



Semina: Ciências Agrárias

ISSN: 1676-546X

semina.agrarias@uel.br

Universidade Estadual de Londrina
Brasil

Gomes de Andrade, Maurício; Suêlto Tavares de Lima, André; de Melo, Wanderley José;
dos Santos, Eder José; Herrmann, Amanda Beatriz

Elementos-traço em dois latossolos após aplicações anuais de lodo de esgoto por treze
anos

Semina: Ciências Agrárias, vol. 35, núm. 1, enero-febrero, 2014, pp. 135-148

Universidade Estadual de Londrina
Londrina, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445744139011>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Elementos-traço em dois latossolos após aplicações anuais de lodo de esgoto por treze anos¹

Trace elements in two Oxisols after annual application of sewage sludge for thirteen years

Maurício Gomes de Andrade^{2*}; André Suêlto Tavares de Lima³;
Wanderley José de Melo⁴; Eder José dos Santos⁵; Amanda Beatriz Herrmann⁵

Resumo

O objetivo deste experimento foi avaliar os teores e o efeito cumulativo dos elementos-traço (ETs) arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e zinco, da resolução 375 do CONAMA, após 13 anos consecutivos de aplicação de lodo de esgoto (LE) em dois Latossolos (Latossolo Vermelho eutrófico – LVef e Latossolo Vermelho distrófico – LVd). O experimento foi realizado no campo sob cultivo de milho e constou de quatro tratamentos (0, 5, 10 e 20 t de LE ha⁻¹, base seca) e cinco repetições, em delineamento experimental em blocos ao acaso. Amostras dos insumos agrícolas (calcário, superfosfato simples e cloreto de potássio) aplicados aos solos, LE, solos e materiais de referência certificados foram digeridos conforme método USEPA 3051A e os elementos químicos foram quantificados por ICP-OES. Os teores dos ETs encontrados nos insumos agrícolas não devem causar impacto ambiental imediato. Os maiores teores dos ETs foram encontrados no LVef e ainda não atingiram o valor de investigação (VI) agrícola (o mais restritivo) segundo os critérios da resolução 420/2009 do CONAMA. Persistindo a atual taxa de aplicação de LE e teores médios dos ETs incorporados aos solos, prevê-se que Ba, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn serão os primeiros elementos químicos a atingirem o VI no LVef.

Palavras-chave: Solos tropicais, metais pesados, contaminação do solo, fertilizantes, poluição do solo, resíduos urbanos

Abstract

This experiment aim was to evaluate the contamination of the trace elements (TE) arsenic, barium, cadmium, chromium, copper, mercury, molybdenum, nickel, lead, selenium, and zinc considered in the CONAMA resolution 375 after 13 years long using sewage sludge (SS) as fertilizer in two soils: an Eutroferic Clayed Red Latosol (Rhodic Eutradox – RE) and a Dystrophic Red Latosol (Typic Haplorthox – TH). Experiment in the field under maize cultivation had four treatments (0, 5, 10, and 20 t of SS ha⁻¹, dry weight), five replications and an experimental design in randomized blocks. The agrochemicals (dolomitic limestone, single superphosphate, and potassium chloride), SS, soils, and the certified reference materials were digested according to the USEPA 3051A method and the chemical

¹ Parte da tese de doutorado do primeiro autor.

² Prof. do Deptº Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, PR. E-mail: mandrade@utfpr.edu.br

³ Prof. do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Roraima, IFRR, Campus Amajari, RR. E-mail: andresuelto@ig.com.br

⁴ Prof. Titular do Deptº de Tecnologia da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, SP. E-mail: wymelo@gmail.com

⁵ Pesquisadores do Instituto de Tecnologia do Paraná, TECPAR, Curitiba, PR. E-mail: eder@tecpa.br; amandabh@tecpa.br

* Autor para correspondência

elements were quantified by ICP OES. The TE contents found in the agrochemicals used should not cause immediate environmental impact. The higher TE values were found in the RE and they did not reach the agricultural (more stringent) Investigation Level (IL) yet, according to 420 CONAMA resolution. Persisting the actual SS fertilization amount applied in the soil and the TE concentration in the SS is foreseen that Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn will be the first elements to reach the IL in the RE.

Key words: Tropical soils, heavy metals, soil contamination, fertilizers, soil pollution, urban residues

Introdução

Os elementos-traço (ETs) encontram-se naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos, mesmo que não haja interferência antrópica. O aumento da concentração dos ETs no meio ambiente pode ocorrer tanto em razão de processos ambientais (atividades vulcânicas) como atividades antrópicas (atividades industriais, domésticas e agrícolas) (ANDRADE, 2011).

Alguns ETs são considerados essenciais às plantas (Cu, Mo, Ni e Zn) e eventualmente à saúde humana (Cr, Cu, Se e Zn), enquanto outros são considerados tóxicos (As, Ba, Cd, Hg e Pb). Entretanto, mesmo os essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes do solo, da água e do ar. Como exemplo, segundo Lemly (2004), uma concentração de 2 a $5\mu\text{g L}^{-1}$ de Se em água é altamente prejudicial à sobrevivência de peixes e da vida selvagem como um todo. O Se orgânico dissolvido ou sob formas aniônicas, Se (IV) e Se (VI) podem se bioacumular. Na forma orgânica o Se pode substituir o S em aminoácidos e proteínas. Essas últimas são essenciais na transição genética, e alterações ocorridas que podem levar ao desenvolvimento de malformações ocasionadas por mutações genéticas.

A presença dos ETs (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em lodo de esgoto (LE) é um dos fatores que pode limitar o uso deste resíduo em solos agrícolas. A resolução 375 (CONAMA, 2006) regulamenta o uso agrícola de LE em todo território brasileiro. A decisão de diretoria nº 195 (CETESB, 2005) dispõe sobre os valores orientadores para

solos no Estado de São Paulo. A resolução 420 (CONAMA, 2009) dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes no gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas no território brasileiro. Essas diretrizes delimitam os teores máximos de substâncias químicas no resíduo, a aplicação anual e acumulada, assim como a concentração no solo, tendo como objetivo evitar danos ao meio ambiente.

