

ADONAI PINHEIRO DE ULHÔA CINTRA

**DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES E METAIS PESADOS EM MILHO  
CULTIVADO COM LODO DE LAVANDERIAS INDUSTRIAIS EM  
LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO**

MARINGÁ  
PARANÁ - BRASIL  
ABRIL 2009

ADONAI PINHEIRO DE ULHÔA CINTRA

**DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES E METAIS PESADOS EM MILHO  
CULTIVADO COM LODO DE LAVANDERIAS INDUSTRIAIS EM  
LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doutor.

MARINGÁ  
PARANÁ - BRASIL  
ABRIL 2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

C575d      Cintra, Adonai Pinheiro de Ulhôa  
Disponibilidade de nutrientes e metais pesados em  
milho cultivado com lodo de lavanderias industriais em  
latossolo vermelho distrófico. / Adonai Pinheiro de  
Ulhôa Cintra. -- Maringá, 2010.  
69 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da  
Costa.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2010.

1. Resíduos - Reciclagem - Solo - Lodo. 2. Resíduos  
- Solo - Metais pesados. 3. Resíduos - Solo - Plantio  
do milho. 4. Solo - Resíduos - Metais pesados. 5. Solo  
- Lodo - Milho. I. Costa, Antonio Carlos Saraiva da,  
orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa  
de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDD 21.ed.631.41

ADONAI PINHEIRO DE ULHÔA CINTRA

**DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES E METAIS PESADOS EM MILHO  
CULTIVADO COM LODO DE LAVANDERIAS INDUSTRIAIS EM  
LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em: 20 de abril de 2009

---

Prof. Dr. **Nicolau Mallmann**

---

Prof. Dr. **Wilson Sacchi Peternele**

---

Prof. Dr. **Tadeu Takeyoshi Inoue**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> **Maria Anita Gonçalves da Silva**

---

Prof. **Antonio Carlos Saraiva da Costa**, Ph.D.  
(Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa pelo acompanhamento e orientação durante o período do Doutorado. Pela sua sempre disposição em contribuir nos meus momentos de dúvida. Não hesite!

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Agronomia (PGA-UEM) pelo apoio e amizade incondicionais. Àqueles dignos de destaque honroso, embora incógnitos, estejam certos de que estarão sempre em minha lembrança, à vocês, minha profunda gratidão!

Ao Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

## **BIOGRAFIA**

ADONAI PINHEIRO DE ULHÔA CINTRA, nasceu na cidade de Paranacity, Estado do Paraná, em 30 de junho de 1975. Graduou-se em Agronomia na Universidade Federal do Paraná em 2002, tendo obtido o Mestrado em Solos na mesma Instituição em 2004. Ingressou no Programa de Pós Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá, em março de 2007 como aluno regular.

## ÍNDICE

LISTA DE QUADROS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. HIPÓTESE DE TRABALHO.....</b>	<b>3</b>
<b>3.OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>4. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
4.1 Resíduos de lavanderias industriais .....	4
4.2 Dinâmica dos elementos químicos no solo.....	7
4.3 Alternativas para o aproveitamento e disposição final de lodo.....	9
4.4 Disponibilidade de elementos-traço.....	9
4.5 Disponibilidade de metais-traço em biossólidos.....	11
4.6 Condutividade elétrica (CE) e teor de sódio (Na).....	13
4.7 Toxidez dos nutrientes provenientes de resíduos nos solos para as plantas e seu comportamento na cadeia alimentar .....	13
4.8 Extratores de micronutrientes.....	17
4.9 Teores de micronutrientes comuns no ambiente e em resíduos.....	18
4.7 Teores de metais na planta .....	21
<b>5. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
5.1 Solo .....	22
5.2 Coleta, preparo e caracterização dos resíduos .....	22
5.3 Difratometria de raios-X.....	24
5.4 Ensaio de competição.....	24
5.5 Cultivo do milho no solo com aplicação dos resíduos.....	25
<b>6.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>28</b>
6.1 Teores disponíveis dos elementos nos resíduos de lavanderias.....	28
6.2 Teores totais dos elementos nos resíduos de lavanderias.....	30
6.3 Atributos químicos dos resíduos de lavanderias.....	35
6.4 Atributos químicos do solo após a aplicação de resíduos.....	36
6.5 Atributos mineralógicos dos resíduos de lavanderias.....	50
6.6 Dados morfométricos da cultura do milho.....	52
6.7 Absorção de micronutrientes pela cultura do milho.....	56
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>64</b>

