

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

BÁRIO, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM PLANTAS DE MILHO E EM LATOSSOLO APÓS ONZE APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO⁽¹⁾

Luciana Cristina Souza Merlino⁽²⁾, Wanderley José de Melo⁽³⁾,
Fernando Giovannetti de Macedo⁽⁴⁾, Ana Carolina Trisztz Perassolo
Guedes⁽⁵⁾, Marina Hernandes Ribeiro⁽⁵⁾, Valéria Peruca de Melo⁽⁶⁾ &
Gabriel Maurício Peruca de Melo⁽⁶⁾

RESUMO

A presença de metais pesados no lodo de esgoto é uma das restrições quanto ao seu uso em áreas agrícolas. Este estudo teve por objetivo avaliar os efeitos da aplicação de doses de lodo de esgoto por 11 anos consecutivos em um Latossolo Vermelho distrófico sobre as concentrações de Ba, Cd, Cr e Pb em três profundidades no solo (0–10, 10–20 e 20–40 cm), bem como quantificar os mesmos metais na folha diagnose e nos grãos de milho. O experimento foi conduzido em condições de campo, utilizando-se o delineamento experimental em blocos casualizados com quatro tratamentos (0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca) e cinco repetições. As amostras de folha diagnose, solo, plantas inteiras e grãos foram obtidas, respectivamente, aos 60, 68, 80 e 123 dias após a emergência das plantas. A aplicação de doses de lodo de esgoto de 10 e 20 t ha⁻¹ aumentou os teores de Ba, Cr e Pb na camada superficial do solo (0–10 cm), mas não alterou os de Cd. As doses do lodo de esgoto testadas não proporcionaram incrementos nas concentrações de Cd, Cr e Pb na folha diagnose e de Ba, Cd, Cr e Pb nas plantas de milho. A concentração de Ba na folha diagnose reduziu com a aplicação do resíduo.

⁽¹⁾ Parte da dissertação de mestrado do primeiro autor. Recebido para publicação em janeiro de 2010 e aprovado em setembro de 2010.

⁽²⁾ Mestranda em Agronomia (Produção Vegetal), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista – FCAV/UNESP, Departamento de Tecnologia. Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane s/nº, CEP 14884-900 Jaboticabal (SP). Bolsista FAPESP. E-mail: lucianachris@hotmail.com

⁽³⁾ Professor do Departamento de Tecnologia, FCAV/UNESP. E-mail: wjmelo@fcav.unesp.br

⁽⁴⁾ Mestrando em Agronomia (Ciência do Solo), FCAV/UNESP. Bolsista CNPq. E-mail: giovannetti_agro@yahoo.com.br

⁽⁵⁾ Graduandas em Agronomia (Iniciação Científica), FCAV/UNESP. Bolsistas PIBIC/CNPq. E-mails: aninhapgg@yahoo.com.br; mazinahr@hotmail.com

⁽⁶⁾ Pesquisador do Departamento de Tecnologia, FCAV/UNESP. E-mails: vpmelo@uniformg.edu.br; gmpmelo@terra.com.br

Os teores de Cd e Pb em grãos de milho permaneceram abaixo dos limites estabelecidos para o consumo humano, a concentração de Cr não pôde ser avaliada e nenhuma referência foi encontrada para comparar as concentrações de Ba.

Termos de indexação: *Zea mays* L., biossólido, metais pesados, resíduo, poluição do solo.

SUMMARY: *BARIUM, CADMIUM, CHROMIUM AND LEAD IN MAIZE PLANTS AND IN AN OXISOL AFTER ELEVEN YEARS OF SEWAGE SLUDGE APPLICATIONS*

The presence of heavy metals in sewage sludge is one of the greatest restrictions to its application in agricultural areas. This study aimed to evaluate the effects of application rates of sewage sludge of 11 consecutive years on the distribution of Ba, Cd, Cr and Pb in three layers (0–10, 10–20 and 20–40 cm) of a Typic Hapludox soil, as well as to quantify these metals in maize leaf and kernels. The experiment was conducted under field conditions, using a randomized block design with four treatments (0, 5, 10 and 20 t ha⁻¹ sewage sludge, dry basis) with five replications. The samples of plant leaf and kernels and soil were collected 60, 68, 80, and 123 days after seedling emergence, respectively. Rates of 10 and 20 t ha⁻¹ sewage sludge increased soil Ba, Cr and Pb concentrations in the topsoil (0–10 cm). Leaf Cd, Cr and Pb concentrations were not affected by the treatments as well as the concentrations of Ba, Cd, Cr and Pb in whole maize plants. Barium concentration in the leaves decreased with waste application. The concentrations of Cd and Pb in the maize kernels did not reach the limits for human consumption, the Cr concentration could not be evaluated and no reference value was found for Ba comparison.

Index terms: *Zea mays* L., biosolids, heavy metals, waste, soil pollution.

