



## Fitodisponibilidade de metais utilizando ácidos orgânicos após sucessiva aplicação de resíduos no solo

Maria A. G. da Silva<sup>1</sup>, Leonardo T. Büll<sup>2</sup>, Alessandra E. Miggiolaro<sup>3</sup>,  
João A. Antonangelo<sup>4</sup> & Antonio S. Muniz<sup>5</sup>

<sup>1</sup> UEM, Maringá, PR. E-mail: [magsilva@uem.br](mailto:magsilva@uem.br) (Autora correspondente)

<sup>2</sup> UNESP, Botucatu, SP. E-mail: [bull@fca.unesp.br](mailto:bull@fca.unesp.br)

<sup>3</sup> UNESP, Botucatu, SP. E-mail: [aemiggiolaro@fca.unesp.br](mailto:aemiggiolaro@fca.unesp.br)

<sup>4</sup> UNESP, Botucatu, SP. E-mail: [jaantonangelo@fca.unesp.br](mailto:jaantonangelo@fca.unesp.br)

<sup>5</sup> UEM, Maringá, PR. E-mail: [asmuniz@uem.br](mailto:asmuniz@uem.br)

### Palavras-chave:

lodo de esgoto  
escória de aciaria  
lama cal  
*Glycine max*

### RESUMO

Conduziu-se este estudo com o objetivo de avaliar a concentração de metais pesados no solo, provenientes de resíduos orgânicos, bem como a ocorrência de fitotoxicidade de metais em soja. Os metais no solo foram extraídos por ácidos orgânicos, comumente presentes na rizosfera das plantas. A soja foi cultivada sucessivamente, durante oito anos, e recebeu repetidamente, a aplicação dos resíduos de origem urbana, como lodo de esgoto biodigerido (LB) e lodo de esgoto centrifugado (LC), e de origem industrial, como escória de aciaria (E) e a lama cal (LCal). O experimento foi conduzido em Latossolo Vermelho distrófico (Oxisolo) na UNESP, Botucatu, SP, onde recebeu os resíduos nas doses de zero (controle) 2, 4, e 8 Mg ha<sup>-1</sup>, antes da semeadura da soja, de 2002 a 2010, a cada dois anos, totalizando quatro aplicações. Nas profundidades analisadas de 0 a 0,10 m e de 0,10 a 0,20 m, ficou evidente que o resíduo que mais acrescentou metais ao solo e às folhas e grãos da soja, foi o LB, aumentando a concentração de Ni, Cd, Pb e Zn, enquanto que nos tratamentos em que se aplicou a escória (E), o principal metal liberado ao solo foi o Cr. A aplicação da LCal não aumentou a concentração dos metais e a soja apresentou uma concentração de Cr, Ni e Zn acima dos limites máximos permitidos para grãos alimentícios, quando recebeu LB, principalmente na dose de 8,0 Mg ha<sup>-1</sup>.

### Key words:

biodigested sewage sludge  
centrifuged sewage sludge  
steel slag and lime mud  
*Glycine max*

### Bioavailability of metals using organic acids after successive application of residues in soil

### ABSTRACT

The experiment was conducted in order to evaluate the concentration of heavy metals in the soil, from organic residues, extracted by organic acids commonly present in the rhizosphere of the plants and also the occurrence of heavy metal phytotoxicity problems in soybeans grown successively after the use of waste from urban, such as biodigested (LB) and centrifuged sewage sludge (LC), industrial steel slag (E) and lime mud (LCal) that were applied over a long period of time. The experiment was conducted in a Red dystrophic Latosol (Oxisol), at UNESP in Botucatu, SP. It consisted of four types of waste, applied at zero (control), 2, 4 and 8 Mg ha<sup>-1</sup> (dry basis) before the soybean sowing, every two years, since 2002 till 2010, totaling four applications. In the depth analysed, 0 to 0.10 m and 0.10 to 0.20 m, it was evident that the residue which added most metals to the soil, the leaves and the soybean grains was the LB, increasing the Ni, Cd, Pb and Zn concentration, while in the treatment where the steel slag (E) was used, Cr was the main metal released in the soil. The application of lime mud (LCal) did not increase the concentration of metals in the soil. The soybean crop showed concentration of Cr, Ni and Zn, exceeding the maximum permitted limit for food grains, when it received LB, especially in the highest dose of 8.0 Mg ha<sup>-1</sup>.

### INTRODUÇÃO

A quantidade gerada de resíduos de origem urbana, industrial e agroindustrial e o alto custo dos fertilizantes químicos, tornam cada vez mais atrativa a utilização dos resíduos orgânicos na agricultura; entretanto, a presença de metais pesados pode restringir a sua utilização de vez que pode ser absorvido pela planta e entrar na cadeia alimentar.

O aumento na disponibilidade dos metais pelos resíduos ocorre à medida que o solo se acidifica, fato este decorrente

da produção de ácidos orgânicos durante o processo de biodegradação da fração orgânica dos resíduos, tal como da nitrificação (Boeira & Souza, 2007). Segundo Basta et al. (2005), a solubilidade e a disponibilidade dos metais pesados provenientes da aplicação de resíduos no solo são governadas por reações químicas entre o metal e constituintes do solo. Os óxidos de Fe, Al e Mn, a matéria orgânica e a presença de ânions como fosfatos, carbonatos e sulfatos, são importantes formas de retenção dos elementos traço no sistema. Por outro lado, o

aumento do pH do solo exerce influência nos metais nas reações de adsorção, precipitação, solubilidade e disponibilidade.

Dentre os resíduos urbanos se destaca o lodo de esgoto, um biossólido resultante do tratamento das águas, que apresenta potencialidades para utilização agrícola. Este resíduo contém quantidade considerável de matéria orgânica e de elementos essenciais para as plantas podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais; em função de que o uso deste resíduo pode desempenhar importante papel na manutenção da fertilidade do solo e na produção agrícola.

Dentre os resíduos industriais que podem ser usados na agricultura como corretivos de acidez e como fertilizantes, se encontram a lama cal e a escória de aciaria (Corrêa et al., 2007; 2008). A lama cal é um resíduo alcalino proveniente da fabricação de papel e celulose constituindo-se predominantemente de carbonato de cálcio e hidróxido de sódio. A escória de aciaria ou escória de siderurgia é um resíduo gerado pelas indústrias produtoras de ferro e aço e tem, como principal vantagem do seu uso, a redução do impacto ambiental (Sobral et al., 2011).