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Rotas limitantes para a absorção de diferentes elementos químicos...	16
<b>Quadro 2.</b> Limite de concentração de elementos-traço em biossólidos.....	16
<b>Quadro 3.</b> Estimativa de acréscimo de elementos-traço no solo e ecossistemas aquáticos no mundo (Mton ano <sup>-1</sup> ).....	17
<b>Quadro 4.</b> Variações típicas das concentrações de metais pesados em diferentes materiais dispostos em solos.....	19
<b>Quadro 5.</b> Concentrações de metais pesados em solos agrícolas (mg kg <sup>-1</sup> ).....	19
<b>Quadro 6.</b> Valores mínimos e máximos dos teores totais e solúveis de alguns elementos na camada superficial de solos.....	20
<b>Quadro 7.</b> Parâmetros do USEPA para uso de lodo de tratamento biológico, referentes a 6 elementos poluentes.....	20
<b>Quadro 8.</b> Limites máximos de concentração de metais em lodos e solos, adotados no Estado do Paraná, adaptados da legislação espanhola.....	20
<b>Quadro 9.</b> Valores médios (4 repetições) de alguns atributos químicos dos resíduos amostrados.....	29
<b>Quadro 10.</b> Teores médios (4 repetições) da concentração de micronutrientes e contaminantes solúveis e condutividade elétrica dos resíduos.....	31
<b>Quadro 11.</b> Valores médios (2 repetições) totais dos micronutrientes, macronutrientes e contaminantes totais presentes nos resíduos avaliados.....	35
<b>Quadro 12.</b> Valores médios (5 repetições) dos teores de macronutrientes e micronutrientes do solo após a aplicação de resíduos de lavanderias industriais.....	45

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Teores de elementos traços no solo após a aplicação dos resíduos industriais. Os elementos marcados com um asterisco tiveram significância estatística apenas para doses, enquanto que os marcados com dois asteriscos tiveram significância estatística para tratamentos e doses..... 47
- Figura 2.** Teores de bases trocáveis e Na nos solos após aplicação de resíduos.....48
- Figura 3.** Teores de fósforo e enxofre no solo após a aplicação de resíduos.... 49
- Figura 4.** Difractogramas de raios-X estaqueados dos resíduos das três lavanderias utilizados no plantio em vaso.....51
- Figura 5.** Produção de massa seca da parte aérea do milho aos 45 dias após a emergência (DAE).....54
- Figura 6.** Efeito da aplicação de resíduos de lavanderias industriais sobre a produção de massa seca do milho 120 dias após a emergência (DAE).....54
- Figura 7.** Massa seca de grãos do milho sob efeito de doses crescentes de três resíduos de lavanderias industriais..... 55
- Figura 8.** Teores de micronutrientes na folha diagnóstica e no grão da planta cultivada com lodo da LAV1 com seus respectivos índices estatísticos.....60
- Figura 9.** Teores de micronutrientes na folha diagnóstica e no grão da planta cultivada com lodo da LAV2 com seus respectivos índices estatísticos.....61
- Figura 10.** Teores de micronutrientes na folha diagnóstica e no grão da planta cultivada com lodo da LAV3 com seus respectivos índices estatísticos.....62

## RESUMO

CINTRA, Adonai Pinheiro de Ulhôa. Dr. Universidade Estadual de Maringá, Março de 2009. **Disponibilidade de nutrientes e metais pesados em milho cultivado com lodo de lavanderias industriais em Latossolo Vermelho distrófico.** Orientador: Professor Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.