INTRODUÇÃO

Devido à crescente pressão da sociedade pela despoluição dos rios e às previsões de escassez de água em futuro não muito distante, o tratamento de esgotos está se tornando uma prática rotineira. Contudo, esse tratamento gera o lodo de esgoto (LE), resíduo que possui constituição variável em função de sua origem (Bertoncini & Mattiazzo, 1999; Melo et al., 2007), sendo seu manuseio e disposição final uma das fases mais preocupantes do processo (Borges & Coutinho, 2004).

O LE contém elevada proporção de matéria orgânica e de elementos essenciais às plantas, podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais; graças a essas características, pode vir a desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (Nascimento et al., 2004).

Quando empregado como fertilizante, além de atuar como fonte de nutrientes, exerce influência sobre as propriedades físicas do solo e, conseqüentemente, no desenvolvimento da planta. Promove, também, aumento na estabilidade dos agregados do solo, alterando sua estrutura e a capacidade de retenção de água e de nutrientes (Melo et al., 2007), com reflexos nas características e na distribuição das raízes.

O LE tem sido usado como fertilizante em diversas culturas, como milho (Melo et al., 2007), sorgo (Revoredo & Melo, 2006), pupunha (Bovi et al., 2007), girassol (Lobo & Grassi Filho, 2007), mamoneira (Backes et al., 2009), arroz (Andrade et al., 2008) e cana-de-açúcar (Camilotti et al., 2007).

Embora a utilização agrícola do LE seja uma alternativa potencial para sua disposição final, esse resíduo pode conter elementos potencialmente tóxicos às plantas, aos animais e ao homem, de tal modo que essa prática tem levado a acúmulo de metais pesados nos solos, como tem sido observado para Cd, Cr, Pb, Ni e Zn (Krebs et al., 1998), o que constitui uma das limitações ao uso agrícola.

O acúmulo de metais pesados no solo devido à aplicação de LE (Ippolito & Barbarick, 2006; Revoredo & Melo, 2006) e a possibilidade de transferência desses elementos às plantas – uma das vias para chegar à cadeia alimentar humana – é motivo de grande preocupação e de muitos projetos de pesquisa (Anjos & Mattiazzo, 2000; Borges & Coutinho, 2004).

Considerando que poucos são os trabalhos que avaliam o efeito da aplicação de LE em condições de campo e em experimento de longa duração, objetivou-se, com o presente estudo, avaliar os efeitos da aplicação de doses de LE por 11 anos consecutivos em um

Latossolo Vermelho distrófico sobre a concentração de Ba, Cd, Cr e Pb em três profundidades no perfil do solo e a concentração destes na folha diagnose, na parte aérea e nos grãos de plantas de milho.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi instalado no ano agrícola 1997/98 e conduzido em condições de campo até o ano agrícola 2007/08 em Jaboticabal, SP (21° 15' 22" S e 48° 15' 18" W, altitude 618 m), cujo clima é classificado como Aw segundo classificação de Köppen (Volpe & Cunha, 2008). O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com quatro tratamentos (doses de LE) e cinco repetições em parcelas com 60 m² (6 x 10 m).

No primeiro ano, as doses de LE foram: 0 (testemunha, sem aplicação de LE e sem fertilização mineral); 2,5; 5,0; e 10,0 t ha⁻¹, base seca. A dose de 5 t ha⁻¹ de LE foi estabelecida para fornecer o N exigido pela planta de milho, admitindo-se que 1/3 do N contido no resíduo estaria disponível para ela. A partir do segundo ano, optou-se por adubar o tratamento testemunha de acordo com a análise de fertilidade do solo e as recomendações de Raij & Cantarella (1997). A partir do quarto ano, com base nos resultados até então obtidos, optou-se por alterar a dose de 2,5 t ha⁻¹ de LE para 20 t ha⁻¹ pela falta de resposta da menor dose e na tentativa de provocar toxidez às plantas, de modo que o acúmulo das doses, após 11 anos de experimentação, fosse de 0, 55, 110 e 167,5 t ha⁻¹.

O solo utilizado no experimento é um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), cujas propriedades químicas (0–20 cm) no início do ano agrícola 2007/2008, antes da aplicação dos tratamentos, encontram-se no quadro 1.

O milho foi a cultura usada nos seis primeiros anos agrícolas. No sétimo e oitavo anos foram utilizados o girassol (*Helianthus annuus*) e a crotalaria (*Crotalaria juncea*), respectivamente, visando à rotação de culturas. A partir do mono ano agrícola, a cultura foi novamente o milho.

