mg kg <sup>-1</sup> -----							
<i>0—5 cm</i>							
Antes	0,020 a	0,013 a	0,370 a	0,663 a	1,453 a	3,177 a	13,08
Depois	0,023 a	0,003 a	0,653 a	1,157 b	2,747 b	5,253 b	
<i>5—10 cm</i>							
Antes	0,030 a	0,027 a	0,660 a	1,143 a	2,623 a	5,670 a	35,44
Depois	0,033 a	0,007 a	0,687 a	1,143 a	2,823 a	5,577 a	
<i>10—20 cm</i>							
Antes	0,037 a	0,023 a	0,823 a	1,443 a	3,333 a	6,763 a	25,42
Depois	0,037 a	0,003 a	0,730 a	1,273 a	2,893 a	5,663 a	
<i>20—40 cm</i>							
Antes	0,030 a	0,020	0,437 a	0,830 a	2,120 b	4,557 b	13,36
Depois	0,030 a	nd	0,330 a	0,683 a	1,800 a	3,587 a	

<sup>(1)</sup> Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho; NPK = adubação mineral. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P<0,05). nd = concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES

**Tabela 28.** Comparação dos teores médios de chumbo extraídos por DTPA antes e depois do período de 120 dias de incubação nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 de amostras de Latossolo que receberam aplicações de lodo de esgoto por seis anos e há oito sem receber nova aplicação.

Incubação	Tratamentos <sup>(1)</sup>						CV (%)
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R	
----- mg kg <sup>-1</sup> -----							
0—5 cm							
Antes	0,760 a	0,730 a	0,980 a	1,147 a	1,437 a	1,773 a	5,00
Depois	1,090 b	1,043 b	1,443 b	1,687 b	2,127 b	2,333 b	
5—10 cm							
Antes	1,263 a	1,237 a	1,637 a	1,993 a	2,437 a	3,067 a	23,67
Depois	1,060 a	0,990 a	1,417 a	1,610 a	2,123 a	2,300 a	
10—20 cm							
Antes	1,523 b	1,500 b	2,057 b	2,460 b	2,970 b	3,670 b	6,11
Depois	1,027 a	0,990 a	1,470 a	1,807 a	2,007 a	2,440 a	
20—40 cm							
Antes	1,700 b	1,523 b	1,740 b	2,057 b	2,443 b	3,310 b	9,29
Depois	1,020 a	1,010 a	1,163 a	1,377 a	1,680 a	1,853 a	

<sup>(1)</sup> Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho; NPK = adubação mineral. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P<0,05).

**Tabela 29.** Comparação dos teores médios de zinco extraídos por DTPA antes e depois do período de 120 dias de incubação nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 de amostras de Latossolo que receberam aplicações de lodo de esgoto por seis anos e há oito sem receber nova aplicação.

Incubação	Tratamentos <sup>(1)</sup>						CV (%)
	NPK	0R	1R	2R	4R	8R	
----- mg kg <sup>-1</sup> -----							
0—5 cm							
Antes	0,76 a	0,37 a	5,69 a	9,97 a	22,81 a	36,76 a	14,28
Depois	1,15 a	0,56 a	9,19 a	16,52 b	40,09 b	64,17 b	
5—10 cm							
Antes	1,15 a	0,63 a	9,67 a	16,53 a	38,89 a	62,08 a	35,54
Depois	1,53 a	0,53 a	9,09 a	15,41 a	39,96 a	65,53 a	
10—20 cm							
Antes	1,60 a	0,74 a	12,00 a	20,58 a	47,62 a	75,81 a	21,97
Depois	1,62 a	0,55 a	9,44 a	16,92 a	40,50 a	67,47 a	
20—40 cm							
Antes	0,94 a	0,51 a	6,09 a	11,84 a	30,63 b	54,49 b	14,34
Depois	1,10 a	0,38 a	4,46 a	9,00 a	24,67 a	41,86 a	

<sup>(1)</sup> Dose de lodo de esgoto recomendada (1R) e seus múltiplos 2 (2R), 4 (4R) e 8 (8R), considerando no cálculo a TMN do lodo de 30% e o fornecimento 90 kg ha<sup>-1</sup> de N à cultura do milho; NPK = adubação mineral. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (P<0,05).