Desta forma, objetivou-se: avaliar o teor de metais no solo utilizando ácidos orgânicos naturais da rizosfera, em duas profundidades do solo, após longo tempo de aplicação dos resíduos; avaliar o teor de metais nas folhas e grãos da soja, após oito anos de reúso dos resíduos e verificar ocorrência de toxidez de metais nos grãos e sua relação com a produtividade da soja.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os resíduos foram aplicados em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de acordo com a EMBRAPA (2009), em área pertencente à Fazenda Experimental Lageado, Faculdade de

Ciências Agronômicas - FCA, Campus de Botucatu/UNESP. Durante os anos de 2003 a 2007 a cultura de inverno foi a aveia preta e de 2008 a 2010, foi o sorgo e durante todos os anos a soja foi cultivada no verão. As parcelas foram constituídas de 6,0 m de largura e 7,0 m de comprimento compostas de nove linhas.

Antes da instalação do experimento determinou-se a quantidade de metais nos resíduos, conforme Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV, 1983) os quais se encontram na Tabela 1. Para as leituras foi empregada a Espectrofotometria de Absorção Atômica - AAS, que forneceu a concentração dos metais nos diferentes materiais residuais empregados. Os valores dos resíduos industriais, lama cal (LCal) e escória de aciaria (E) foram comparados com os das quantidades permitidas nas normas de aplicação de resíduos sólidos, conforme a NBR 10004 (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e os valores do lodo de esgoto (LB e LC) submetidos à legislação da CETESB (1999), norma P4230. É importante ressaltar que os quatro resíduos apresentaram valores inferiores aos limites propostos pela legislação brasileira.

Os tratamentos foram distribuídos em delineamento experimental em blocos ao acaso, com quatro repetições, constando de quatro resíduos e quatro doses. Foram dois tipos de biossólidos, lodo centrifugado (LC), tratado com CaO e alcalino (pH 12,0) e lodo biodigerido (LB), mais ácido (pH 7,0), além da escória de aciaria (E) e a lama cal (LCal) proveniente de indústria de papel e celulose. As doses equivaleram a 0, 2, 4 e 8 Mg ha<sup>-1</sup>, base seca (4 x 4), além de uma testemunha. Desde o início os resíduos foram aplicados quatro vezes seguindo um intervalo de dois anos, em superfície e sem incorporação.

**Tabela 1.** Composição química dos resíduos utilizados no experimento e valores de concentração máxima permitida (CMP) para lodo de esgoto e outros resíduos

Parâmetro	Unidade	LC <sup>(2)</sup>	LB <sup>(3)</sup>	LCal <sup>(4)</sup>	E <sup>(5)</sup>	CMP <sup>(6)</sup>	CMP <sup>(7)</sup>	CMP <sup>(8)</sup>
Umidade	%	14,9	41,6	19	2			
Matéria orgânica	%	12	43	3	1			
C orgânico	%	14,4	27,8	1,7	0,3			
Relação C/N	%	15/1	7/1	7,1	1/1			
pH	CaCl <sub>2</sub>	8,4	6,9	12	12			
Nitrogênio	g kg <sup>-1</sup>	0,46	3,26	0,42	0,66			
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	g kg <sup>-1</sup>	0,96	2,89	0,36	1,20			
Potássio (K <sub>2</sub> O)	g kg <sup>-1</sup>	0,09	0,15	0,05	0,14			
Cálcio	g kg <sup>-1</sup>	11,7	1,3	24	16			
Magnésio	g kg <sup>-1</sup>	0,15	0,21	0,34	2,70			
Enxofre	g kg <sup>-1</sup>							
Sódio	mg kg <sup>-1</sup>	720	1380	8800	2600			
Cobre	mg kg <sup>-1</sup>	656	1024	400	480	4300	1500	
Ferro	mg kg <sup>-1</sup>	650	23200	800	7260			
Manganês	mg kg <sup>-1</sup>	114	192	400	800			
Zinco	mg kg <sup>-1</sup>	676	5200	1020	1040	7500	2800	
Cádmio	mg kg <sup>-1</sup>	nd <sup>(9)</sup>	0,1	nd	nd	85	39	na <sup>(10)</sup>
Cromo	mg kg <sup>-1</sup>	4	19	13	61	3000	1000	na <sup>(10)</sup>
Chumbo	mg kg <sup>-1</sup>	17	107	60	308	840	300	1000
Mercúrio	mg kg <sup>-1</sup>	nd	nd	nd	nd	57	17	100
Níquel	mg kg <sup>-1</sup>	7	180	96	19	420	420	na <sup>(10)</sup>

(1) Teores totais de concentração de dados com base na matéria seca; (2) LC - Lodo de esgoto centrifugado e tratado com cal virgem (ETE de Presidente Prudente, SP); (3) LB - Lodo de esgoto de biodigestor (ETE de Barueri, SP); (4) LCal - Lama cal (Ripasa, SP); (5) E - Escória de aciaria (Mannesmann, MG); (6) CMP - Concentração máxima permitida para metais em lodos de esgoto pela norma P4230 (CETESB, 1999); (7) CMP - Concentração máxima permitida para metais em lodos de esgoto pela resolução 375 (CONAMA, 2006); (8) CMP - Concentração máxima permitida para metais em resíduos pela NBR 10004 (ABNT, 2004); (9) n.d. - Concentração abaixo do limite de determinação do método analítico empregado. (10) n.a. = não aplicável (não descrito o limite na NBR 10004

**Tabela 2.** Análise química inicial do solo em diferentes profundidades de amostragem em Latossolo Vermelho distrófico, Botucatu, SP, 2002

Profundidade m	pH	MO g dm <sup>-3</sup>	P <sup>(1)</sup> mg dm <sup>-3</sup>	Al <sup>3+</sup>	H + Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V%	S mg dm <sup>-3</sup>
							mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>					
0-0,05	4,0	16	6	7	38	0,6	12	6	19	57	33	12
0,05-0,10	4,0	18	6	6	45	1,0	19	9	29	74	39	5
0,10-0,20	4,2	15	5	5	45	0,7	13	5	19	64	30	5
0,20-0,40	3,9	10	4	6	42	0,6	12	3	16	58	27	6

<sup>(1)</sup> P extrator - Resina trocadora de ânions; K, Ca e Mg extrator - Resina trocadora de cátions

A soja (*Glycine max* L.) recebeu a adubação com 300 kg ha<sup>-1</sup> de 0-20-20 e as sementes tiveram inoculação de *Bradyrhizobium japonicum*. A aveia preta (*Avena strigosa* Schreb.) e o sorgo (*Sorghum bicolor* L.) receberam adubação nitrogenada com 100 kg ha<sup>-1</sup> de ureia, com a finalidade de produção de massa verde e posteriormente palhada.