O LE utilizado no décimo primeiro ano agrícola foi obtido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada em Franca, SP, cuja caracterização química foi realizada em amostra composta obtida segundo a NBR 10.007 (ABNT, 2004). O N foi determinado pelo método de micro-Kjeldahl modificado por Melo (1974); o P, por colorimetria (Malavolta et al., 1997); o K, por fotometria de chama (Sarruge & Haag, 1974); o S, por turbidimetria (Vitti, 1989); e os demais elementos, por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno no extrato da digestão com HNO₃ + H₂O₂ + HCl (USEPA, 1996). Os resultados foram: N = 33,42 g kg⁻¹; P = 38,23 g kg⁻¹; K = 1,5 g kg⁻¹; Ca = 25,20 g kg⁻¹; Mg = 3,52 g kg⁻¹; S = 5,28 g kg⁻¹; Cu = 572,55 mg kg⁻¹; Fe = 184,10 mg kg⁻¹; Mn = 729,99 mg kg⁻¹; Zn = 1028,30 mg kg⁻¹; B = 71,65 mg kg⁻¹; Mo = 2,77 mg kg⁻¹; Cd = 3,27 mg kg⁻¹; Cr = 284,46 mg kg⁻¹; Pb = 77,28 mg kg⁻¹; Ba = 306,55 mg kg⁻¹; Ni = 56,63 mg kg⁻¹ e Co = 29,04 mg kg⁻¹ (resultados expressos em base seca).

O LE foi aplicado a lanço, com a umidade com que chegou da ETE (73 %), uniformemente distribuído em área total e incorporado por meio de gradagem leve (10 cm de profundidade).

Após a aplicação do LE, as parcelas foram sulcadas em espaçamento de 90 cm, e a fertilização mineral (NPK) foi aplicada no sulco de semeadura, utilizando-se, no tratamento testemunha, 30 kg de N, 50 kg de P₂O₅ e 50 kg ha⁻¹ de K₂O, sendo utilizados, como fonte desses nutrientes, a ureia (45 % N), o superfosfato simples (18 % P₂O₅) e o cloreto de potássio (60 % K₂O). Nas parcelas que receberam as doses de 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de LE foram aplicados 41, 32 e 14 kg ha⁻¹ de K₂O como cloreto de potássio, respectivamente.

O milho (híbrido Dekalb 390) foi semeado após a fertilização mineral, e, quando as plântulas apresentavam cerca de 20 cm de altura, foi realizado desbaste, deixando 5–7 plantas m⁻².

Adubações de cobertura foram realizadas aos 28 e aos 49 dias após a semeadura. Na primeira, foram aplicados 80 kg de N e 80 kg de K₂O por ha nas parcelas dos tratamentos testemunha e 5 t ha⁻¹ de LE; 70 kg de N e 80 kg de K₂O por ha nas parcelas do

Quadro 1. Propriedades químicas do LVd (0–20 cm) antes da instalação do experimento no décimo primeiro ano agrícola

Tratamento	pH CaCl ₂	MO	P _{resina}	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H + Al	SB	CTC	V
t ha ⁻¹ LE		g dm ⁻³	mg dm ⁻³			mmol _c dm ⁻³				%
0	5,2	18	34	1,5	22	5	22	28,5	50,5	56
5	5,2	19	88	1,7	28	6	25	35,7	60,7	59
10	5,2	21	118	1,5	30	6	25	37,5	62,5	60
20	5,0	26	167	1,2	28	6	34	35,2	69,2	51

LE: lodo de esgoto, base seca.

tratamento 10 t ha⁻¹ de LE; e 80 kg ha⁻¹ de K₂O nas parcelas do tratamento 20 t ha⁻¹. Na segunda, foram aplicados 60 e 40 kg ha⁻¹ de N nos tratamentos testemunha e 5 t ha⁻¹, respectivamente. As fontes de nutrientes utilizadas nas coberturas foram sulfato de amônio (20 % N) e cloreto de potássio (60 % K₂O).

Aos 68 dias após a emergência (DAE) das plantas, foi realizada amostragem de solo nas profundidades de 0–10, 10–20 e 20–40 cm para determinação dos teores de Ba, Cd, Cr e Pb, sendo coletadas 10 amostras simples por parcela (cinco ao lado da linha de semeadura e a 5 cm das plantas e cinco nas entrelinhas), as quais foram juntadas e homogeneizadas, formando a amostra composta representativa da parcela. As amostras foram secas ao ar e na sombra, destorroadas, passadas em peneira com 2 mm de abertura de malha e armazenadas em câmara seca.

Aos 60 DAE, foram coletadas amostras de folhas para fins de diagnose foliar. Em cada parcela foi colhida a folha abaixo e oposta à primeira espiga (Malavolta et al., 1997) de 10 plantas aleatórias. A amostragem de planta inteira foi realizada aos 80 DAE, sendo retiradas, aleatoriamente, três plantas por parcela. Em torno de cada planta foi feita escavação, de modo a permitir a retirada da quantidade máxima possível do sistema radicular. As amostras de folhas e de plantas inteiras foram lavadas com solução de água + detergente neutro (1 mL L⁻¹), água corrente, água destilada e água desionizada. Após a lavagem, as amostras foram acondicionadas em sacos de papel perfurados e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar e mantida a 60–70 °C até obtenção de massa constante. Depois de secas, foram pesadas, moídas em moinho tipo Wiley equipado com facas de inox e peneira de 0,42 mm, também em inox, acondicionadas em sacos de polietileno e armazenadas em câmara seca.