Para que as legislações interpretem os reais fatos da natureza, pesquisas de aplicação contínua de LE por longo prazo, em terras agricultáveis ou não, são necessárias. Muitos de seus efeitos, tais como o enriquecimento da matéria orgânica e principalmente os possíveis elementos químicos tóxicos que se acumulam no solo, evoluem lentamente, são difíceis de prever (BERGKVIST et al., 2003).

A presença destes contaminantes inorgânicos, os ETs, no meio ambiente, pode promover a bioacumulação e/ou a biomagnificação na cadeia alimentar, gerando distúrbios metabólicos nos seres vivos e transformando baixas concentrações em elevados teores tóxicos para diferentes espécies da biota e para o próprio homem.

Kiekens e Cottenie (1985) relataram que o teor total de ETs presentes em solo não é um bom atributo para se fazer previsões de fitodisponibilidade, porém essa determinação tem por objetivo obter informações sobre o acúmulo total destes elementos ao longo do tempo. Para tanto, esta análise exige que o solo seja digerido com ácidos fortes concentrados (HNO_3 , HClO_4 e HCl) e complementada com HF, que apesar de fraco, atua na dissolução total do

resíduo silicatado restante. Para efeito ambiental, essa digestão não reflete a total realidade da natureza.

Portanto, a preferência pelo uso de HNO_3 isoladamente ou em mistura com outros ácidos, tais como perclórico ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 - 5:1$) ou HCl (água régia, $\text{HCl} + \text{HNO}_3 - 3:1$), é muito comum para simular o efeito ambiental sobre matrizes como solos, lodos e sedimentos. Seguindo os princípios da química verde, é recomendável a utilização de aparelho de micro-ondas, assim, o uso desse aparelho traz, além da redução do tempo de análise, redução de contaminação, menor quantidade de reagentes e amostra, menor perda de espécies voláteis e maior segurança ao operador (SANDRONI; SMITH, 2002).

O objetivo deste experimento foi avaliar os teores e o efeito cumulativo dos elementos-traço (ETs) citados na resolução 375 do CONAMA (arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e zinco) após 13 anos consecutivos de aplicação de lodo de esgoto (LE) em dois Latossolos (Latossolo Vermelho eutroférico – LVef e Latossolo Vermelho distrófico – LVd).

Material e Métodos

As áreas experimentais, um Latossolo Vermelho eutroférico típico (LVef), textura argilosa, e em um Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd), textura média (MELO et al., 2004), destinadas exclusivamente às pesquisas do uso de LE na agricultura, foram instaladas inicialmente em 1997, na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Universidade Estadual Paulista/UNESP – Câmpus de Jaboticabal – São Paulo – Brasil. Por 13 anos consecutivos, foi feita uma aplicação de LE nos dois Latossolos. O delineamento experimental foi em blocos casualizados (DBC), com quatro tratamentos e cinco repetições, totalizando 20 unidades experimentais de 60 m² cada. Este experimento foi realizado no ano agrícola de 2009/2010, portanto 13 anos após sua instalação.

Os Latossolos são solos de material geológico constituído por arenitos do Grupo Bauru, Formação Adamantina, e por basaltos do Grupo São Bento, Formação Serra Geral. É de grande ocorrência na região e em todo o Estado de São Paulo. O clima local é classificado, segundo Köppen, como subtropical de inverno seco (Aw) (VOLPE; CUNHA, 2008). O perfil da composição granulométrica média dos solos utilizados no estudo é encontrado na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios da composição granulométrica em diferentes camadas de Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd).

Fração	Latossolo Vermelho eutroférico			Latossolo Vermelho distrófico		
	0-0,1 m	0,1-0,2 m	0,2-0,3 m	0-0,1 m	0,1-0,2 m	0,2-0,3 m
	-----g kg ⁻¹ -----					
Argila	485	508	525	245	278	285
Silte	297	281	273	68	62	63
Areia total	219	212	202	687	661	652
Areia grossa	90	86	77	388	349	356
Areia fina	129	126	125	299	312	296

Fonte: Melo et al. (2004).

Os tratamentos: T 0 = testemunha, com fertilização química convencional; T 5, T 10 e T 20 (5, 10 e 20 t ha⁻¹ de LE, base seca) foram estabelecidos de modo a fornecer 0 (T 0), 100 (T 5), 200 (T 10) e 400 % (T 20) de todo nitrogênio exigido pela cultura do milho, admitindo-se que

1/3 do o nitrogênio contido no LE encontrava-se disponível para as plantas. Amostras de solo de todas as parcelas foram colhidas na profundidade 0-0,20 m antes do início do ano agrícola de 2010, e seus atributos químicos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Atributos químicos do Latossolo Vermelho eutrófico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) antes da instalação do décimo terceiro ano de experimentação.

Lodo de esgoto	pH CaCl ₂	MO	P resina	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
t ha ⁻¹	0,01 mol L ⁻¹	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	-----mmol _c dm ⁻³ -----						%
-----LVef-----										
T 0	4,62	21,4	31,0	3,66	22,6	7,2	50,4	33,46	83,86	39,8
T 5	4,60	24,0	34,8	3,42	24,8	7,6	56,4	35,88	92,22	39,2
T 10	4,74	26,0	80,8	4,16	32,2	9,0	54,8	45,36	100,16	45,2
T 20	4,40	26,2	86,0	2,98	22,4	5,8	70,4	31,18	101,58	30,6
-----LVd-----										
T 0	4,66	19,4	47,8	2,14	18,6	4,8	39,0	25,54	64,54	40,0
T 5	4,98	19,8	55,2	2,46	24,6	6,8	32,2	33,86	66,06	51,2
T 10	4,84	21,2	95,6	2,50	26,2	6,2	40,0	34,90	74,90	47,0
T 20	4,50	20,2	94,0	2,00	19,2	4,6	49,8	25,80	75,60	35,2

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

Fonte: Elaboração dos autores.