Com vista à caracterização da fertilidade do solo foram amostrados 15 pontos aleatórios de toda a área, nas profundidades de 0-0,10 m e de 0,10-0,20 m, de forma fracionada, com trado tipo sonda (Tabela 2). Utilizou-se, na análise dos metais no solo (Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) uma solução extratora composta por ácidos orgânicos (ácido acético 43%, 1,0 mol L<sup>-1</sup>, ácido cítrico 31% 0,72 mol L<sup>-1</sup>, ácido láctico 21%, 0,49 mol L<sup>-1</sup> e ácido oxálico 5%, 0,12 mol L<sup>-1</sup>), de acordo com Pires et al. (2004). As leituras dos extratos foram realizadas em espectrofotômetro com forno de grafite.

Foram coletados, para a determinação da fitodisponibilidade dos metais pesados em plantas de soja, 30 trifólios de soja por parcela, com pecíolo, o terceiro a partir do ápice, no estádio R2, em pleno florescimento; o Zn foi definido por digestão nitroperclórica (Malavolta et al., 1997) e leitura em espectrofotômetro com forno de grafite.

A colheita da soja foi manual e das duas linhas centrais, com 2 m cada uma. Em seguida, toda a parcela foi trilhada mecanicamente.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e posterior regressão, comparadas pelo teste F, a 1 e 5% de probabilidade e a magnitude dos coeficientes de determinação, utilizando-se o programa estatístico Sisvar versão 4.3.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Concentração dos metais no solo extraídos por solução de ácidos orgânicos

O uso da solução com ácidos orgânicos, como solução extratora dos metais provenientes dos resíduos, demonstrou haver mobilidade no solo, nas profundidades de 0 a 0,10 m e 0,10 a 0,20 m; de 0 a 0,10 m, as aplicações sucessivas do resíduo LB propiciaram os mais altos teores de metais no solo; na dose de 8,0 Mg ha<sup>-1</sup> verificou-se, nos tratamentos com o LB, um teor máximo estimado (mg L<sup>-1</sup>) de Cd (0,02), Pb (0,18) e Zn (4,53); já nas parcelas com o resíduo LB ocorreu um máximo estimado (mg L<sup>-1</sup>) de Cr (0,50) e Ni (0,48), como está apresentado na Tabela 3. De forma similar, de 0,10 a 0,20 m, na dose de 8,0 Mg ha<sup>-1</sup> o LB foi o resíduo que mais incrementou os metais no solo cujos teores máximos (mg L<sup>-1</sup>) foram para o Cd (0,02), Ni (0,20) e Zn (1,49). O Pb (0,11) e o Cr (0,12) apresentaram os mais

altos teores estimados (Tabela 3). Os valores mais elevados de Cr ocorreram nos tratamentos nos quais foi aplicada a escória de aciaria (E) correspondendo a um máximo estimado de 2,35 mg L<sup>-1</sup> e 0,60 mg L<sup>-1</sup>, nas duas profundidades. Resultados semelhantes nos metais do solo, extraídos por ácidos orgânicos e por DTPA, são relatados em Silva et al. (2013).

Pueyo et al. (2003) e Sukkariyah et al. (2005) verificaram, estudando a distribuição de metais em solos contaminados com lodo, que o Cd foi o mais móvel no solo, seguido do Zn, comparativamente ao Pb, que mostrou baixa mobilidade no perfil. 17 anos após a aplicação do resíduo, Sukkariyah et al. (2005) concluíram a ocorrência de uma mobilidade muito baixa no perfil, além de pequeno risco de contaminação das águas

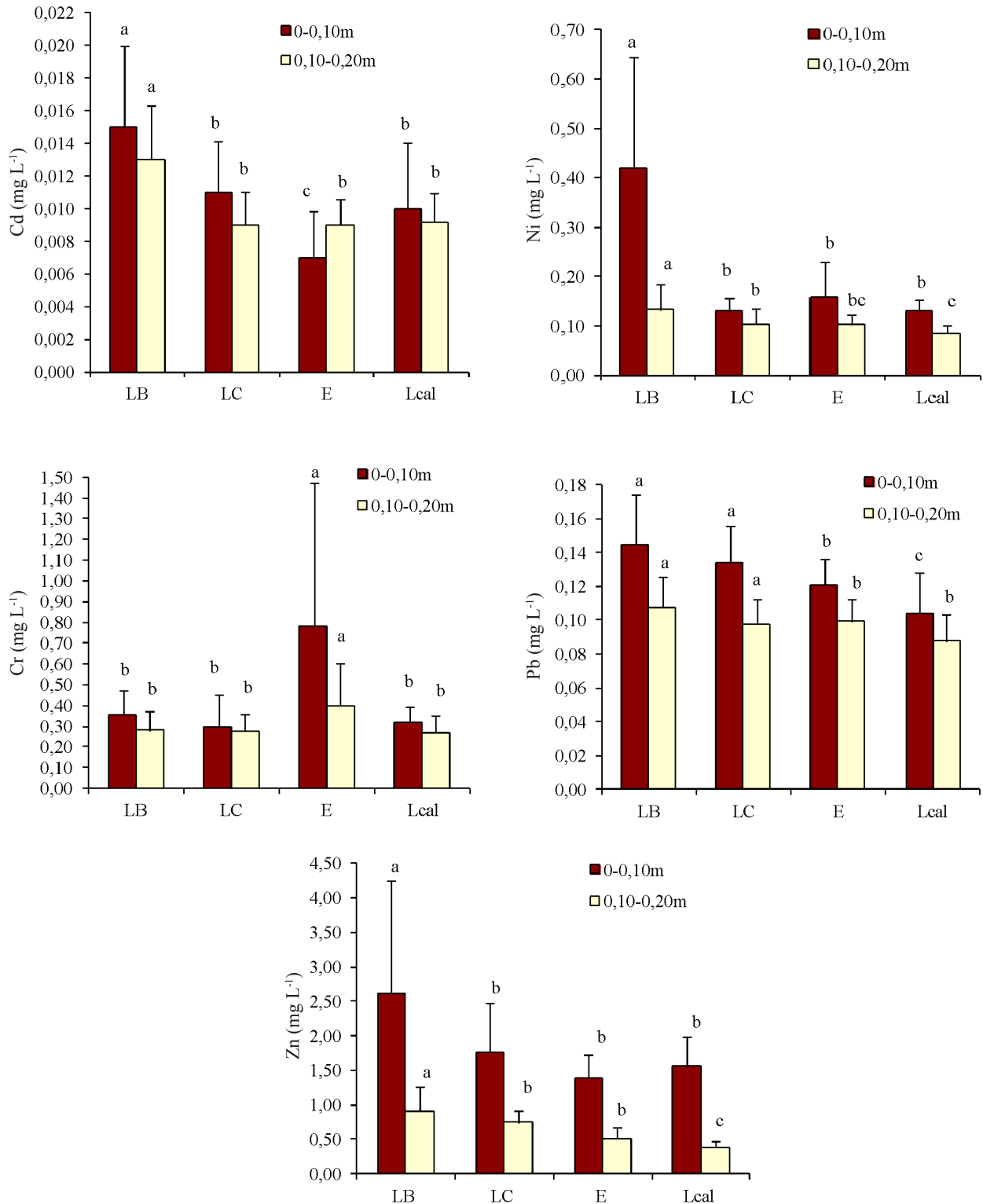
**Tabela 3.** Concentração de metais Ni, Cr, Cd, Pb e Zn no solo (mg L<sup>-1</sup>), extraídos por solução de ácidos orgânicos, em 0-0,10 m e de 0,10 a 0,20 m, após oito anos de reaplicação de doses crescentes dos resíduos Escória de aciaria (E), Lama cal (LCal), Lodo de esgoto centrifugado (LC) e Lodo de esgoto biodigerido (LB), em LVD sob plantio direto, Botucatu, SP. 2010