Os grãos foram amostrados aos 123 DAE, coletando-se as espigas das plantas de 3 m da linha central de cada parcela. As espigas foram debulhadas e os grãos foram secos em estufa com circulação forçada de ar (60–70 °C) até obtenção de massa constante, pesados, moídos e armazenados da mesma forma como se realizou para as folhas e as plantas inteiras.

Para determinação dos teores de Ba, Cd, Cr e Pb nas amostras de solo, folha diagnose, planta inteira e grãos, amostras foram submetidas à digestão com HNO₃, HCl e H₂O₂ concentrados e a quente (USEPA, 1996). No extrato da digestão, foram determinados os teores dos referidos metais por meio de espectrofotometria de absorção atômica, usando chama de acetileno, para Cd e Pb, e acetileno-óxido nitroso, para Ba e Cr. Como o método de digestão utilizado não promove a dissolução da fração mineral das amostras de solo e os teores de Ba, Cd, Cr e Pb determinados não expressam os valores totais, optou-se por denominá-los de pseudototais (Andrade et al., 2009).

O limite de detecção para os elementos analisados foi determinado pelo método preconizado pela IUPAC (1997), na média da concentração do elemento no extrato da prova em branco (11 leituras consecutivas) somada a três vezes o desvio-padrão das determinações.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e, nos casos em que o teste F foi significativo a 1 ou 5 %, aplicou-se o teste de Tukey a 5 % para comparação de médias (Pimentel-Gomes & Garcia, 2002). Os dados referentes aos metais nas amostras de solo foram analisados segundo um esquema de parcelas subdivididas, em que os tratamentos constituíram a parcela, e as profundidades, a subparcela. Não obstante o trabalho incluía avaliação de doses de LE, os resultados não foram analisados por meio de métodos de regressão, como seria o esperado, em razão das características da evolução dos tratamentos nos 11 anos de experimentação – caso da alteração nas doses de LE e da complementação da fertilização com LE por meio de fertilizantes minerais, que também são fontes de metais pesados. O programa estatístico utilizado para as análises foi o ASSISTAT (Silva & Azevedo, 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos obtidos para o LE utilizado no décimo primeiro ano agrícola (2007/2008), com relação aos metais avaliados neste estudo, foram comparados com as concentrações máximas permitidas para uso agrícola do resíduo (1.300, 39, 1.000 e 300 mg kg⁻¹ para Ba, Cr, Cd e Pb, respectivamente), conforme as normas estabelecidas pelo CONAMA (2006), verificando-se que os teores de Ba, Cd, Cr e Pb encontravam-se abaixo dos limites estabelecidos.

Ao analisar a concentração dos metais no solo antes da instalação do experimento (no seu décimo primeiro ano agrícola) e aos 68 DAE nas amostras obtidas na profundidade de 0–20 cm, observa-se que os incrementos foram expressivos com relação ao Cd, cuja concentração no solo praticamente dobrou nos dois primeiros tratamentos (Quadro 2). Para Cr e Pb, os acréscimos foram menos expressivos, com exceção da testemunha, que apresentou incremento de 39 e 35 % para Cr e Pb, respectivamente. Esses incrementos podem ser explicados em função da presença dos metais no LE e pelo fato de os fertilizantes químicos também conterem esses elementos na composição (Marques et al., 2001). Os teores de Ba, ao contrário, diminuíram na amostragem de solo após a aplicação do resíduo, o que pode ser devido à baixa concentração desse elemento no LE; à absorção pelas plantas; e principalmente pela formação de compostos não solubilizados pelos extratores utilizados, considerando-se que o método analítico empregado na determinação dos metais não quantifica o total dos elementos no solo. Quanto mais eletronegativo for o metal, mais forte será sua ligação com os átomos de O da superfície

Quadro 2. Concentrações pseudototais de Ba, Cd, Cr e Pb em LVd (0–20 cm) antes e após a aplicação dos tratamentos depois de 11 anos consecutivos de aplicação de lodo de esgoto

Tratamento	Aplicação do LE		Diferença
	Antes	Após	
t ha ⁻¹ LE	mg kg ⁻¹		%
	Bário		
0	21,07	14,62	-30,61
5	27,85	13,93	-49,98
10	30,73	15,37	-49,98
20	37,77	18,89	-50,00
	Cádmio		
0	0,31	0,59	90,32
5	0,32	0,60	87,50
10	0,44	0,70	59,09
20	0,52	0,69	32,69
	Cromo		
0	60,20	83,57	38,82
5	70,30	82,69	17,62
10	90,31	98,04	8,56
20	82,23	94,94	15,46
	Chumbo		
0	9,51	12,87	35,33
5	10,95	13,15	20,09
10	13,50	15,67	16,07
20	14,14	14,92	5,52

LE: lodo de esgoto, base seca.

dos minerais (Costa et al., 2007). As eletronegatividades de Ba, Cd, Cr e Pb são 0,9, 1,7, 1,6 e 1,8.