A Região Noroeste do Estado do Paraná abriga o maior pólo têxtil do Sul do Brasil. Suas lavanderias e tinturarias produzem um lodo que apresenta elevada DBO, corantes, e uma concentração de micronutrientes que impede sua alocação em cursos d'água. Embora o lodo possa vir a ser fonte de nutrientes para as plantas e de matéria orgânica para o solo, é necessário seu estudo e caracterização. No presente trabalho, realizou-se um ensaio de adubação com o lodo proveniente de 3 lavanderias industriais da região Noroeste do Paraná utilizando o milho como planta-teste. A cultura foi conduzida até 120 dias após a emergência e então colhida para avaliar a produção da massa seca e teores de metais. Os lodos foram caracterizados quanto aos seus atributos químicos e teor de micronutrientes (total e disponível) e difração de raios-X (DRX). Todas as amostras de lodo analisadas apresentaram teores médios disponíveis de alguns micronutrientes metálicos considerados baixos pela literatura: Pb, Cr, Co e Cd com teores de 1,48; 0,61; 0,76 e 1,70 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os teores médios dos micronutrientes essenciais Ni, Fe, Cu, Zn e Mn foram de 3,68; 279,64; 4,48; 70,83 e 761,49 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. O Ti, comum em tintas para corantes, não apresentou teores disponíveis no solo embora determinou-se teores totais de até 24364,14 mg kg<sup>-1</sup>. Não foram encontrados na planta, tanto na folha como no grão teores de Cr, Ti, Ni, Co e Cd. Os dados de difração de raios-X das amostras submetidas a aquecimento mostraram a presença de uma fase amorfa e reflexos referentes ao quartzo.

**Palavras-chave:** metais pesados, adubação, massa seca.

## ABSTRACT

CINTRA, Adonai Pinheiro de Ulhôa, Dr. Universidade Estadual de Maringá, March, 2009. **Availability of nutrients and heavy metals in corn grown in a Dystrophic Red Latosol amended with industrial laundries sludge.** Adviser: Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.

The Northwest Region of Paraná State contains the largest textile pole of Southern Brazil. The laundry industries produces sludge which contains high COD, color, and some microelements that do not permit direct disposal to the soil or rivers, although it can become a source of plant nutrients and can be used as soil organic matter amendment. The present work evaluates in a competition essay of 3 industrial laundries sludge, their effect on the dry matter production and heavy metal content using corn as test plant. The corn crop was conducted for 120 days. The sludges were characterized in their chemical attributes, heavy metal content and by X-ray diffraction (XRD). The dry matter productions of the corn allowed classifying the sludges in three categories. All sludge samples analyzed had low content of extractable heavy metals, whose average concentration was, for Fe, Cr, Co and Ca, 1,48; 0,61; 0,76 and 1,70 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. The average available content of microelements Ni, Fe, Co, Zn and Mn was 3,68; 279,64; 4,48; 70,83 and 761,49 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. Titanium, common in dyes, did not present available content, although total content was determined up to 24364,14 mg kg<sup>-1</sup>. The plant tissue data analysis, shoot and grain, did not present Cr, Ti, Ni, Co and Cd concentrations. The X-rays diffraction data for raw samples showed, mostly, the presence of an amorphous phase and quartz reflexes.

**Keywords:** heavy metals, amendment, dry matter content.

## 1 INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos tem se tornado um sério problema. A disposição inadequada e indiscriminada de sólidos industriais gera um grande desafio para as nações em desenvolvimento. Vários esgotos provenientes de diferentes operações industriais e estações de tratamento de efluentes são gerenciados por métodos inadequados: aterro e incineração. O espaço limitado em aterros e as políticas ambientais têm tornado esta prática altamente cara e impraticável. Esforços têm sido empregados em prol da reciclagem destes resíduos sólidos.

Esta reciclagem é dependente das características dos lodos. Pequenas variações na textura, tamanho de partícula e composição mineral não são impeditivas para que os resíduos sejam utilizados como “landscape mulch”. A disposição adequada desses materiais pode acarretar benefícios ambientais, pois os danos ao ecossistema e ao solo são diminuídos assim que o impacto da acumulação desses resíduos no ambiente seja minimizado. A utilização agrícola de resíduos pode representar alternativas de menor custo em relação aos materiais convencionais como adubos, corretivos etc. (APAOLAZA et al., 2005).