Equação	R <sup>2</sup>
0-0,10 m	
Ni = -0,007LB <sup>2</sup> + 0,152 LB - 0,014	R <sup>2</sup> = 0,9970*
Ni = 0,020 E + 0,083	R <sup>2</sup> = 0,8777**
Cr = -0,027LB <sup>2</sup> + 0,246LB + 0,039	R <sup>2</sup> = 0,9994**
Cr = -0,067E <sup>2</sup> - 0,330E + 0,594	R <sup>2</sup> = 0,8341*
Cd = 0,002LB + 0,008	R <sup>2</sup> = 0,9475**
Cd = -0,001LC <sup>2</sup> + 0,004LC + 0,006	R <sup>2</sup> = 0,7699*
Pb = 0,008LB + 0,120	R <sup>2</sup> = 0,9992**
Pb = -0,003LC <sup>2</sup> + 0,022LC + 0,110	R <sup>2</sup> = 0,9896**
Pb = -0,008LCal + 0,132	R <sup>2</sup> = 0,9033**
Zn = 0,451LB + 0,920	R <sup>2</sup> = 0,9389**
Zn = 0,168LC + 1,130	R <sup>2</sup> = 0,8022**
Zn = 0,1149E + 1,015	R <sup>2</sup> = 0,8904**
0,10-0,20 m	
Ni = 0,016LB + 0,073	R <sup>2</sup> = 0,8467*
Ni = 0,006E + 0,081	R <sup>2</sup> = 0,7230*
Cr = -0,007LB <sup>2</sup> + 0,051LB + 0,2836	R <sup>2</sup> = 0,9380**
Cr = -0,0437x + 0,2670	R <sup>2</sup> = 0,9974**
Cd = 0,001LB + 0,010	R <sup>2</sup> = 0,9325**
Cd = -0,001LC + 0,011	R <sup>2</sup> = 0,9345*
Pb = -0,002LB <sup>2</sup> + 0,016LB + 0,078	R <sup>2</sup> = 0,9044*
Pb = -0,002LC <sup>2</sup> + 0,015LC + 0,079	R <sup>2</sup> = 0,9176*
Pb = -0,001LCal <sup>2</sup> + 0,007LCal + 0,088	R <sup>2</sup> = 0,9084*
Zn = 0,135LB + 0,408	R <sup>2</sup> = 0,9724**
Zn = -0,024LC <sup>2</sup> + 0,200LC + 0,721	R <sup>2</sup> = 0,9851*
Zn = 0,014E <sup>2</sup> - 0,091E + 0,564	R <sup>2</sup> = 0,9188*

Regressão entre as doses crescentes 0, 2, 4 e 8 (Mg ha<sup>-1</sup>) dos resíduos (LC, LB, LCal e E) e a concentração dos metais no solo (mg L<sup>-1</sup>). Somente foram consideradas as equações com resultados significativos entre as doses dos resíduos (x) e o metal no solo (y). Valores de significâncias \* = P < 0,05, \*\* = P < 0,01 para as equações linear e quadrática

neste local. Alcântara et al. (2009) estudaram a distribuição dos metais no solo cultivado com milho durante cinco anos. Os teores de Zn, Mn, Cu, Ni e Cr foram acrescentados, embora inseridos nos limites de tolerância.

Nas duas camadas analisadas o teor médio de Cd, Ni e Zn foi mais alto no tratamento LB, comparativamente a LC, E e LCal (Figura 1). Os biossólidos (LB e LC) incrementaram o Pb no solo (Figura 1). Os resultados coincidem com a composição



Médias iguais seguidas de letras minúsculas, entre resíduos, na mesma profundidade, não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 0,05 de probabilidade

**Figura 1.** Concentração média dos metais no solo, nas profundidades de 0 a 0,10 m e 0,10 a 0,20 m, em função da reaplicação superficial dos resíduos Lodo de esgoto centrifugado (LC) e Lodo de esgoto biodigerido (LB), Escória de aciaria (E), Lama cal (LCal), em doses crescentes (0, 2, 4 e 8 Mg ha<sup>-1</sup>), durante oito anos, em Latossolo Vermelho distrófico sob plantio direto. Botucatu, SP, 2010

dos metais nos respectivos resíduos (Tabela 1) exceto na E, que além do elevado teor em Cr também apresentou um elevado teor de Pb, o qual não foi encontrado no solo (Figura 1).

Entre os metais o Zn esteve em concentração mais alta, sobretudo quando proveniente do LB cuja média em superfície foi de 2,61 mg L<sup>-1</sup> (Figura 1) em comparação ao Ni e Cr, cujos teores médios superficiais nas parcelas que receberam o LB foram de 0,40 e 0,39 mg L<sup>-1</sup>, abaixo da concentração de Zn, Ni e Pb referida por Mbila et al. (2001), entre 10 a 15 mg kg<sup>-1</sup> de solo, para os três metais, distribuídos até 1,5 m ao longo do perfil. Os autores estudaram solos da Nigéria que receberam lodo de esgoto doméstico, durante 37 anos, em que o resíduo fez acumular principalmente Zn e Cu, comparativamente ao Ni e Pb.

Os resultados do desvio padrão mais elevados ocorreram na profundidade de 0 a 0,10 m e nos tratamentos com LB para o Ni e Zn e nas parcelas com E, para o Cr e foram correspondentes aos valores mais altos das médias (Figura 1).