O LE utilizado no experimento foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (ETE-Sabesp), localizada no município de Barueri. Esse LE é proveniente dos esgotos da grande São Paulo e é constituído por uma mistura de esgotos domiciliares e industriais. Os atributos do potencial agrônomo do LE (base seca), conforme anexos II, III e IV da resolução 375 (CONAMA, 2006) foram: C_{org} = 246,75 g kg⁻¹, P_{total} = 20,36 g kg⁻¹, N_{Kjeldahl} = 24,8 g kg⁻¹, pH_{H₂O} = 5,80, K_{total} = 2,38 g kg⁻¹, Na_{total} = 1,08 g kg⁻¹, Ca_{total} = 15,87 g kg⁻¹, Mg_{total} = 4,23 g kg⁻¹ e Umidade = 81,3 %.

Amostras (LE, solos, superfosfato simples, calcário, KCl e materiais certificados) foram digeridas segundo a metodologia 3051A da USEPA. Uma alíquota de 0,5 g de amostra foi digerida em 10 mL de ácido nítrico concentrado – HNO₃ (65 % v/v) em grau analítico. Materiais de referência certificados RTC CRM 029-050 – lodo de esgoto e

RTC CRM 005-050 – solo contaminado com lodo de esgoto foram utilizados para avaliar a precisão e exatidão dos procedimentos de digestão e leitura dos analitos estudados. Em todas as diluições e no preparo de soluções, foi utilizada água ultrapura (resistividade 18,2 MΩ cm).

Na construção das curvas analíticas para a determinação dos analitos, foram usadas soluções-estoque contendo 1000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Germany) de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn. O elemento Hg foi analisado por sistema de geração química de vapor e quantificado por CVG-ICP-OES (SANTOS et al., 2005) e os demais foram quantificados por ICP-OES em visão axial. As condições de operação dos equipamentos ICP-OES encontram-se descritas na Tabela 3. Os teores de Na e K foram quantificados por espectrofotometria de emissão atômica por chama. A quantificação de P foi feita por espectrofotometria UV-Vis.

A caracterização química do LE (base seca), conforme anexos II e IV da resolução 375 (CONAMA, 2006) foram: As = 6,71 mg kg⁻¹, Ba = 2.238,89 mg kg⁻¹, Cd = 5,10 mg kg⁻¹, Cr = 671,08 mg kg⁻¹, Cu = 629,34 mg kg⁻¹, Hg = 4,37 mg kg⁻¹,

¹, Mo = 4,28 mg kg⁻¹ Ni = 220,85 mg kg⁻¹, Pb = 63,13 mg kg⁻¹ e Zn = 1.330,55 mg kg⁻¹. Conforme os teores máximos permitidos pela Resolução 375 (CONAMA, 2006), apenas o teor de Ba estava em desconformidade em relação à aplicação em solos.

Tabela 3. Parâmetros operacionais do ICP-OES Varian Vista Pró e ICP-OES Thermo Scientific com configuração axial usados para análise dos elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, na análise das amostras de solos, sedimento, lodo e materiais certificados.

Parâmetros Operacionais/ Equipamentos	Varian Vista Pró – LAQA 110	Thermo Scientific iCAP 6500
Gerador de Radiofrequência	40 MHz	27,12 MHz
Vazão do gás plasma	15,0 L min ⁻¹	12 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹	0,5 L min ⁻¹
Potência da fonte de Radiofrequência	1,10 kW/1,2 kW(Hg)	1,15 kW
Tempo de integração	3 s	15 s
Tempo de estabilização	15 s/35 s (Hg)	
Número de integrações	3/4 (Hg)	3
Velocidade da bomba	50 rpm	50 rpm
Pressão do nebulizador	18 kPa/200 kPa (Hg)	26 MPa
Tipo de nebulizador	Concêntrico de vidro	Concêntrico-padrão
Tocha	Padrão axial Varian	Duo (modo axial e radial)
Tubo de alumina	1,8 mm (diâmetro interno)	2,0 mm
Gerador químico de vapor		
Acidez da amostra	0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃	
Vazão da amostra	8 mL min ⁻¹	
Vazão do NaBH ₄ e HCl	1 mL min ⁻¹	
Vazão do gás argônio	60 psi (120 mL min ⁻¹)	
Linhas analíticas	As 188,890 nm	Ba 493,409 nm
	Hg 253,652 nm	Cd 214,439 nm
	Se 196,026 nm	Cr 283,563 nm
		Cu 324,754 nm
		Mo 202,030 nm
		Ni 231,604 nm
		Pb 220,353 nm
		Zn 213,856 nm

Fonte: Elaboração dos autores.

Foi constatada a necessidade de se elevar a saturação por bases dos solos para 70% em todas as parcelas dos tratamentos. Assim foram aplicadas doses de calcário agrícola (PRNT = 90%) que variaram de 2,52 a 4,0 t ha⁻¹ no LVef e de 1,23 a 2,71 t ha⁻¹ no LVd. A incorporação do LE ao solo conforme os tratamentos estabelecidos, deu-se em dezembro de 2009; foi levado em conta a umidade

residual (81,3 %) do mesmo. O LE foi aplicado a lanço e incorporado por meio de leve gradagem. Conforme os atributos químicos de NPK dos solos (Tabela 2) e LE (N_{Kjeldahl} = 24,8 g kg⁻¹, P_{total} = 20,36 g kg⁻¹, K_{total} = 2,38 g kg⁻¹), a diferença entre o teor de NPK exigido pela cultura do milho (RAIJ; CANTARELLA, 1997) e o disponibilizado pelo LE foi complementado por meio de fertilizantes

minerais convencionais. Durante o período de experimentação, a precipitação pluviométrica total foi de 821 mm.