#### 4. CONCLUSÃO

As aplicações de doses de lodo de esgoto aumentaram os teores de C até a profundidade de 40 cm. O uso do lodo de esgoto alterou as características da matéria orgânica do solo.

As características da MOS alteradas pelas doses de lodo de esgoto influenciaram na disponibilidade dos metais pesados após um processo de degradação de parte da matéria orgânica. Na camada 0-5 cm houve um aumento nos teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, entretanto, na camada 20-40 cm houve uma redução dos teores desses elementos, com exceção do Cd.

## REFERÊNCIAS

ALCANTARA, S.; PÉREZ, D. V.; ALMEIDA, M. R. A.; SILVA, G. M.; POLIDORO, J. C.; BETTIOL, W. Chemical Changes and Heavy Metal Partitioning in an Oxisol Cultivated with Maize (*Zea mays*, L.) after 5 Years Disposal of a Domestic and an Industrial Sewage Sludge. **Water Air Soil Pollution**, v. 203, p. 3-16, 2009.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 3. ed. Springer Science+Business, 2013. 615p.

BALDOTTO, M.A.; CANELLAS, L.P.; CANELA, M.C.; REZENDE, C.E.; VELLOSO, C.X. Propriedades redox de ácidos húmicos isolados de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 32. p. 1013-1052. 2008.

BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. **Comunicado Técnico 16**, EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro. 7p. 2003.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. **Lodo de esgoto: Impactos na Agricultura**. Jaguariúna, SP. EMBRAPA Meio Ambiente. 349p. 2006.

BETTIOL, W.; GHINI, R. Impacts of Sewage Sludge in Tropical Soil: A Case Study in Brazil. **Applied and Environmental Soil Science**. v. 2011. p. 1-11, 2011.

BOEIRA, R. C.; SOUZA, M. D. Estoques de carbono orgânico e de nitrogênio, pH e densidade de um latossolo após três aplicações de lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 31, p. 581-590, 2007

BRIEDIS, C.; SÁ, J.C.M.; CAIRES, E.F.; NAVARRO, J.F.; INAGAKI, T.M; BOER, A.; NETO, C.Q.; CANALLI, L.B.; SANTOS, J.B. Changes in organic matter pools and increases in carbon sequestration in response to surface liming in an Oxisol under long-term no-till. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, pp. 151–160. 2012.

CAIRES, E.F.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J. Lime application in the establishment of a no-till system for grain crop production in Southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, v. 89, pp. 3–12. 2006.

CAMBARDELLA, C.A.; ELLIOTT, E.T. Participate Soil Organic-Matter Changes across a Grassland Cultivation Sequence. **Soil Science Society of America Journal**. v. 56, p. 777-783. 1992.

CARTER, M.R. Organic matter and sustainability. In: REES, B.C.; BALL, B.C.; CAMPBELL, C.D. & WATSON, C.A., eds. **Sustainable management of soil organic**. Wallingford, CAB International, 2001. p.9-22.

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Aplicação de biossólido em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação (Manual Técnico)**. São Paulo, 1999. 35p.

CHAN, K.Y.; HEENAN, D.P. Lime-induced loss of soil organic carbon and effect on aggregate stability. **Soil Science Society of America Journal**. v. 63, pp. 1841–1844. 1999.

CHANG, A.C.; CROWLEY, D.E.; PAGE, A.L. **Assessing bioavailability of metals in biosolids-treated soils**; WERF Report 97-REM-5, IWA, 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no. 375 de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF, 2006.