Considerando a composição em Pb e Cr (Tabela 1) no resíduo LB, esperava-se um teor maior de Pb, extraído pelos ácidos orgânicos, que não ocorreu. Tal resultado pode estar relacionado a uma característica do extrator, que se mostrou mais sensível na extração do Cr resultando, conseqüentemente, em teores mais altos no solo. O Cd foi o metal menos presente no solo submetido aos resíduos, cujo teor médio superficial ocorreu na aplicação do LB (0,02 mg L<sup>-1</sup>), Figura 1. Os baixos teores de Cd no solo podem ser explicados pela composição no resíduo, tanto quanto pela alta mobilidade no perfil (Pueyo et al., 2003) uma vez que se encontra livre em solução associado à baixa adsorção no complexo. Mesmo em pH mais alto, há pouca adsorção nos sites de troca, principalmente nos compostos húmicos, visto que na competição com outros metais a adsorção na fração coloidal tem a preferência do Zn (Gomes et al., 2001; Sukreeyapongs et al., 2002) liberando os outros metais em solução e contribuindo para o crescimento das culturas (Hsuen-Li et al., 2010).

#### Concentração de metais nas folhas e grãos de soja

A aplicação do resíduo LB na dose de 8,0 Mg ha<sup>-1</sup> resultou em um teor foliar de Zn (139,8 mg kg<sup>-1</sup>), Ni (9,0 mg kg<sup>-1</sup>) e de Cr (0,76 mg kg<sup>-1</sup>) (Tabela 4). Nas folhas, o Zn se encontra acima da faixa adequada descrita por Raij et al. (2001), que deve estar entre 20 a 50 mg kg<sup>-1</sup>. Da mesma forma, os teores de Ni e Cr foliar acima de 5,0 e 0,4 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, são considerados altos (Kabata Pendias & Pendias, 2001; Pendias, 2010). A aplicação sucessiva de biossólido no solo resultou em um incremento no Zn nas folhas e nos grãos de milho (Rangel et al., 2006) porém em níveis não considerados tóxicos. Melo et al. (2007) relataram que o biossólido aplicado em doses de até 67,5 t ha<sup>-1</sup>, durante seis anos, incrementou Ni absorvido pela parte aérea do milho mas não nos grãos, onde permaneceu em níveis adequados. Os resultados foram discordantes de Merlino et al. (2010) em que doses de 10 a 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto não acrescentaram altos níveis de Cd, Cr e Pb nas folhas diagnose de milho, após 11 anos de aplicação anual. Alta concentração de Zn no solo causou fitotoxicidade no arroz e

**Tabela 4.** Concentração de metais Ni, Cr, Cd, Pb e Zn (mg kg<sup>-1</sup>) nas folhas e grãos da soja, após oito anos de reaplicação superficial em doses crescentes dos resíduos Escória de aciaria (E), Lama cal (LCal), Lodo de esgoto centrifugado (LC) e Lodo de esgoto biodigerido (LB), em LVd sob plantio direto, Botucatu, SP. 2010

Equação	R <sup>2</sup>
Folhas	
Ni = 0,738LB + 2,588	R <sup>2</sup> = 0,9172**
Ni = -0,213LC + 3,012	R <sup>2</sup> = 0,9599**
Cr = -0,015LB <sup>2</sup> + 0,146LB + 0,419	R <sup>2</sup> = 0,9993*
Cr = -0,009LC <sup>2</sup> + 0,077LC + 0,421	R <sup>2</sup> = 0,9941*
Cr = -0,013E <sup>2</sup> + 0,135E + 0,415	R <sup>2</sup> = 0,9993**
Cd = -0,000005LB <sup>2</sup> + 0,0005LB + 0,001	R <sup>2</sup> = 0,9501*
Cd = 0,0003LCal + 0,0008	R <sup>2</sup> = 0,8046**
Pb = -0,002LB <sup>2</sup> + 0,030LB + 0,128	R <sup>2</sup> = 0,8659**
Pb = -0,007LC <sup>2</sup> + 0,070LC + 0,129	R <sup>2</sup> = 0,9102**
Pb = 0,038E + 0,110	R <sup>2</sup> = 0,9433**
Pb = 0,024LCal + 0,125	R <sup>2</sup> = 0,9584**
Zn = 11,261LB + 43,353	R <sup>2</sup> = 0,9531**
Zn = -1,100LC + 46,500	R <sup>2</sup> = 0,8550**
Grãos	
Ni = 1,229LB + 1,716	R <sup>2</sup> = 0,9384**
Ni = -0,141LC + 2,112	R <sup>2</sup> = 0,9920**
Cr = -0,009LB <sup>2</sup> + 0,088LB + 0,296	R <sup>2</sup> = 0,8079*
Cr = -0,069LC <sup>2</sup> + 0,063LC + 0,305	R <sup>2</sup> = 0,8500**
Cr = -0,003E + 0,311	R <sup>2</sup> = 0,8141*
Cd = 0,0003LB + 0,012	R <sup>2</sup> = 0,7365**
Cd = 0,0005LCal + 0,0106	R <sup>2</sup> = 0,7026**
Pb = -0,002LB <sup>2</sup> + 0,026LB + 0,0454	R <sup>2</sup> = 0,9982**
Pb = -0,001LC <sup>2</sup> + 0,015LC + 0,043	R <sup>2</sup> = 0,9253**
Pb = -0,003E <sup>2</sup> + 0,023E + 0,043	R <sup>2</sup> = 0,9651**
Pb = -0,001LCal <sup>2</sup> + 0,018LCal + 0,044	R <sup>2</sup> = 0,9957**
Zn = 3,1791LB + 55,253	R <sup>2</sup> = 0,9910**
Zn = -1,843LC + 56,163	R <sup>2</sup> = 0,9916**

Regressão entre as doses crescentes dos resíduos (LC, LB, LCal e E), 0, 2, 4 e 8 (Mg ha<sup>-1</sup>) e a concentração dos metais nas folhas e grãos de soja (mg kg<sup>-1</sup>). Somente foram consideradas as equações com resultados significativos entre as doses dos resíduos (x) e o metal no solo (y). Valores de significâncias \* = P < 0,05, \*\* = P < 0,01 para as equações linear e quadrática

na soja, principalmente clorose e inibição do crescimento das plantas (Silva et al., 2014).