Com o programa AgroEstat – Sistema para Análises Estatísticas de Ensaio Agrônomicos (BARBOSA; MALDONADO JÚNIOR, 2010), os dados foram submetidos à análise de variância; e quando o teste F foi significativo, houve comparação das médias utilizando o teste de Tukey em nível de significância ($\alpha = 0,05$). Em função de alguns ajustes na configuração do experimento nesses treze anos (ex. alteração da dose T 2,5 t ha⁻¹ de LE, base seca, para T 20 t ha⁻¹ de LE, base seca, etc), não foi possível realizar análise de regressão.

Resultados e Discussão

Exceto Mo (43,4 e 45,1%), os índices de recuperação dos elementos-traço (ETs) nos materiais de referência certificados variaram entre 73,5 a 127,4% (Tabela 4). Conforme o escopo e aplicação do método 3051A do USEPA, esta metodologia não realiza uma decomposição total de sedimentos, solos e lodos, de tal forma que este procedimento é mais indicado para estudos de contaminação e poluição ambiental, pois representa o máximo potencialmente biodisponível de um dado poluente.

Tabela 4. Teores dos elementos traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) obtidos dos materiais de referência certificados solo contaminado com lodo de esgoto – RTC CRM 005-050 e lodo de esgoto – RTC CRM 029-050.

Elemento-traço	Material Certificado	Teor Certificado	Teor determinado (n=3)	Recuperação
		-----mg kg ⁻¹ -----		%
As	RTC CRM 005-050	6,91	7,50	108,5
	RTC CRM 029-050	27,4 ± 2,75	23,91	87,3
Ba	RTC CRM 005-050	852,9	1.086,52	127,4
	RTC CRM 029-050	1080 ± 61,8	993,30	92,0
Cd	RTC CRM 005-050	13,7	13,76	100,4
	RTC CRM 029-050	487 ± 17,5	502,13	103,1
Cr	RTC CRM 005-050	41,3	48,06	117,2
	RTC CRM 029-050	345 ± 15,1	372,20	107,9
Cu	RTC CRM 005-050	465,4	387,76	83,3
	RTC CRM 029-050	1100 ± 24,0	1.024,57	93,14
Hg	RTC CRM 005-050	3,23	3,25	100,6
	RTC CRM 029-050	6,13 ± 0,699	6,62	108,0
Mo	RTC CRM 005-050	14,2	6,41	45,1
	RTC CRM 029-050	19,1 ± 0,934	8,29	43,4
Ni	RTC CRM 005-050	26,0	29,95	115,2
	RTC CRM 029-050	172 ± 8,31	186,24	108,3
Pb	RTC CRM 005-050	89,2	110,82	124,2
	RTC CRM 029-050	300 ± 11,8	325,99	108,7
Se	RTC CRM 005-050	19,9	16,61	83,5
	RTC CRM 029-050	25,4 ± 3,27	18,65	73,4
Zn	RTC CRM 005-050	625,2	619,25	99,05
	RTC CRM 029-050	1400 ± 33,8	1334,12	95,29

Fonte: Elaboração dos autores.

Portanto, a escolha do método de digestão 3051A da USEPA, utilizando apenas ácido nítrico concentrado (65% v/v) – HNO_3 , teve como objetivo reproduzir a disponibilidade ambiental dos ETs em laboratório. Assim, as taxas de recuperação foram robustas para avaliar a precisão e exatidão dos métodos de digestão e leitura dos analitos, quando comparado com outras digestões ácidas (água-régia + H_2O_2 + HF) muito mais enérgicas como as realizadas por Chen e Ma (2001) e Vieira et al. (2005).

Conforme a Instrução Normativa 27 da Secretaria de Defesa Agropecuária – SDA do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2006), nos seus anexos I, II e III, as análises do superfosfato simples, calcário e KCl aplicados na condução do experimento demonstraram que o uso de doses agronômicas, não representa risco potencial no aumento da concentração dos ETs acima dos teores naturalmente encontrados em solos, corroborando outros trabalhos (MENDES et al., 2006; BIZARRO; MEURER; TATSCH, 2008) (Tabela 5). McBride e Spiers (2001) relataram que um aumento significativo do teor de ETs nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas, embora deva ser enfatizado que não somente a concentração dos ETs no insumo, mas também a dose de insumo aplicada e o número de aplicações devem ser levados em consideração. A contaminação antrópica do solo por ETs provocada pela aplicação de fertilizantes parece irrelevante, porém requer monitoramento, pois seu uso é mais amplamente disseminado que outros agroquímicos (RAVEN; LOEPPERT, 1997).

Entre as várias alternativas de disposição final do LE, recomenda-se a utilização como condicionador de solos degradados devido à riqueza em matéria orgânica (70%) dos sólidos constituintes (MELO; MARQUES, 2000). Assim, conforme o anexo IV da Instrução Normativa 27 da SDA (MAPA, 2006), o LE utilizado apresentou teor de Cr acima do valor regulamentado como condicionador de solos, porém, ainda dentro do limite de 30% tolerado pelo

artigo 3º da norma (Tabela 5). O teor de Hg ($4,37 \text{ mg kg}^{-1}$) apresentou-se acima do limite estabelecido ($2,5 \text{ mg kg}^{-1}$), portanto, o LE não pode ser utilizado em área agrícola.

Poucos trabalhos publicados realizaram comparação entre métodos de digestão e extração de ET em fertilizantes e corretivos agrícolas; Bizarro, Meurer e Tatsch (2008) compararam os métodos USEPA 3050B e nitro-perclórico para fertilizantes fosfatados e constataram que o último apresentou melhor extração de Cd.