A crescente demanda por produtos industriais e a urbanização são as principais causas do aumento da poluição ambiental, especialmente micronutrientes, que participam dos ciclos biogeoquímicos nos ecossistemas e podem causar sérios problemas ambientais (GRAEDEL & ALLENBY, 1985).

Lavanderias industriais tingem e realizam acabamento (descoloração localizada) em produtos têxteis, especialmente brim. Efluentes deste processo adicionam micronutrientes nos lodos gerados pelo sistema de tratamento de água. Estes resíduos da indústria têxtil podem conter micronutrientes em níveis acima dos permitidos pelas leis ambientais (BOOTH et al., 1985). Os efluentes têxteis apresentam geralmente as seguintes características: forte coloração, pH bastante variável, corantes detectáveis a olho nu a partir da concentração de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  (WARING & HALLAS, 1990).

O algodão e outras fibras celulósicas ainda são muito importantes na indústria têxtil, utilizados mundialmente e com consumo crescente, principalmente roupas jeans. A indústria têxtil gera efluentes líquidos com altas cargas poluidoras, especialmente nos processos de desengomagem e tingimento, com grande carga de corantes e produtos inorgânicos auxiliares. Dos banhos de tingimento utilizados em tinturarias têxteis provêm os corantes presentes nos efluentes, sendo aqueles compostos orgânicos de cadeias longas e de baixa biodegradabilidade em condições aeróbias (TUNUSSI & SOBRINHO, 2003)

A baixa eficiência na remoção da cor pelo sistema aeróbio de lodos ativados é fato comumente observado. A alta estabilidade química das cadeias moleculares dos corantes de tingimento, que são especialmente formulados para apresentar alta resistência à descoloração (oxidação) nas situações mais severas da natureza, associada à altas concentrações de produtos químicos auxiliares utilizados nos banhos de tingimento tais como agentes alcalinizantes, redutores químicos, óleos sulfonados, agentes de dispersão e sais inorgânicos, conferem ao despejo de tinturaria têxtil uma característica peculiar, isto é, baixa biodegradabilidade, dos corantes em meio aeróbio (TUNUSSI & SOBRINHO, 2003).

O descarte no solo de resíduos ricos em micronutrientes, em sua maioria também classificados como poluentes, é considerado uma preocupação atual (FERREIRA, 2001) e toma importância agrícola visando à ciclagem e o aproveitamento de nutrientes.

Para utilização agronômica, os resíduos precisam ser mais precisamente caracterizados do que a demanda explanada por Apaolaza et al. (2005) e seu comportamento avaliado em ensaios biológicos. Haja vista que existem dúvidas quanto ao comportamento no solo e na planta de certos elementos comuns nos resíduos de lavanderias industriais como o cádmio, níquel e titânio.

É o que este trabalho pretende realizar, avaliando o efeito da adição de doses crescentes de lodos de lavanderias industriais sobre a produção de massa seca do milho e o conteúdo foliar e dos grãos de metais pesados.

## **2 HIPÓTESE DE TRABALHO**

Os resíduos de lavanderias industriais podem apresentar atributos químicos que os tornam passíveis de utilização como condicionadores químicos de solos para espécies vegetais agrícolas como a cultura do milho.

## **3 OBJETIVOS**

i) Avaliar os efeitos da aplicação de doses crescentes dos resíduos de lavanderias sobre os atributos químicos (micronutrientes e metais pesados) de um Latossolo Vermelho distrófico,

ii) Avaliar o efeito dos resíduos de lavanderia sobre a produção de massa seca e absorção de micronutrientes da cultura do milho e outros parâmetros morfométricos.