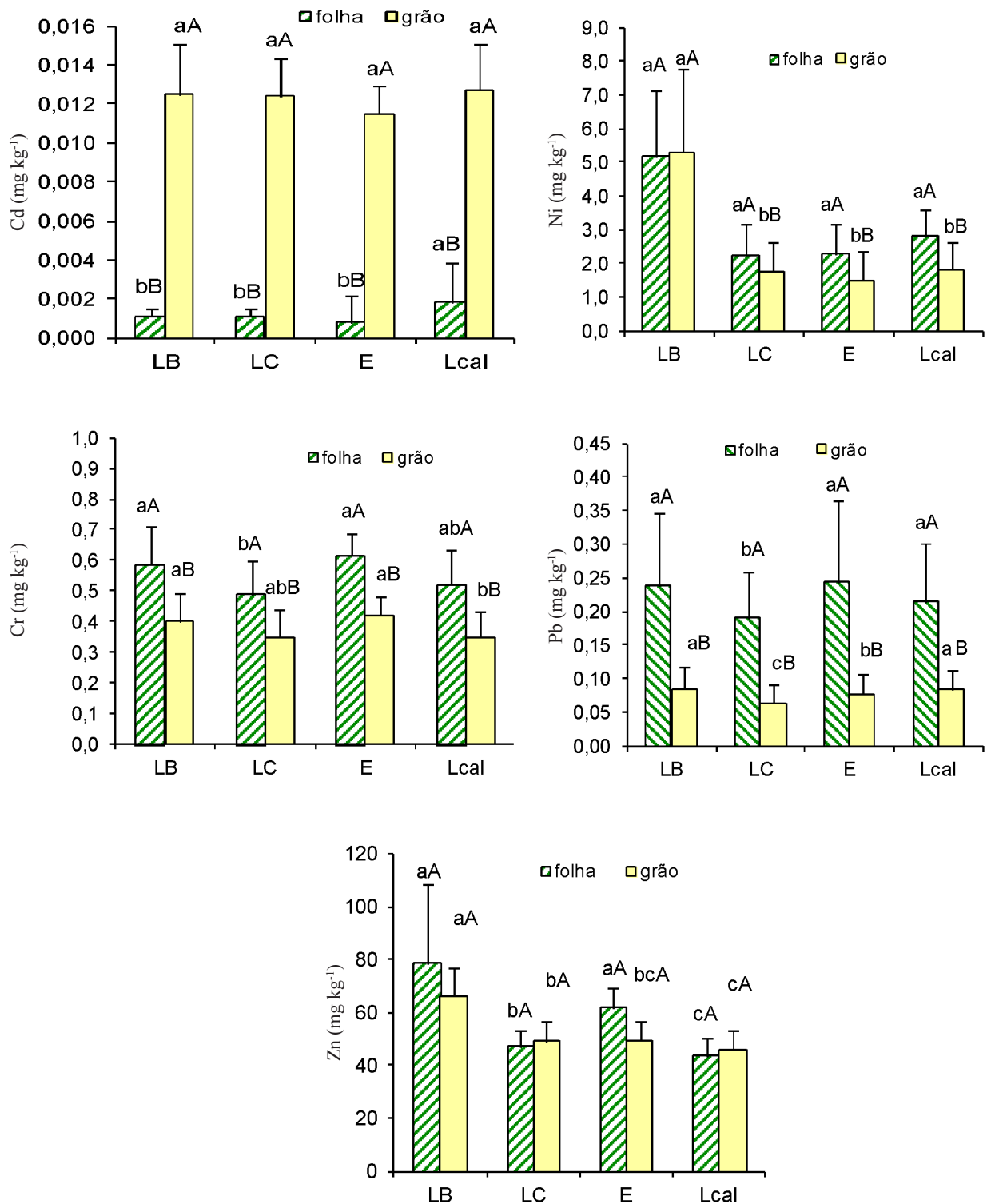
Nas parcelas que receberam 8,0 Mg ha<sup>-1</sup> LB, ocorreu uma concentração estimada de Zn nos grãos de 81,9 mg kg<sup>-1</sup>, comparado ao Ni, estimado de 12,5 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 4). Tais resultados podem ter ocorrido devido à alta concentração de Zn e Ni no lodo e à condição de acidez do solo resultante das reações de decomposição do resíduo no solo que os torna mais livres em solução para serem absorvidos. Os resultados foram semelhantes aos descritos por Vieira et al. (2005) os quais encontraram uma relação linear para Zn nas folhas e nos grãos de soja, e Reddy & Dunn (1986), para Ni, cujo teor nos grãos aumentou de 11,8 para 15,9 ug g<sup>-1</sup> e de 9,3 para 20,3 ug g<sup>-1</sup>, em duas cultivares de soja tratadas como lodo de esgoto, até 120 Mg ha<sup>-1</sup>.

Nos tratamentos com LB, o Cr e Pb nas folhas e grãos, aumentaram de forma quadrática; nos grãos, os metais corresponderam a uma concentração máxima estimada de 0,60 mg kg<sup>-1</sup> para Cr e 0,09 mg kg<sup>-1</sup> para Pb (Tabela 4).

O Zn, Ni e Cr nos grãos, nas parcelas tratadas com o LB, comparativamente aos outros resíduos se encontram acima dos aceitáveis, como referido em Kabata Pendias & Pendias (2001) e Pendias (2010) os quais dever ser de 15 a 45 mg kg<sup>-1</sup> para Zn;

de 2 a 15 mg kg<sup>-1</sup> para Pb; 1,2 a 2,7 mg kg<sup>-1</sup> para Ni; 0,1 a 0,3 para Cr e 0,02 a 0,2 mg kg<sup>-1</sup> para Cd. Diante dos resultados ficou evidente a necessidade de um monitoramento mais frequente para avaliar a concentração de metais nas folhas e grãos, em áreas que receberam lodo de esgoto.

Nas áreas que receberam a aplicação do LC, a concentração de Ni e Zn foliar e nos grãos diminuiu linearmente com as doses (Tabela 4), possivelmente pelo caráter alcalino no solo, além da baixa concentração desses metais em sua composição (Tabela 1). Por outro lado, Cr e Pb aumentaram de forma quadrática,



Médias iguais seguidas de letras minúsculas entre resíduos e letras maiúsculas entre folhas e grãos, não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 0,05 de probabilidade

**Figura 2.** Distribuição dos metais nas folhas e grãos de soja (mg kg<sup>-1</sup>), em função da reaplicação superficial dos resíduos Lodo de esgoto centrifugado (LC) e Lodo de esgoto biodigerido (LB), Escória de aciaria (E), Lama cal (Lcal), em doses crescentes (0, 2, 4 e 8 Mg ha<sup>-1</sup>), durante oito anos em Latossolo Vermelho distrófico sob plantio direto. Botucatu, SP, 2010

caso em que os teores de Cr nos grãos da soja estiveram acima do máximo aceitável (Kabata Pendias & Pendias, 2001; Pendias, 2010). A aplicação dos materiais residuais E e LCal resultou na absorção dos metais pelas folhas e grãos da soja (Tabela 3), embora em níveis bem abaixo do permitido por Pendias (2010). É provável que a composição e o pH mais alcalino deste resíduo tenham contribuído com tais resultados (Corrêa et al., 2007; 2009).