Campos et al. (2005) avaliaram os teores de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em fertilizantes fosfatados através dos métodos USEPA 3050B e 3051A e constataram que a extração em micro-ondas (3051A) não só é menos poluidora como também resulta em menor perda de elementos por volatilização e secagem da solução extratora. Além disso, proporciona menor tempo de digestão, boa recuperação de muitos dos elementos voláteis, reduz o risco de contaminação externa e requer menor quantidade de ácidos (BETTINELLI et al., 2000).

Quanto aos teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no LVeF e Ba, Cu, Ni, Pb e Zn no LVd, observou-se que houve efeito significativo das doses de LE nas concentrações desses elementos químicos nos solos (Tabela 6). Esses resultados são concordantes, corroborando com outros trabalhos realizados nas mesmas áreas para alguns ETs (OLIVEIRA et al., 2005; NOGUEIRA et al., 2008; MERLINO et al., 2010).

Na análise conjunta dos experimentos constatou-se que só houve diferença significativa em relação aos tratamentos para os elementos Pb e Zn; na análise em relação aos experimentos, demonstra elevada significância ao nível de 1% para a maioria dos ETs (Tabelas 6 e 7). Embora os elementos Mo e Se tenham sido incorporados aos solos nos tratamentos com LE, os teores estavam abaixo do limite de detecção do método analítico.

Tabela 5. Teores médios dos elementos traço (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) encontrados nos insumos (lodo de esgoto, calcário, superfosfato simples, cloreto de potássio) aplicados no ciclo agrícola 2009/2010 e valores máximos permitidos pela Resolução 375 (CONAMA, 2006) e Instrução Normativa 27 (MAPA, 2006). (n=3).

Insumos e VM ⁽¹⁾	Elementos traço										
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
	mg kg ⁻¹										
Lodo de esgoto	6,71	2238,89	5,10	671,08	629,34	4,37	4,28	277,54	63,13	<0,05	1330,55
Calcário	3,34	44,02	2,34	11,75	3,19	0,06	0,36	1,19	<0,001	<0,05	8,02
Superfosfato simples⁽²⁾	35,18	428,96	2,82	24,71	17,57	0,03	1,64	16,94	13,58	<0,05	81,28
Cloreto de potássio – KCl	0,99	995,24	0,81	1,12	1,83	0,03	<0,001	<0,005	0,39	<0,05	24,14
Resolução 375 (CONAMA, 2006)	41	1300	39	1000	1500	17	50	420	300	100	2800
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Fertilizantes Orgânicos	20	-	3	200	-	1	-	70	150	80	-
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Condicionadores de solo	20	-	8	500	-	2,5	-	175	300	80	-
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Corretivos de solo	-	-	20	-	-	-	-	-	1000	-	-
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Fertilizantes minerais com P₂O₅⁽²⁾	36	-	72	720	-	0,90	-	-	-	360	-
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Fertilizantes minerais com KCl	10	-	20	200	-	0,20	-	-	100	-	-

⁽¹⁾Valor Máximo, ⁽²⁾fertilizante mineral com 18 % de P₂O₅.

Fonte: Elaboração dos autores.

Exceto para Hg (Tabelas 6 e 7), os maiores teores dos ETs foram encontrados no LVef, o qual é de textura argilosa, comparado com o LVd que é de textura média. Isso comprova que, com maior teor de matéria orgânica (21,4 a 26,2 g dm⁻³), maior CTC (83,86 a 101,58 mmol_c dm⁻³) e horizonte A moderado caulinitico-oxidico, o LVef proporcionou maior retenção dos ETs quando comparado ao LVd o qual apresentou menor teor de matéria orgânica (19,4 a 21,2 g dm⁻³), menor CTC (64,54 a 75,60 mmol_c dm⁻³) e possui horizonte A moderado caulinitico.

Em geral, a movimentação dos ETs no perfil do solo esta condicionada às suas naturezas químicas

e aos atributos do solo, os quais interferem nas reações de sorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação, formação de quelatos e oxirredução (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Dentre os atributos do solo que podem interferir na mobilidade dos ETs, pode-se destacar o pH, teor de matéria orgânica, potencial redox, tipo e quantidade da argila, textura e ação dos exsudatos liberados pelas raízes, que facilita a biodisponibilidade (RIEUWERTS et al., 2006). Os óxidos de Fe da fração argila e o ácido fúlvico da matéria orgânica são mais efetivos na adsorção dos elementos traço (COVELO; VEGA; ANDRADE, 2007).

Pesquisas têm demonstrado que Cr, Cu, Ni e Pb apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na camada superficial do solo onde o LE foi incorporado, enquanto que o Cd e Zn, principalmente o Zn, são móveis e, portanto, apresentam maior potencial para percolar e contaminar o subsolo e as águas subterrâneas (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; OLIVEIRA et al., 2005; NOGUEIRA et al., 2008; MERLINO et al., 2010).

Após a 13ª aplicação de LE ao LVef e LVD, análises químicas dos teores dos ETs (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) obtidos e de acordo com os teores máximos permitidos pela Decisão de diretoria nº 195 (CETESB, 2005), que trata dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (valores de referência de qualidade – VRQ) e pela resolução 420 (CONAMA, 2009) (valores de prevenção – VP), constatou-se que o LVef apresentou teores de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e Zn acima dos VRQ e teores de Cd, Cr e Cu acima dos VP; o LVD apresentou teores de As, Cd, Cr, Hg e Zn (dois tratamentos) acima dos VRQ e teor Cr acima dos VP. O LVef e o LVD apresentam teores de ETs abaixo dos valores de investigação (VI) agrícola, o qual é o mais restritivo (Tabela 7).

Portanto, os dois Latossolos, conforme o art. 13 da resolução 420 (CONAMA, 2009) que trata das classes de qualidade dos solos, são de Classe 3, visto que, o solo apresentou pelo menos uma substância química com teor maior que o VP e menor ou igual ao VI (valor de investigação).