CONCEIÇÃO, P.C.; AMADO, T.J.C.; MIELNICZUK, J.; SPAGNOLLO, E. Qualidade do solo em sistemas de manejo avaliada pela dinâmica da matéria orgânica e atributos relacionados. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v.29, n.5, p.777-788, 2005.

COSCIONE, A. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; PIRES, A. M. M. (eds). **Uso agrícola de lodo de esgoto – Avaliação após a Resolução No 375 do CONAMA**. Botucatu:FEPAP, 2010. 407p.

COSCIONE, A. R.; SILVA, L. F. M.; MARIA, I. C.; ANDRADE, C. A.; FERRACINI, V. L. Solução do solo e análise de componentes principais para monitoramento da aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1654-1662, 2014.

COSCIONE, A.R.; ANDRADE, C.A. **Protocolos para avaliação da dinâmica de resíduos orgânicos no solo**. In: ANDRADE, J. C.; ABREU, M. F. *Análise Química de Resíduos Sólidos para Monitoramento e Estudos Agroambientais*. Campinas: Instituto Agrônômico, p.159-177, 2006.

DIAS, B. O.; SILVA, C. A.; SOARES, E. M. B.; BETTIOL, W. Estoque de carbono e quantificação de substâncias húmicas em latossolo submetido a aplicação contínua de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n 31, p 701-711. 2007.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed.** Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro. 2006. 306p

FAVORETTO, C.M., GONÇAVES, D., MILORI, D.M.B.P., ROSA, J.A., LEITE, W.C.; BRINATTI, A.M., SAAB S.C. Determinação da humificação da matéria orgânica de um Latossolo e de suas frações organo-minerais. **Química Nova** v. 31, p.1994-1996. 2008.

FERNANDES, S.A.P.; BETTIOL, W.; CERRI, C.C.; CAMARGO, P. Sewage sludge effects on gas fluxes at the soil - atmosphere interface, on soil d<sup>13</sup> C and on total soil carbon and nitrogen. **Geoderma**, v.125, p.49-57, 2005.

- GALDOS, M. V.; MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um latossolo vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 28, p. 569-577, 2004
- GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. **Science of the Total Environment**. v. 242, p. 179-188, 1999
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; BAGNATO, V. S.; COLNAGO, L. A.; MELO, W. J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, p. 181-190, 2004.
- HOODA, P. S. **Trace elements in soils**. John Wiley and Sons: London, 2010. 618p.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. 1. ed. Berlin: Springer, 2007. 550 p
- KORBOLULEWSKY, N., SUPOUYET, S., BONIN, G. Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: carbon, heavy metals, nitrogen, and phosphorus accumulation. **Journal of Environmental Quality**. v. 31, p. 1522–1527, 2002.
- KOWALENKO, C.G.; IHNAT, M. Residual effects of combinations of limestone, zinc and manganese applications on soil and plant nutrients under mild and wet climatic conditions **Canadian Journal of Soil Science**. v. 93, pp. 113–125. 2013.
- MARTIN, S.T. Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides, *Environmental Catalysis*, 2005, 61–81.
- 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**, vol.60, n.4, pp. 747-754. 2003.
- McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective?. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, p. 5-18, 1995.
- MELO, W.J; AGUIAR, P. S.; MELO, G.M.P.; MELO, V.P. Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. **Soil Biology and Biochemistry**, v.39, p.1341-1347, 2007.
- MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G.; GUEDES, A. C. T. P.; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol.34, n.6, pp. 2031-2039. 2010.
- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIEKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil sample using laserinduced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society American Journal**, v. 70, p. 57-63, 2006.