Outros fatores podem influenciar o comportamento dos metais pesados no solo, com destaque para pH, textura do solo (Oliveira, 2008), potencial redox, composição mineral, CTC, teor e qualidade dos compostos orgânicos da fase sólida e da solução do solo, resultando na competição por sítios de adsorção e quelação, além das propriedades específicas de cada metal (McBride et al., 2004). Devido a essas inter-relações, os metais podem ser incrementados em menores ou maiores quantidades em função dos sítios de adsorção ou do ambiente químico favorável à sua precipitação (Oliveira, 2008). Uma série de fenômenos e teorias que podem explicar essas complexações e trocas de elementos em solos altamente intemperizados foi descrita por Fontes et al. (2001).

Ao se considerar o efeito das doses de LE nos pseudototais dos metais analisados, verifica-se que, para Cd, Cr e Pb, o aumento da concentração na profundidade de 0–20 cm na segunda amostragem (após a aplicação dos tratamentos) diminuiu com a dose do resíduo, evidenciando a presença, no LE, de componentes que levam à formação de compostos não solubilizados pelo extrator utilizado. Esse efeito não foi observado no caso do Ba.

Os teores pseudototais de Ba, Cr e Pb no solo (Quadro 3) foram alterados pelos tratamentos apenas na camada de 0–10 cm, em que os maiores teores

ocorreram com aplicação das maiores doses do resíduo (10 e 20 t ha⁻¹). Os teores de Cd no solo não foram alterados pelos tratamentos.

Os teores de Ba, Cd, Cr e Pb no solo foram alterados pela profundidade de amostragem, mas, como a interação tratamento x profundidade foi significativa, o efeito variou com o tipo de tratamento. De modo geral, as maiores concentrações ocorreram na camada de 0–10 cm, exatamente a camada onde tem sido feita a incorporação do LE nos 11 anos de experimentação. Com exceção do Ba, o teor de metais decresceu com a profundidade. Esses resultados corroboram os obtidos por Oliveira (2008), que, ao avaliar os efeitos da utilização de LE por nove anos consecutivos em Latossolo Vermelho distrófico cultivado com milho, em experimento de campo, também observou maiores concentrações de Cd e Cr próximo à superfície do solo com a utilização de doses de 5, 10 e 20 t ha⁻¹ do resíduo, o que atribuiu ao acúmulo de matéria orgânica e à característica natural de baixa mobilidade desses elementos no perfil. Resultados antagonísticos foram encontrados por Camilotti et al. (2007), que não observaram alterações nos teores de Cd, Cr e Pb até 50 cm de profundidade em solo tratado com LE e cultivado com cana-de-açúcar, e por Silva et al. (2006), que não constataram alterações nos teores de Pb com o uso do LE de Franca (SP) em solo tratado com resíduos de diferentes origens e cultivado com milho.

Considerando que o LE é rico em matéria orgânica, 400 a 600 g kg⁻¹ (Melo et al., 2001), e que esta tem a capacidade de complexar metais (Marques et al., 2001), pode-se afirmar que, quanto maior a quantidade de matéria orgânica (maiores doses do resíduo), maior a retenção dos metais nas camadas superficiais do solo, reduzindo a mobilidade de Ba, Cd, Cr e Pb no perfil do solo. De acordo com Adriano (1986), essa característica contribui para que haja diferenciação nos teores de metais em profundidade, como também tem sido observado em outros trabalhos (Amaral Sobrinho et al., 1998; Oliveira & Mattiazzo, 2001).

Bertoncini & Mattiazzo (1999) também evidenciaram imobilidade do Cr em solo tratado com LE e atribuíram esse efeito à presença do elemento na forma trivalente (Cr³⁺), a qual poderia ter sido precipitada na forma de hidróxidos em meio alcalino ou pouco ácido, ter sido complexada por moléculas orgânicas pouco solúveis ou adsorvida à superfície dos minerais.

Fica evidente, portanto, que a mobilidade de um metal pesado no solo é uma característica intrínseca do elemento, expressa em função das características do ambiente em que se encontra. Os fatores mais importantes que alteram a mobilidade do Cd no perfil do solo são pH e potencial de oxidação (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O Pb tende a se acumular nas camadas superficiais devido ao teor mais elevado de matéria orgânica, causado pela incorporação dos restos culturais, mas também tem sido observada migração no perfil até 30–45 cm. O comportamento do Cr no

Quadro 3. Teores pseudototais de Ba, Cd, Cr e Pb em LVd tratado com lodo de esgoto por 11 anos consecutivos e cultivado com milho