Comparando os teores dos elementos As, Ba, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn nos tratamentos que receberam LE no 12º ano e 13º ano, constatou-se diminuição nos teores de alguns tratamentos (Tabelas 6 e 7). Também ocorreu diminuição nos teores de Cd e Cr em todos os tratamentos que receberam LE. Essa diminuição se deve provavelmente ao elevado índice pluviométrico (821 mm) ocorrido durante a condução do experimento e a possibilidade desses elementos terem sido lixiviados para camadas

abaixo de 0,2 m. Pode-se notar mais claramente no LVD, pois trata-se de um Latossolo de textura média.

Nos ecossistemas tropicais, onde predominam solos altamente intemperizados, a movimentação dos ETs no perfil do solo é governada principalmente pelo regime hídrico, pH do solo, capacidade de retenção do solo através da formação de complexo de esfera interna com os óxidos de Fe e Al e com a matéria orgânica e posição do solo na paisagem (KASHEM; SINGH; KAWAI, 2007; SALVADOR-BLANES et al., 2006).

Nos cinco primeiros anos, Oliveira et al. (2005) relataram que o LE aplicado nos dois Latossolos estudados apresentava teores médios de 644,2 mg kg⁻¹, 385,4 mg kg⁻¹ e 2.407,4 mg kg⁻¹, respectivamente, para Cu, Ni e Zn. E assim, permaneceu com elevada carga impactante até o 13º ano (Cu = 629,3 mg kg⁻¹, Ni = 220,8 mg kg⁻¹ e Zn = 1.330,5 mg kg⁻¹). Portanto, os teores de Cu, Ni e Zn nos solos (LVD e LVef) sofreram elevações de até 246% e 199% para Cu, 161% e 201% para Ni e 297% e 161 % para Zn, respectivamente. Oliveira et al. (2005) relataram teor médio de 205,8 mg kg⁻¹ do elemento Pb no LE aplicado aos solos, porém a carga impactante média foi decrescendo até o 13º ano (63,14 mg kg⁻¹). Dessa maneira, os teores de Pb nos solos (LVD e LVef) sofreram diminuição de até 48% e 62% respectivamente.

Portanto, fica evidente que, aplicações anuais sucessivas de LE com elevadas concentrações de ETs certamente levarão a um acúmulo desses elementos químicos na camada superficial do solo. Assim, considerando os teores orientadores dos ETs para solos preconizados pela resolução 420 (CONAMA, 2009) e tendo como base os teores médios dos ETs incrementados no solo através do LE utilizado, acredita-se que o Ba, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn serão os primeiros elementos químicos a atingirem o VI no LVef (Tabela 8).

Tabela 6. Teores médios dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) na profundidade de 0,0 – 0,20 m, que receberam LE por 12 anos, antes da semeadura, no ciclo agrícola de 2009/2010.

Lodo de esgoto	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
t ha ⁻¹ e Referências	mg kg ⁻¹ de solo										
-----Latossolo Vermelho eutroférico-----											
T 0	5,49 a	121,30 a	1,55 a	151,45 ab	129,66 ab	0,08 a	<0,001	24,72 ab	5,83 c	<0,05	105,91 b
T 5	6,06 a	111,97 a	1,71 a	144,88 b	120,16 b	0,10 a	<0,001	21,64 b	6,26 bc	<0,05	104,38 b
T 10	5,52 a	122,11 a	1,98 a	156,74ab	135,19ab	0,14 a	<0,001	26,75 ab	7,94 ab	<0,05	132,39 ab
T 20	6,48 a	139,69 a	1,72 a	162,27 a	147,20 a	0,14 a	<0,001	31,22 a	9,13 a	<0,05	149,84 a
Média	5,89	123,77	1,74	153,84	133,05	0,11	-	26,08	7,29	-	123,13
Teste F	1,33 ^{NS}	2,12 ^{NS}	2,40 ^{NS}	5,79*	3,53*	3,75*	-	3,23 ^{NS}	9,37**	-	7,03**
DMS	1,73	33,33	0,48	12,96	25,22	0,07	-	9,39	2,09	-	34,79
CV %	15,6	14,3	14,8	4,5	10,1	31,6	-	19,2	15,3	-	15,0
-----Latossolo Vermelho distrófico-----											
T 0	3,58 a	19,40 b	0,98 a	82,89 a	10,93 b	0,13 a	<0,001	5,74 b	4,54 b	<0,05	26,34 c
T 5	3,16 a	22,13 b	1,10 a	87,59 a	16,10 b	0,25 a	<0,001	7,09 b	5,65 b	<0,05	43,60 b
T 10	3,52 a	30,69 a	1,22 a	105,93 a	27,27 a	0,29 a	<0,001	11,14 a	7,27 a	<0,05	72,35 a
T 20	4,14 a	31,16 a	1,17 a	128,16 a	31,80 a	0,22 a	<0,001	11,02 a	8,15 a	<0,05	70,12 a
Média	3,60	25,84	1,12	101,14	21,52	0,22	-	8,75	6,40	-	53,10
Teste F	2,98 ^{NS}	32,77**	0,80 ^{NS}	2,25 ^{NS}	45,03**	2,85 ^{NS}	-	29,63**	19,61**	-	33,38**
DMS	0,99	4,38	0,48	57,64	6,05	0,17	-	2,12	1,53	-	16,07
CV %	14,6	9,0	23,1	30,3	15,0	40,1	-	12,9	12,7	-	16,1
Referência CETESB (2005)	3,5	75	< 0,5	40	35	0,05	< 4	13	17	0,25	60
Teor de Prevenção Resol. 420/2009 CONAMA	15	150	1,3	75	60	0,5	30	30	72	5	300
Teor de Investig./ Agrícola Resol. 420/2009 CONAMA	35	300	3	150	200	12	50	70	180	-	450
Análise conjunta dos experimentos											
Teste F p/ T	2,90 ^{NS}	3,31 ^{NS}	7,66 ^{NS}	3,62 ^{NS}	8,77 ^{NS}	3,29 ^{NS}	-	5,57 ^{NS}	99,84**	-	14,73*
Teste F p/ E	104,32**	487,32**	158,06**	53,59**	1100,13**	18,73*	-	166,39**	32,33*	-	158,87**
Teste F p/ T x E	0,89 ^{NS}	1,23 ^{NS}	1,90 ^{NS}	1,05 ^{NS}	1,18 ^{NS}	1,39 ^{NS}	-	1,37 ^{NS}	0,26 ^{NS}	-	1,48 ^{NS}