### Distribuição dos metais nas folhas e grãos da soja

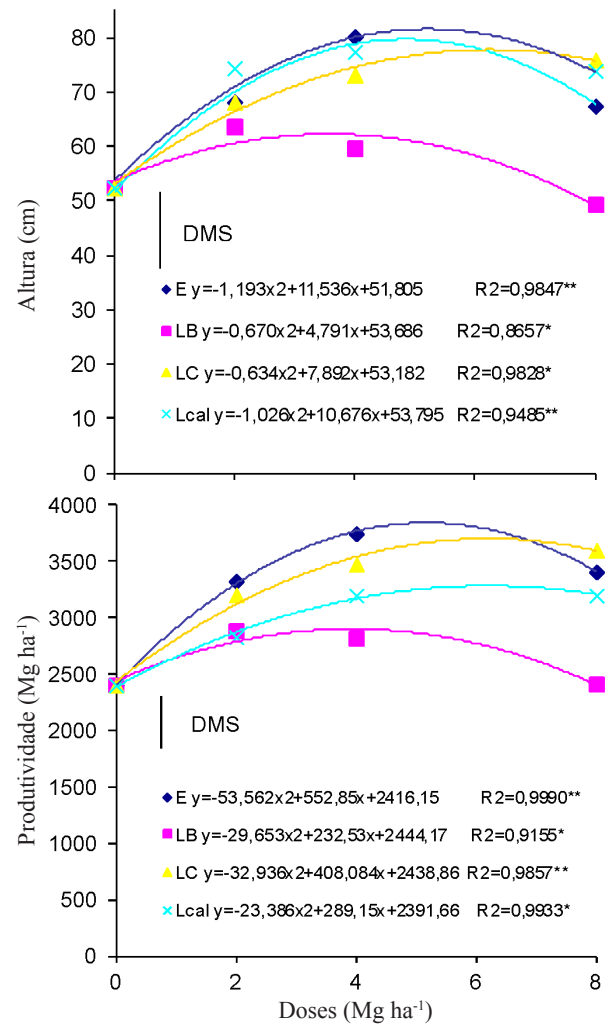
O Cd se concentrou mais nos grãos que nas folhas da soja (Figura 2) comparativamente aos Cr, Pb e Ni, que predominaram nas folhas, semelhante ao referido por Kubota et al. (1992), segundo os quais a distribuição do Cd na soja aumentou do grão (0,04 mg kg<sup>-1</sup>) para o caule (0,16 mg kg<sup>-1</sup>) comprovando a facilidade de translocação na planta.

No tratamento com LB o teor de Ni foi equivalente nas folhas e nos grãos da soja (Figura 2), comparativamente aos outros resíduos cujo Ni foi maior nas folhas, o que pode ser característico da composição do LB, no qual se concentram altos teores de Ni (Tabela 1), que facilitaram a absorção e redistribuição do metal na soja. A concentração de Zn foi distribuída de forma equivalente nas folhas e nos grãos de soja, em todos os resíduos, provavelmente pela alta concentração do metal em todos os tratamentos que receberam o LB, LC, E e LCal (Tabela 1), assim como pelo incremento do Zn no solo dos resíduos (Figura 1), diferente dos observados por Reddy et al. (1989) e Rangel et al. (2006) cujos estudos apontam maior concentração de Zn nas folhas e nos caules da soja e mais baixa nos grãos. De acordo com Kubota et al. (1992), o Zn se concentrou mais nos grãos (35 mg kg<sup>-1</sup>) que no caule (5 mg kg<sup>-1</sup>).

Kabata Pendias & Pendias (2001) e Pendias (2010) estabeleceram que os teores de metais nos grãos de soja devem estar entre 15 a 45 mg kg<sup>-1</sup> para Zn; de 2 a 15 mg kg<sup>-1</sup> para Pb; 1,2 a 2,7 mg kg<sup>-1</sup> para Ni; 0,1 a 0,3 para Cr e 0,02 a 0,2 mg kg<sup>-1</sup> para Cd. Desta forma, como observado na Figura 2, a concentração média de Zn, Ni e Cr nos grãos se encontra acima das aceitáveis, sobremaneira nos tratamentos com aplicação do LB como resíduo o qual acrescentou, aos grãos da soja, teores como 66,4 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 5,3 mg kg<sup>-1</sup> de Ni e 0,41 mg kg<sup>-1</sup> de Cr (Figura 2). Nas parcelas com aplicação de E, LB e LCal os teores de Cr e Pb permaneceram mais altos nas folhas que nos grãos, correspondendo à composição dos resíduos nesses metais (Tabela 1).

### Componentes de produção da soja

O LB fez reduzir a altura e a produtividade (Figura 3) da soja nas doses entre 4,0 e 8,0 Mg ha<sup>-1</sup>, de forma quadrática, provavelmente em função da quantidade de metais liberados ao solo, tal como nas folhas e nos grãos (Figuras 1 e 2). Metais como o Zn, Cr e Ni se encontraram em concentração acima da adequada nas folhas e tóxicas nos grãos da soja. A produtividade máxima estimada na soja que recebeu o LB foi de 3,9 Mg ha<sup>-1</sup>, comparativamente aos outros resíduos, com produtividades correspondentes de 6,2; 5,2 e 6,1 Mg ha<sup>-1</sup>, nas áreas com aplicação de LC, E e LCal.



DMS = diferença mínima significativa entre as médias pelo teste t, significativo a 1,0% (\*\*) e 5,0% (\*) respectivamente

**Figura 3.** Crescimento em altura e produtividade da soja submetida à reaplicação superficial dos resíduos Escória de aciaria (E), Lama cal (LCal), Lodo de esgoto centrifugado (LC) e Lodo de esgoto biodigerido (LB), em doses crescentes (0, 2, 4 e 8 Mg ha<sup>-1</sup>), durante oito anos em Latossolo Vermelho distrófico (LVd) sob plantio direto. Botucatu, SP, 2010

A maior diferença média significativa (DMS) entre a altura e a produtividade (Figura 3) da soja submetida ao resíduo LB, em relação ao LC E e LCal, ocorreu na dose 4,0 e 8,0 Mg ha<sup>-1</sup> respectivamente (Figura 3). De acordo com o valor da DMS, na maior dose do LB a soja apresentou a menor altura e produtividade, em comparação a outros resíduos.