Tratamento	Profundidade (cm)			Média	CV	
	0-10	10-20	20-40		Par.	Subp.
t ha ⁻¹ LE	mg kg ⁻¹			%		
	Bário					
0	27,15 bcA	2,08 aB	4,49 aB	11,24	37,07	37,66
5	26,04 cA	3,97 aB	5,64 aB	11,88		
10	38,45 aA	2,59 aB	3,66 aB	14,90		
20	34,91 abA	3,09 aB	4,54 aB	14,18		
Média	31,64	2,93	4,58			
	Cádmio					
0	0,61 aA	0,57 aA	0,39 aB	0,53	14,90	16,10
5	0,59 aAB	0,61 aA	0,45 aB	0,55		
10	0,73 aA	0,67 aA	0,52 aB	0,64		
20	0,70 aA	0,68 aA	0,46 aB	0,61		
Média	0,66	0,63	0,45			
	Cromo					
0	85,40 bcA	81,73 aA	79,42 aA	82,18	10,59	7,93
5	83,99 cA	87,38 aA	80,64 aA	84,00		
10	103,82 aA	92,25 aB	87,94 aB	94,67		
20	97,86 abA	92,01 aAB	86,41 aB	92,09		
Média	92,77	88,34	83,60			
	Chumbo					
0	13,68 bA	12,05 aAB	10,96 aB	12,23	9,70	9,95
5	13,35 bA	12,94 aA	11,80 aA	12,69		
10	17,68 aA	13,66 aB	12,72 aB	14,69		
20	16,42 aA	13,43 aB	11,82 aB	13,89		
Média	15,28	13,02	11,82			

LE: lodo de esgoto, base seca. Par.: parcelas (tratamentos) e Subp.: subparcelas (profundidades). Médias seguidas de mesma letra maiúscula para profundidades (na horizontal) e de mesma letra minúscula para tratamentos (na vertical) não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

perfil do solo tem mostrado resultados controversos: enquanto alguns autores têm encontrado distribuição uniforme no perfil, outros têm observado acúmulo na superfície.

A solubilidade e mobilidade do Ba, assim como para a maioria dos metais, é maior em solos arenosos, aumentando com a redução do pH e da quantidade de matéria orgânica. Ele pode reagir com outros metais, óxidos e hidróxidos do solo, limitando a mobilidade e aumentando a adsorção, o que justifica a maior concentração encontrada na camada de 0–10 cm. O Ba solúvel pode reagir com sulfatos e carbonatos da solução do solo, formando sais insolúveis (sulfatos e carbonatos de Ba); em solos com elevado conteúdo de sulfato e carbonato de Ca a mobilidade é reduzida (USEPA, 2005).

Ippolito & Barbarick (2006), ao monitorarem as concentrações de Ba em solo que recebeu 10 aplicações bianuais de LE em doses de 0 a 26,8 t ha⁻¹ (base seca) por aplicação, também observaram aumento no teor do metal no solo com o aumento das doses do resíduo.

Na camada de 0–10 cm, os maiores incrementos de Ba, Cd, Cr e Pb em relação ao tratamento testemunha ocorreram com a aplicação de 10 t ha⁻¹, sendo os incrementos de 41,6, 19,7, 21,6 e 29,4 %, respectivamente. Assim, doses mais elevadas de LE

tendem a atenuar o aumento na concentração de Ba, Cd, Cr e Pb extraídos pelo método aqui adotado, provavelmente devido aos teores de matéria orgânica e fósforo no resíduo.

O Cr foi o metal que apresentou maior concentração no solo, mas mesmo assim não foi detectado na folha diagnose das plantas de milho (< 0,19 mg kg⁻¹), resultado que corrobora os obtidos por Anjos & Mattiazzo (2000) e Camilotti et al. (2007), ao analisarem folhas de milho e de cana-de-açúcar, respectivamente.

Esse fato pode ser explicado porque, de maneira geral, os metais pesados são pouco móveis nas plantas, especialmente o Cr, que normalmente apresenta baixa absorção e translocação nos tecidos vegetais, acumulando-se nas raízes (Marques et al., 2001).

As concentrações de Cd e Pb na folha diagnose das plantas de milho não foram alteradas pela aplicação do LE, diferentemente do que ocorreu com o Ba, cuja maior concentração foliar se deu no tratamento testemunha, o qual diferiu apenas do tratamento que recebeu 10 t ha⁻¹ do resíduo (Quadro 4). Esses resultados corroboram os obtidos por Trannin et al. (2005), que também não observaram efeito significativo das doses de LE nos teores foliares de Cd e Pb em plantas de milho, e contrastam com os obtidos por

Rangel et al. (2006), que observaram redução na concentração de Pb com a elevação das doses do resíduo.

A maior concentração de Ba no tratamento testemunha e no que recebeu a menor dose de LE pode ser explicada principalmente pela concentração de matéria orgânica e de fósforo no LE, bem como pela presença, no solo, de óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al, pois estes apresentam capacidade de imobilizar metais com força maior que a envolvida no mecanismo de absorção, como é a formação de quelatos e de complexos (Marques et al., 2001).

Os metais pesados em estudo não foram detectados nos grãos de milho, cujo limite de detecção para Ba, Cd, Cr e Pb foram de 0,52; 0,03; 0,15; e 0,29 mg kg⁻¹, respectivamente. Os teores de Cd e Pb estavam abaixo do limite máximo de tolerância em alimentos estabelecido pela ANVISA (1965), enquanto o teor de Cr pode estar acima desse limite, já que o limite de detecção para o elemento estava acima do limite máximo de tolerância (0,10 mg kg⁻¹). Na literatura, não há dados referentes à concentração máxima de Ba para grãos de milho.