CV= coeficiente de variação; DMS= diferença mínima significativa; E= experimentos; T= tratamentos; (*) Médias seguidas de mesma letra, em coluna, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, *, ** e ^{NS} – significativo ao nível de 5% (P < 0,05), 1% (P < 0,01) e não significativo (P > 0,05), respectivamente.

Fonte: Elaboração dos autores.

Tabela 7. Teores médios dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), na profundidade 0,0 – 0,20 m, 70 dias após receber LE (13º ano) e semeadura de milho no ciclo agrícola de 2009/2010.

Lodo de esgoto	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
t ha ⁻¹ e Referências	mg kg ⁻¹ de solo										
-----Latossolo Vermelho eutroférico-----											
T 0	5,80 a	110,77 a	1,70 a	135,38 a	121,57 a	0,08 a	<0,001	22,29 a	5,83 a	<0,05	97,91 b
T 5	5,86 a	113,58 a	1,42 a	138,78 a	122,66 a	0,09 a	<0,001	23,70 a	6,77 a	<0,05	107,24 ab
T 10	5,66 a	133,69 a	1,67 a	143,78 a	135,74 a	0,11 a	<0,001	28,82 a	7,63 a	<0,05	129,26 ab
T 20	5,69 a	109,57 a	1,60 a	144,14 a	126,66 a	0,11 a	<0,001	24,52 a	8,00 a	<0,05	135,46 a
Média	5,75	116,90	1,60	140,52	126,66	0,10	-	24,83	7,06	-	117,47
Teste F	0,02 ^{NS}	1,59 ^{NS}	1,88 ^{NS}	2,71 ^{NS}	0,97 ^{NS}	0,73 ^{NS}	-	1,47 ^{NS}	3,33 ^{NS}	-	4,84*
DMS	2,54	37,64	0,38	10,75	27,41	0,08	-	9,73	2,22	-	33,98
CV %	23,5	17,1	12,8	4,1	11,5	43,3	-	20,9	16,7	-	15,4
-----Latossolo Vermelho distrófico-----											
T 0	3,06 a	32,55 a	0,48 a	76,01 c	10,27 c	0,15 a	<0,001	4,88 c	4,32 b	<0,05	24,51 b
T 5	3,56 a	24,30 a	0,56 a	82,77 bc	15,32 c	0,20 a	<0,001	6,73 bc	5,10 b	<0,05	38,01 b
T 10	3,64 a	29,76 a	0,62 a	95,41 ab	22,76 b	0,24 a	<0,001	9,27 ab	6,36 a	<0,05	61,10 a
T 20	3,76 a	44,78 a	0,66 a	99,00 a	29,40 a	0,19 a	<0,001	11,01 a	7,02 a	<0,05	66,63 a
Média	3,51	32,85	0,58	88,30	19,44	0,19	-	7,97	5,70	-	47,56
Teste F	0,75 ^{NS}	2,23 ^{NS}	2,27 ^{NS}	12,53**	30,22**	0,54 ^{NS}	-	15,92**	27,94**	-	27,15**
DMS	1,50	24,32	0,22	12,75	6,41	0,20	-	2,85	0,97	-	15,91
CV %	22,9	39,4	20,1	7,7	17,6	54,2	-	19,1	9,0	-	17,8
Referência CETESB (2005)	3,5	75	< 0,5	40	35	0,05	< 4	13	17	0,25	60
Teor de Prevenção Resol. 420/2009 CONAMA	15	150	1,3	75	60	0,5	30	30	72	5	300
Teor de Investig./ Agrícola Resol. 420/2009 CONAMA	35	300	3	150	200	12	50	70	180	-	450
Análise conjunta dos experimentos											
Teste F p/ T	0,56 ^{NS}	0,47 ^{NS}	0,83 ^{NS}	5,13 ^{NS}	3,50 ^{NS}	4,17 ^{NS}	-	3,88 ^{NS}	51,21**	-	250,61**
Teste F p/ E	148,94**	102,49**	172,31**	250,91**	925,21**	65,52**	-	181,61**	79,75**	-	3480,67**
Teste F p/ T x E	0,27 ^{NS}	2,42 ^{NS}	2,91 ^{NS}	2,76 ^{NS}	1,11 ^{NS}	0,22 ^{NS}	-	1,07 ^{NS}	0,28 ^{NS}	-	0,07 ^{NS}

CV= coeficiente de variação; DMS= diferença mínima significativa; E= experimentos; T= tratamentos; (*) Médias seguidas de mesma letra, em coluna, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, *, ** e ^{NS} – significativo ao nível de 5% (P < 0,05), 1% (P < 0,01) e (P > 0,05) não significativo, respectivamente.

Fonte: Elaboração dos autores.

Tabela 8. Quantidades de ETs adicionados aos solos através da aplicação de LE no ciclo agrícola 2009/2010 (13º ano).

Tratamentos	Elementos traço									
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
t de LE ha ⁻¹	kg ha ⁻¹									
T 5	0,033	11,194	0,025	3,355	3,147	0,022	0,021	1,104	0,315	6,653
T 10	0,067	22,388	0,051	6,711	6,293	0,044	0,042	2,208	0,631	13,305
T 20	0,134	44,777	0,102	13,422	12,587	0,088	0,084	4,417	1,262	26,611

Fonte: Elaboração dos autores.