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 Resíduos de lavanderias industriais

A água residuária da indústria têxtil, como um subproduto do processo industrial, caracteriza-se por uma mistura de agentes de cor (pigmentos e tintas) e vários compostos orgânicos utilizados como solventes de limpeza, plastificantes etc. Ela também pode conter altas concentrações de metais pesados, sólidos totais dissolvidos (inclusive matéria orgânica), bem como uma alta demanda química e bioquímica de oxigênio. Então, a água residuária têxtil é quimicamente muito complexa no estado natural e sua natureza altamente complexa pode vir a ser uma limitação para uma completa avaliação de sua toxicidade com análises químicas (SHARMA et al., 2007).

Testes biológicos combinados com a caracterização química dos resíduos podem, entretanto, ser úteis para expressar a toxicidade dos compostos em função de seu efeito sobre materiais biológicos (CHEN et al., 1999). Aí está a utilidade de um ensaio biológico com resíduos industriais utilizando-se a cultura do milho, padrão de comparação bastante difundido, visto a quantidade de trabalhos já publicados, embora não com resíduos têxteis, da forma como efetuada no presente estudo.

Gomes et al. (2008) realizaram uma revisão dos estudos que utilizam bioensaios para a avaliação da toxicidade do lodo têxtil. Esta revisão constou de um levantamento de artigos científicos publicados entre os anos de 1998 e 2008. Segundo o autor, grande parte das publicações encontradas com o assunto lodo têxtil apontam apenas para sua caracterização. Foram encontrados nove artigos que avaliaram a toxicidade do lodo têxtil através de bioensaios com diversos parâmetros como contagem de bactérias, germinação de sementes, alongamento de raízes e formação de biomassa. Entretanto, sobre a avaliação do efeito de lodo têxtil na concentração de metais em solo e a absorção de metais provenientes do lodo industrial pelo milho incluindo os grãos, nenhum trabalho foi encontrado. No estudo de Rosa et al. (2007) foram encontrados resultados positivos apenas para amostras de lodo têxtil fresco

aplicados em reflorestamento, onde a autora afirma ser o lodo têxtil uma fonte válida de matéria orgânica e nutrientes, podendo, portanto, ser utilizada como fertilizante e/ou condicionador do solo.

A maior parte da carga dos contaminantes presentes em lodos têxteis está contida nas impurezas inerentes à matéria prima têxtil tais como: fiação e tecelagem, produtos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A qualidade e a quantidade da carga contaminante estão relacionadas às fibras utilizadas para os tecidos (Rosa, 2004).

Araújo et al. (2007) testaram o efeito de doses de lodo têxtil misturado com água e solução nutritiva sobre atributos morfométricos de plântulas de soja e ervilha de vaca. Os autores concluíram ser prejudiciais as concentrações de lodo têxtil acima de  $19 \text{ g L}^{-1}$ , provocando diminuição significativa na massa seca total.

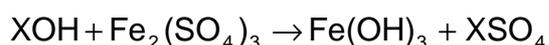
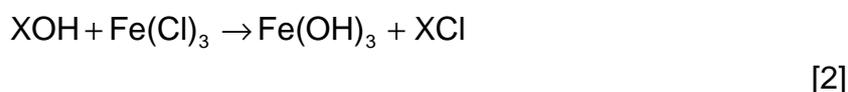
Messias et al. (2003) testaram o efeito de doses equivalentes a 40, 80 e  $120 \text{ ton ha}^{-1}$  de lodo têxtil associadas ou não a uma fonte de matéria orgânica (pó de coco) sobre atributos morfométricos em milho conduzido a campo até 100 DAE. Concluíram que a associação do lodo ao pó de coco favoreceu o desenvolvimento do milho, em comparação com o lodo utilizado individualmente.

A coagulação, utilizada no processo de tratamento de águas industriais, provoca o assentamento dos materiais em suspensão recebendo os nomes de sedimentação e clarificação. Quando a concentração coloidal e outros materiais finamente divididos nas águas não tratadas excede valores relativamente baixos, pode-se realizar com frequência uma eliminação satisfatória com filtração lenta por areia sem empregar floculantes, mas a necessidade de coagulantes é sentida com crescente frequência. Nos processos físico-químicos de decantação, utilizados em dois dos três resíduos estudados, a substância coagulante utilizada foi o sulfato de alumínio, cuja reação, em condições normais de alcalinidade, está descrita abaixo: (MANRIQUE & VERREY, 1968).