Esses resultados corroboram os obtidos por Anjos & Mattiazzo (2000) para Cd, Cr e Pb em grãos de milho de plantas cultivadas em solos que receberam o equivalente a 388 t ha⁻¹ de LE, assim como os obtidos por Silva et al. (2006) para o Pb em grãos de plantas de milho em três cultivos sucessivos em solo fertilizado com lodos de esgoto de diferentes origens. Rangel et al. (2006) detectaram pequenos teores de Pb nos grãos de milho no segundo e terceiro cultivos em experimento com aplicação de LE, porém não constataram diferenças entre os tratamentos que receberam o resíduo e a testemunha e também concluíram que, mesmo após três cultivos com LE, os teores de Pb nos grãos permaneceram dentro da faixa considerada aceitável para o consumo humano.

Com relação aos teores de Ba, Cd, Cr e Pb na planta inteira (Quadro 5), observa-se que a concentração deles não foi alterada pelas doses de LE. Esses resultados

Quadro 4. Concentração de Ba, Cd, Cr e Pb na folha diagnose de plantas de milho cultivadas em LVd tratado com doses de lodo de esgoto por 11 anos consecutivos

Tratamento	Ba	Cd	Cr	Pb
t ha ⁻¹ LE	mg kg ⁻¹			
0	23,10 a	0,11 a	< 0,19 ⁽¹⁾	1,31 a
5	20,84 a	0,13 a	< 0,19	1,39 a
10	14,46 b	0,10 a	< 0,19	1,31 a
20	17,36 ab	0,10 a	< 0,19	1,27 a
CV (%)	16,57	21,69	-	8,64

⁽¹⁾ Limite de detecção do método analítico. Médias na mesma coluna seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey (p ≥ 0,05). LE: lodo de esgoto, base seca.

Quadro 5. Concentração de Ba, Cd, Cr e Pb em plantas de milho cultivadas em LVd tratado com lodo de esgoto por 11 anos consecutivos

Tratamento	Ba	Cd	Cr	Pb
t ha ⁻¹ LE	mg kg ⁻¹			
0	11,65 a	0,21 a	2,56 a	1,77 a
5	9,77 a	0,19 a	3,25 a	1,89 a
10	7,75 a	0,20 a	4,32 a	1,77 a
20	9,19 a	0,20 a	3,71 a	1,77 a
CV (%)	22,64	17,28	37,39	14,39

LE: lodo de esgoto, base seca. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey (p ≥ 0,05).

são muito interessantes do ponto de vista da utilização do material vegetal para produção de silagem, já que o acúmulo de metais nas raízes (Marques et al., 2001) é diluído com toda a massa da planta, reduzindo a concentração deles ao se considerar a planta inteira.

Para que os metais existentes no solo sejam absorvidos e acumulados nas plantas, estes devem estar em formas fitodisponíveis, e a fitodisponibilidade depende de várias propriedades do solo, como pH, CTC, teor de matéria orgânica, teor de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, atividade biológica, entre outras.

CONCLUSÕES

1. A aplicação de doses de LE de 10 e 20 t ha⁻¹ aumentou os teores de Ba, Cr e Pb na camada superficial (0–10 cm) de um Latossolo Vermelho distrófico extraídos por HCl, HNO₃ e H₂O₂ concentrados e a quente, mas não alterou os de Cd.

2. As doses do lodo de esgoto testadas não proporcionaram incremento na concentração de Cd, Cr e Pb na folha diagnose e de Ba, Cd, Cr e Pb nas plantas de milho. A concentração de Ba na folha diagnose reduziu com a aplicação do resíduo.

3. Os teores de Cd e Pb em grãos de milho permaneceram abaixo dos limites estabelecidos para o consumo humano, a concentração de Cr não pôde ser avaliada e nenhuma referência foi encontrada para comparação com os valores obtidos para o Ba.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pela bolsa de mestrado concedida ao primeiro autor; à SABESP, pelo fornecimento do lodo de esgoto; e ao CNPq, pelo apoio financeiro e pelas bolsas de produtividade em pesquisa de mestrado e de iniciação científica.