- MOREIRA, F.M. de S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2.ed. atual. e ampl. Lavras: Ufla, 2006. 729p.
- MUÑOZ, C.; TORRES, P.; ALVEAR, M.; ZAGAL, E. Physical protection of C and greenhouse gas emissions provided by soil macroaggregates from a Chilean cultivated volcanic soil. **Acta Agriculturae Scandinavica**. Sect. B, v. 62, pp. 739–748. 2013.
- NOGUEIRA, T. A. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MARCUSSI, S. A.; MELO, G. M. P.; MARQUES, M. O. Fractionation of Zn, Cd and Pb in a Tropical Soil After Nine-Year Sewage Sludge Applications. **Pedosphere**, v. 20, n. 5, p. 545–556, 2010.
- NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p 2195-2207, 2008.
- NOGUEIROL, R. C.; MELO, W. J.; BERTONCINI, E. I.; ALLEONI, L. R. F. Concentrations of Cu, Fe, Mn, and Zn in tropical soils amended with sewage sludge and composted sewage sludge. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 2929-2938, 2013.
- NOGUEIROL, R.C., CERRI, C.E.P.; SILVA, W.T.L.; ALLEONI, L.R.F. Effect of no-tillage and amendments on carbon lability in tropical soils. **Soil & Tillage Research**. v. 143. p. 67-76. 2014
- ORLOV, D.S. Organic substances of Russian soils. *Eurasian Soil Science*, v.31, p.946-953, 1998.
- PARADELO, R.; VIRTO, I.; CHENU, C. Net effect of liming on soil organic carbon stocks: A review. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v. 202, p. 98–107. 2015.
- PEDROZA, J. P.; HAANDEL, A. C.; BELTRÃO, N. E. M.; DIONÍSIO, J. A. Produção e componentes do algodoeiro herbáceo em função da aplicação de biossólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.3, p.483-488, 2003
- POTTER, H.A.; YONG, R.N. Influence of iron/aluminium ratio on the retention of lead and copper by amorphous iron–aluminium oxides. **Applied Clay Science**. v. 14, p. 1-26, 1999
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001.284p.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo e Fundação IAC (**Boletim Técnico, 100**), 1997. 285 p.
- RIGO, M. M.; RAMOS, R. R.; CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S.; MARQUES, M. R. C. Destinação e reuso na agricultura do lodo de esgoto derivado do tratamento de águas residuárias domésticas no Brasil. **Gaia Scientia**. v. 8, n. 1, p. 174-186. 2014

- RODELLA, A.A.; SABOYA, L.V. Calibration for conductimetric determination of carbon dioxide. **Soil Biology and Biochemistry**, v.31, p.2059-2060, 1999.
- ROMANIW, J.; SÁ, J. C. M.; PADILHA, A. A.; RAMOS, F. S.; EURICH, G.; BRESSAN, P. T. Carbon dynamics in no-till soil due to the use of industrial organic waste and mineral fertilizer. **Revista Ciência Agronômica**, v. 46, n. 3, p. 477-487, 2015
- SÁ, J. C. M.; TIVET, F.; LAL, R.; BRIEDIS, C.; HARTMAN, D. C.; SANTOS, J. Z.; SANTOS, J. B. Long-term tillage systems impacts on soil C dynamics, soil resilience and agronomic productivity of a Brazilian Oxisol. **Soil & Tillage Research**. v. 136, p. 38–50. 2014
- SANTOS, L.M.; SIMÕES, M. L.; MELO, W.J.; MARTIN-NETO, L.; PEREIRA-FILHO, E.R. Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organica matter from Oxisols in sewage sludge applications. **Geoderma**. v. 155, p.121-127. 2010
- SANTOS, L.M.S; GALINDO, N.; SILVA, W.T.L.; MELO, W.J.; MARTIN-NETO, L.; NOGUEIRA, A.R.A. Distribuição de Cu e Zn nas frações húmicas de dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto. In: **VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2009**, Pelotas. VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas - Matéria Orgânica Ambiental e Sustentabilidade, 2009.
- SCHULTEN, H. R., SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.
- SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter in soils. **Soil Science**, v. 162, p. 115-130, 1997
- SENESI, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J. P. Copper (II) and Iron (III) complexation by soil humic acids: an IR and ESR study. **The Science Total Environmental**, v. 55, p. 351, 1986.
- SHUKLA, M.K.; LAL, R. & EBINGER, M. Determining soil quality indicators by factor analysis. **Soil and Tillage Research**., 87:194-204, 2006.
- SIMEK, M.; HOPKINS, D.; KALČÍK, J.; PICEK, T.; ŠANTRŮČKOVÁ, H.; STAŇA, J.; TRAVNIK, K. Biological and chemical properties of arable soils affected by long-term organic and inorganic fertilizer applications. **Biology and Fertility of Soils**, v. 29, pp. 300–308. 1999
- SIMPSON, A. J. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 40, p. S72-S80, 2002.
- SIMPSON, A. J.; KINGERY, W. L.; SWAW, D. R.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E.; DVORTSAK, P. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. **Naturwissenschaften**, v. 89, p. 84-88, 2002.
- SOARES, E. M. B.; SILVA, C. A.; DIAS, B. O.; BETTIOL, W. BELIZÁRIO, M. H. Frações da matéria orgânica de Latossolo sob influência de doses de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.43, n.9, p.1231-1240. 2008