Para o LVd, o primeiro elemento químico a atingir o limite crítico de investigação é o Cr. Com teores de ETs iguais ou maiores que o VI no solo, a matriz ambiental passa a ter riscos potenciais diretos e indiretos à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (agrícola, residencial ou industrial), admitindo-se que os valores propostos nas normas sejam adequados e seguros para solos sob clima tropical.

A retenção dos ETs presentes no LE pelos solos é atribuída à forte sorção ou coprecipitação com óxidos de Mn e Fe, nos minerais coloidais argilosos do solo e matéria orgânica, que os mantém em formas relativamente indisponíveis por longo período de tempo (McGRATH; CEGERRA, 1992). Entretanto, dentre outros pesquisadores, McBride (1995) argumenta que os ETs adicionados à matéria orgânica podem ser liberados, quando esta é mineralizada, potencialmente permitindo o movimento através do perfil do solo e maior biodisponibilidade.

São escassos os estudos de aplicação de LE em solos brasileiros de longa duração. Avaliar o comportamento dos ETs em condições de campo, em pesquisas de longo prazo adquire relevância, principalmente, na busca do efeito dinâmico desses elementos químicos que foram incorporados aos solos de forma antrópica através da aplicação do LE. São esses experimentos que fornecem subsídios na elaboração de normativas para a disposição adequada do LE em solos.

Conclusões

1. Após 13 aplicações anuais sucessivas de LE no LVef e LVd, os maiores teores dos ETs foram encontrados no LVef. Porém, e ainda não atingiram o valor de investigação (VI) agrícola da resolução 420/2009 do CONAMA.

2. Persistindo a atual taxa de aplicação de LE e teores médios dos ETs incorporados aos solos, espera-se que os elementos químicos Ba, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn sejam os primeiros elementos a atingirem o VI no LVef.

Agradecimentos

Ao suporte financeiro fornecido pela CAPES/UTFPR através do programa PIQDTec.

Referências

- ANDRADE, M. G. *Elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn em latossolos e plantas de milho após treze aplicações anuais de lodo de esgoto*. 2011. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciência do Solo) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal.
- BARBOSA, J. C.; MALDONADO JÚNIOR, W. *AgroEstat: sistema para análises estatísticas de ensaios agrônomicos*. Versão 1.0. Jaboticabal: Unesp, 2010.
- BERGKVIST, P.; JARVIS, N.; BERGGREN, D.; CARLGREN, K. Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Amsterdam, v. 97, n. 1, p. 167-179, 2003.

- BETTINELLI, M.; BEONE, G. M.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwaveassisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, Oxford, v. 424, n. 2, p. 289-296, 2000.
- BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 247-250, 2008.
- CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 40, n. 4, p. 361-367, 2005.
- CHEN, M.; MA, L. Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America*, Madison, v. 65, n. 2, p. 491-499, 2001.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Decisão de diretoria nº 195-2005 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2005.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução 375, Critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 29 de ago. 2006. 32 p.
- _____. Resolução 420, 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. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 28 dez. 2009. 16 p.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 140, n. 1, p. 308-315, 2007.
- KASHEM, M. A.; SINGH, B. R.; KAWAI, S. Mobility and distribution of cadmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, Amsterdam, v. 77, n. 2, p. 187-198, 2007.
- KIEKENS, L.; COTTENIE, A. Principles of investigations on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: LESCHBER, R.; DAVIS, R. D.; L'HERMITÉ, P. *Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils*. London: Commission of the European Communities, Elsevier, 1985. p. 32-41.
- LEMLY, A. D. Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, New York, v. 59, n. 1, p. 44-56, 2004.
- McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 24, n. 1, p. 5-18, 1995.
- McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 32, n. 1-2, p. 139-156. 2001.
- McGRATH, S. P.; CEGERRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Journal Soil Science*, Chichester, v. 43, n. 2, p. 313-321, 1992.
- MELO, V. P.; BEUTLER, A. N.; SOUZA, Z. M.; CENTURION, J. F.; MELO, W. J. Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 39, n. 1, p. 67-72, 2004.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312 p.
- MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 63, n. 4, p. 328-332, 2006.
- MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G.; GUEDES, A. C. T. P.; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, MG, v. 34, n. 6, p. 2031-2039, 2010.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Instrução normativa nº 27. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, 05 de jun. 2006.
- NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, MG, v. 32, n. 5, p. 2195-2207, 2008.
- OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.

- OLIVEIRA, K. W.; MELO, W. J.; PEREIRA, G. T.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Heavy metals in oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 62, n. 4, p. 381-388, 2005.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. *Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo, 1997. p. 56-59. (Boletim técnico, 100).
- RAVEN, K. P.; LOEPPERT, R. H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 26, n. 2, p. 551-557, 1997.
- RIEUWERTS, J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of the Total Environment*, New York, v. 366, n. 2, p. 64-875, 2006.
- SALVADOR-BLANES, S.; CORNU, S.; BOURENNANE, H.; KING, D. Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. *Geoderma*, Amsterdam, v. 132, n. 1, p. 143-157, 2006.
- SANDRONI, V.; SMITH, C. M. M. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, Oxford, v. 468, n. 2, p. 335-344, 2002.
- SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, London, v. 20, n. 6, p. 538-543, 2005.
- VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOBREGA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, MG, v. 29, n. 4, p. 547-553, 2005.
- VOLPE, C. A.; CUNHA, A. R. Dados meteorológicos de Jaboticabal no período de 1971-2000. In: FÓRUM DE ESTUDOS DOS PROBLEMAS REFERENTES ÀS MUDANÇAS MESOCLIMÁTICAS NO MUNICÍPIO DE JABOTICABAL, 1., Jaboticabal, 2008. *Relatório final...* Jaboticabal, Comissão de Assuntos Relevantes da Câmara Municipal de Jaboticabal, 2008. CD-ROM.