## CONCLUSÕES

1. Nas profundidades analisadas o lodo biodigerido (LB) foi o resíduo que mais incrementou a concentração de Ni, Cd, Pb e Zn no solo, comparativamente ao lodo centrifugado (LC) à escória de aciaria (E) e à Lama Cal (LCal).

2. A escória de aciaria (E) aumentou o Cr em comparação aos outros metais, enquanto a LCal apresentou baixa contribuição dos metais ao solo.

3. Nos tratamentos com LB, os grãos de soja apresentaram uma concentração de Cr, Ni e Zn acima dos limites máximos permitidos para grãos alimentícios, principalmente na dose de 8 Mg ha<sup>-1</sup> do resíduos.

4. O LB fez com que a soja tivesse menor crescimento em altura e menor produtividade de grãos.

### LITERATURA CITADA

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.004/2004. Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro: ABNT. 2004. 71p.
- Alcântara, 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 five years disposal of a domestic and an industrial sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.203, p.3-16, 2009.
- Basta, N. T.; Ryan, J. A.; Chaney, R. L. Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil: Key Concepts and Metal Bioavailability. *Journal of Environmental Quality*, v.34, p.49-63, 2005.
- Boeira, R. C.; Souza, M. D. de Estoques de carbono orgânico e de nitrogênio, pH, densidade de um Latossolo após três aplicações de lodos de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.31, p.543-555, 2007.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: Critérios para projetos e operação. São Paulo, 1999. 32p. Manual Técnico. Norma P4230
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente, Resolução n.375, de 29 de agosto de 2006. <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.com/codlegi=506/normas>. 20 Jun. 2014.
- Corrêa, J. C.; Büll, L. T.; Crusciol, C. A. C.; Marcelino, R.; Mauad, M. Correção da acidez e mobilidade de íons em Latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.42, p.1307-1317, 2007.
- Corrêa, J. C.; Büll, L. T.; Paganini, W. S.; Guerrini, I. A. Disponibilidade de metais pesados em Latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.43, p.411-413, 2008.
- Corrêa, J. C.; Freitag, E. E.; Büll, L. T.; Crusciol, C. A. C.; Fernandes, D. M.; Marcelino, R. Aplicação superficial de calcário e diferentes resíduos em soja cultivada no sistema plantio direto. *Bragantia*, v.68, p.1059-1068, 2009.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: Embrapa Produção de Informação/ Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 3.ed. 2009. 412p.
- Gomes, P. C.; Fontes, M. P. F.; Silva, A. G.; Mendonça, E. S.; Netto, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of American Journal*, v.65, p.1115-1121, 2001.
- Hsuen-li, C.; Chih-jen, L.; Hung-yu, L. Amendments of activated carbon and biosolid on the growth and cadmium uptake of soybean grown in potted Cd-contaminated soils. *Water, Air & Soil Pollution*, v.209, p.307-314, 2010.
- Kabata Pendias, A.; Pendias, H. Trace elements in soil and plants. 3.ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.
- Kubota, J.; Welch, R. M.; Campen, D. R. Partitioning of cadmium, copper, lead and zinc amongst above-ground parts of seed and grain crops growth in selected localization in USA. *Environmental Geochemistry and Health*, v.14, p.91-100, 1992.
- LANARV - Laboratório Nacional de Referência Vegetal. Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais. Brasília: Ministério da Agricultura, 1983. 104p.
- Malavolta, E.; Vitti, G. C.; Oliveira, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2.ed. Piracicaba: Potafós, 1997. 319p.
- Mbila, M. O.; Thompson, M. L.; Mbagwu, J. S. C.; Laird, D. A. Distribution and movement of sludge-derived trace metals in selected Nigerian soils. *Journal of Environmental Quality*, v.30, p.1667-1674, 2001.
- 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, Cádmiio, Cromo e Chumbo em plantas de milho e em Latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.34, p.2031-2039, 2010.
- Pendias, A. K. Trace elements in soil and plants. Boca Raton: CRC Press, 4.ed., 2010. 519p.
- Pires, A. M. M.; Mattiazzi, M. E.; Berton, R. S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.39, p.671-676, 2004.
- Pueyo, M.; Sastre, J.; Hernandez, E.; Vidal, M.; López-Sanchez, J. F.; Rauret, G. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *Journal of Environmental Quality*, v.32, p.2054-2066, 2003.
- 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. Fundação IAC, 1997. 285p. Boletim Técnico, 100.
- Rangel, O. J. P.; Silva, C. A.; Bettiol, W.; Dynia, J. F. Efeito de aplicações de lodos de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.30, p.583-594, 2006.
- Reddy, M. R.; Dunn, S. J. Heavy metal absorption by soybean on sewage sludge treated soil. *Journal Agriculture Food Chemistry*, v.34, p.750-753, 1986.
- Reddy, M. R.; Lameck, D.; Rezanian, M. E. Uptake and distribution of Cu and Zn by soybean and corn from soil treated with sewage sludge. *Plant and Soil*, v.113, p.271-274, 1989.



- Silva, M. A. G.; Büll, L. T.; Miggiolaro, A. E.; Antonangelo, J. A.; Muniz, A. S. Heavy metals extracted by DTPA and organic acids from soil amended with urban and industrial residues. *Communication of Soil Science and Plant Analysis*, v.44, p.3216-3230, 2013.
- Silva, M. L. S.; Vitti, G. C.; Trevisam, A. R. Heavy metal toxicity in rice and soybean plants cultivated in contaminated soil. *Revista Ceres*, v.61, p.248-254, 2014.
- Sobral, M. E.; Nascimento, C. W. A.; Cunha, K. P. V.; Ferreira, H. A.; Silva, A. J.; Silva, F. B. V. Escoria de siderurgia e seus efeitos nos teores de nutrientes e metais pesados em cana de açúcar. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, p.867-872, 2011.
- Sukkariyah, B. F.; Evanylo, E.; Zelazny, L. W.; Chaney, R. L. Recovery and distribution of biosolids derived trace metal in a clay loam soil. *Journal of Environmental Quality*, v.34, p.1843-1850, 2005.
- Sukreeyapongs, O.; Holm, P. E.; Strobel, B. W.; Panichsakpatana, S.; Magid, J.; Hansen, H. C. B. pH-Dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, v.31, p.1901-1909, 2002.
- Vieira, R. F.; Tanaka, R. T.; Tsai, S. M.; Pérez, D. V.; Silva, C. M. M. de S. Disponibilidade de nutrientes no solo, qualidade de grãos e produtividade da soja em solos adubados com lodo de esgoto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.40, p.919-926, 2005.