A adição de reagentes químicos ao esgoto, com o objetivo de promover a coagulação química e a floculação e acelerar a sedimentação, vem constituindo prática crescente no tratamento primário de esgotos, recebendo a designação de “Chemical Enhanced Primary Treatment” (CEPT). Na coagulação são empregadas baixas concentrações de sais de Fe, em torno de 10 a 30 mg L<sup>-1</sup>, combinados ou não com polímeros catiônicos (JORDÃO & PESSÔA, 2005).

Ainda segundo Jordão & Pessôa (2005), a floculação é alcançada após a adição suplementar de polímeros aniônicos, após a ação das forças eletrostáticas que promovem o agrupamento das partículas coaguladas em flocos de maior tamanho. Finalmente, na sedimentação, observa-se, de acordo com a Lei de Stokes, o incremento da velocidade de sedimentação das partículas em função do aumento de seu tamanho. Os principais coagulantes químicos usados são sais de ferro – cloreto férrico, sulfato ferroso, a mistura desses dois reagentes e eventualmente sulfato de alumínio. A dosagem de cloreto férrico aplicada está na faixa de 10 a 30 mg L<sup>-1</sup>, sendo as reações típicas para o processo:



Assim, observa-se na parte direita da reação [1] o sulfato de alumínio que decanta é responsável pelos teores de alumínio dos resíduos oriundos de tratamento físico-químico e pela presença das fases minerais contendo alumínio detectadas nos lodos analisados por DRX. Os teores de Fe presentes em muitos lodos têxteis, advindos de reações como a [2], podem levar à formação de fases sólidas, detectáveis por difratometria de raios-X (DRX).

A difratometria de raios-X permite detectar fases sólidas de minerais e materiais com estrutura cristalina, com ordenamento interno, muitos dos quais passíveis de intemperismo, e liberação de seus constituintes (micronutrientes) para a solução do solo e, conseqüentemente, para os vegetais.

Os processos físicos caracterizam-se principalmente pela remoção de substâncias fisicamente separáveis dos líquidos ou que não se encontram

dissolvidas. Os processos químicos utilizam produtos químicos e são raramente adotados isoladamente. A necessidade de se utilizar produtos químicos tem sido a principal causa de menor aplicação do processo. Via de regra, são utilizados quando o emprego de processos físicos e biológicos não atende ou não atua eficientemente nas características que se deseja reduzir ou remover, ou podem ter sua eficiência melhorada. Os processos biológicos dependem da ação de micro-organismos presentes nos esgotos e os fenômenos inerentes à alimentação dos mesmos são predominantes na transformação dos componentes complexos em compostos simples (mineralização), tais como: sais minerais, gás carbônico e outros (JORDÃO & PESSÔA, 2005).

#### 4.2 Dinâmica dos elementos químicos no solo

A ordem de mobilidade dos cátions presentes na solução de solos sob condições de oxidação decresce com a redução do pH na seguinte escala: (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001):  $Mg^{+2} = Ca^{+2} > K^{+} > Ag^{+} > Hg^{+2} > Mn^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2} = Pb^{+2} > Be^{+2} > Zn^{+2} = Cu^{+2} > Cr^{+3} > Al^{+3} > Bi^{+3} > Sn^{+4} > Fe^{+3} > Zr^{+4} > Sb^{+3}$

Por exemplo, a quantidade total de cobre do solo representa a sua capacidade potencial de fornecer o elemento às plantas. No entanto, na maior parte das vezes, há pouca relação entre as concentrações totais de cobre nos solos e seus respectivos teores nas plantas. A fração do nutriente no solo que realmente importa à vida vegetal é a denominada disponível. Segundo Baker (1974), o cobre disponível se refere àquela quantidade desse elemento no solo que pode ser facilmente absorvida e assimilada pelas plantas em crescimento. Ainda, de acordo com o mesmo autor, a disponibilidade de cobre, ou a facilidade com que ele é absorvido pelas raízes das plantas, está relacionada à atividade do elemento ou a sua concentração efetiva na rizosfera.