SOUZA, E. D.; COSTA, S. E. V. G. A.; ANGHINONI, I.; CARVALHO, P. C. F.; ANDRIGUETI, M.; CAO, M. Estoques de carbono orgânico e de nitrogênio no solo em sistema de integração lavoura-pecuária em plantio direto, submetido a intensidades de pastejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33, p. 1829-1836, 2009

SPARKS, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. Second Edition. Newark: Academic Press, 2003. 367p.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University, 1989. 277 p.

STEVENSON, F.J. **Cycles of soil**. New York: John Wiley 1984. 427 p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. John Wiley & Sons, New York. 1994

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: D.L. SPARKS et al. (Eds). **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods**. Soil Science Society America. Book Series: 5. Madison: Soil Science Society America, p. 1018-1020. 1996.

TIVET, F.; SÁ, J. C. M.; LAL, R.; MILORI, D. M. B. P.; BRIEDIS, C.; LETOURMY, P.; PINHEIRO, L. A.; BORSZOWSKI, P. R.; HARTMAN, D. C. Assessing humification and organic C compounds by laser-induced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols. **Geoderma**. v. 207-208, p. 71–81. 2013

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3050b**. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Washington, EPA, 1996. 12p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A**. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1. Washington, DC, 2007. 30 p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency - **Standards for the use and disposal of sewage sludge**, EUA, 1993. (Code of Federal Regulations 40 CFR Part 503).

VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, J. Uma visão sobre qualidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.743-755, 2009

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 19. p. 1467-1476, 1988.



## **CONSIDERAÇÕES FINAIS.**

Após oito anos sem aplicação das doses de lodo de esgoto, as quantidades e qualidades da matéria orgânica do solo ainda são influenciadas pelo uso do resíduo. Essas alterações da matéria orgânica do solo influenciam diretamente no comportamento dos metais pesados do solo.

Apesar dos teores semi-totais não ultrapassarem os limites estabelecidos pela legislação, em algumas doses houve aumento significativo do percentual de disponibilidade dos metais pesados, chegando até 50%. Esse fato pode abrir questões quanto ao uso de somente os teores totais e/ou semi-totais de metais na avaliação de áreas agrícolas com potencial de contaminação por metais pesados. Entretanto os aumentos dos teores semi-totais de metais não foram proporcionais as doses de lodo de esgoto.

O aporte de matéria orgânica proveniente das doses de lodo de esgoto contribuiu para alterações na quantidade e qualidade da matéria orgânica do solo. A qualidade da matéria orgânica do solo pode ter grande influência no comportamento dos metais pesados no solo, pois no processo de degradação dessa matéria orgânica pode ocorrer a quebra de parte das moléculas orgânicas, formando novos compostos que aumentam ou diminuem a disponibilidade dos metais pesados.