LITERATURA CITADA

- ADRIANO, D.C. Trace elements em the terrestrial environment. New York, Springer-Verlag, 1986. 533p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M. & OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. R. Bras. Ci. Solo, 22:345-353, 1998.
- ANDRADE, A.F.M.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAGALHÃES, M.O.L.; NASCIMENTO, V.S. & MAZUR, N. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (*Oryza Sativa* L.) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. Ci. Rural, 38:1877-1885, 2008.
- ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; SOUZA, L.C.P.; GABARDO, J. & REISSMANN, C.R. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia. II- formas e disponibilidade para plantas. R. Bras. Ci. Solo, 33:1889-1897, 2009.
- ANJOS, A.R.M. & MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. Sci. Agric., 57:769-776, 2000.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm>. Acesso em 16 abr. 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10.007: Resíduos sólidos – Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 21p.
- BACKES, C.; LIMA, C.P.; FERNANDES, D.M.; GODOY, L.J.G.; KIIHL, T.A.M. & VILLAS BÔAS, R.L. Efeito do lodo de esgoto e nitrogênio na nutrição e desenvolvimento inicial da mamoneira. Biosc. J., 25:90-98, 2009.
- BERTONCINI, E.I. & MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. R. Bras. Ci. Solo, 23:737-744, 1999.
- BORGES, M.R. & COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II – disponibilidade. R. Bras. Ci. Solo, 28:557-568, 2004.
- BOVI, M.L.A.; GODOY JÚNIOR, G.; COSTA, E.A.D.; BERTON, R.S.; SPIERING, S.H.; VEGA, F.V.A.; CEMBRANELLI, M.A.R. & MALDONADO, C.A.B. Lodo de esgoto e produção de palmito em pupunheira. R. Bras. Ci. Solo, 31:153-166, 2007.
- CAMILOTTI, F.; MARQUES, M.O.; ANDRIOLI, I.; SILVA, A.R.; TASSO JUNIOR, L.C. & NOBILE, F.O. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. Eng. Agric., 27:284-293, 2007.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em 30 jan. 2008.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. & TEDESCO, M.J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. Ci. Rural, 37:1323-1328, 2007.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Sci. Agric., 58:627-646, 2001.
- IPPOLITO, J.A. & BARBARICK, K.A. Biosolids affect soil barium in a dryland wheat agroecosystem. J. Environ. Qual., 35:2333-2341, 2006.
- INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. Compendium of chemical terminology. 2.ed. 1997. (IUPAC Golden Book). Disponível em: <<http://old.iupac.org/publications/compendium/L.html>>. Acesso em: 15 jun. 2010.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2.ed. Boca Raton, CRC Press, 1992. 365p.
- KREBS, R.; GUPTA, S.K.; FURRER, G. & SCHULIN, R. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. J. Environ. Qual., 27:18-23, 1998.
- LOBO, T.F. & GRASSI FILHO, H. Níveis de lodo de esgoto na produtividade do girassol. R. Ci. Suelo Nutr. Veg., 7:16-25, 2007.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas: Princípios e aplicações. 2.ed. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319p.
- MARQUES, M.O.; MELO, W.J. & MARQUES, T.A. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J. & MARQUES, M.O., eds. Biossólidos na agricultura. São Paulo, SABESP, 2001. p.365-403.
- MCBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K. & STEENHUIS, T. Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. Plant Soil, 262:71-84, 2004.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O. & MELO, V.P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J. & MARQUES, M.O., eds. Biossólidos na agricultura. São Paulo, SABESP, 2001. p.289-363.
- 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 Biol. Biochem., 39:1341-1347, 2007.
- MELO, W.J. Variação do N-amoniaco e N-nítrico em um Latossolo Roxo cultivado com milho (*Zea mays* L.) e com labe-labe (*Dolichos lab lab* L.). Piracicaba, Universidade de São Paulo, 1974. 104p. (Tese de Doutorado)
- NASCIMENTO, C.W.A.; BARROS, D.A.S.; MELO, E.E.C. & OLIVEIRA, A.B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. R. Bras. Ci. Solo, 28:385-392, 2004.
- 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. Sci. Agric., 58:807-812, 2001.

- OLIVEIRA, L.R. Metais pesados e atividade enzimática em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho. Jaboticabal, Universidade Estadual Paulista, 2008. 108p. (Tese de Doutorado)
- PIMENTEL-GOMES, F. & GARCIA, C.H. Estatística aplicada a experimentos agrônômicos e florestais: Exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos. Piracicaba, FEALQ, 2002. 309p.
- RAIJ, B.van & CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B.van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. & FURLANI, A.M.C., eds. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2.ed. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1997. p.56-59. (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. R. Bras. Ci. Solo, 30:583-594, 2006.
- REVOREDO, M.D. & MELO, W.J. Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo. Bragantia, 65:679-685, 2006.
- SARRUGE, J.A. & HAAG, H.P. Análises químicas em plantas. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 1974. 56p.
- 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. R. Bras. Ci. Solo, 30:353-364, 2006.
- SILVA, F.A.S. & AZEVEDO, C.A.V. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. R. Bras. Prod. Agroindustr., 4:71-78, 2002.
- TRANNIN, I.C.B.; SIQUEIRA, J.O. & MOREIRA, F.M.S. Avaliação agrônômica de um bio-sólido industrial para a cultura do milho. Pesq. Agropec. Bras., 40:261-269, 2005.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Metod 3050b. Washington, EPA, 1996. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 18 fev. 2008.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Ecological soil screening levels for barium. Washington, EPA, 2005. 80p. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/homepage/eco-ssl_barium.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2008.
- VITTI, G.C. Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta. Jaboticabal, FUNEP - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 1989. 37p.
- 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.