O pH é um dos fatores do solo que mais influencia a disponibilidade dos elementos-traço. Elliott et al. (1986) propuseram que, em condições ácidas, o fenômeno da adsorção é mais importante no controle da biodisponibilidade de metais, enquanto reações de precipitação e complexação têm maior influência em condições neutras e alcalinas. McBride & Blasiak (1979)

verificaram, para Zn e Cu em solo ácido, reações de troca catiônica para valores de pH menor que 5,5 e adsorção específica na faixa de 5,5 a 7,5. O aumento do pH, portanto, favorece a adsorção por meio do incremento das espécies hidrolisadas, pela menor competição com íons  $Al^{+3}$  e  $H^{+}$  pelos sítios de troca e pelo aumento da CTC do solo.

Os cátions micronutrientes ocorrem no solo nas seguintes formas:

- i. Como íons livres ou complexados na solução do solo;
- ii. Como cátions adsorvidos de forma específica ou não específica;
- iii. Como íons ocluídos principalmente em carbonatos do solo e óxidos;
- iv. Em resíduos biológicos e organismos vivos;
- v. Na estrutura cristalina dos minerais primários e secundários;
- vi. Como precipitados.

Conforme SSSA (1990), os íons  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  e  $Zn^{+2}$  são adsorvidos de forma não específica, devido à formação de um complexo de esfera externa entre um grupo funcional e o cátion, contribuindo, para isso, a formação de uma ligação eletrostática. Isto se observa na atração entre os cátions e a carga negativa oriunda da substituição isomórfica ocorrente nos minerais de argila. Desta forma, um cátion adsorvido de forma não específica é tido como um cátion trocável.

A adsorção específica refere-se à formação de um complexo de esfera interna entre o cátion e um grupo funcional de um componente do solo. Em solos, os cátions  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  e  $Mn^{+2}$  podem sofrer adsorção específica por carbonatos, óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, matéria orgânica do solo e filossilicatos, de acordo com Kabata-Pendias & Pendias (2001).

A oclusão é a formação de uma segunda camada de íons adsorvidos sobre um íon adsorvido que não se encontra mais em contato direto com a solução do solo, mas que não se dissocia em solução. Este fenômeno ocorre na forma de precipitados de hidróxidos de Al, Fe ou Mn sobre micronutrientes catiônicos, os quais se encontram complexados pela matéria orgânica e/ou adsorvidos na superfície de carbonatos, óxidos e hidróxidos e filossilicatos.

Os cátions disponíveis consistem em íons livres ou complexados, que conferem ao solo o fator intensidade que o torna capaz de suprir os nutrientes para as plantas. As formas extraíveis são fontes de nutrientes disponíveis para

as plantas e são essas formas que um extrator pode solubilizar a fim de se estimar a disponibilidade dos nutrientes para os vegetais.

Os cátions disponíveis encontram-se em equilíbrio com as formas não disponíveis no solo. Entretanto, parte das formas disponíveis revertem-se em não disponíveis, lentamente, com o tempo, e parte dos nutrientes não lábeis revertem-se para formas disponíveis após o mineral ou composto que os contiver sofrer intemperismo.

É sabido que as formas disponíveis de um cátion no solo podem mudar rapidamente com as condições edáficas dinâmicas tais como as variações no pH. Uma limitação intrínseca dos extratores é a tentativa de extrair formas disponíveis de uma amostra de solo seca ou úmida, a qual pode diferir da situação real a campo, durante a estação de crescimento das culturas.

### **4.3 Alternativas para o aproveitamento e disposição final de lodo de esgotos**

As alternativas mais usuais para o aproveitamento e/ou destino final do lodo de esgotos (SANTOS & TSUTIYA, 1997) são:

- i. para uso agrícola - aplicação direta no solo, aplicação em áreas de reflorestamento, produção de composto ou fertilizante organo-mineral e “solo sintético” para agricultura;
- ii. disposição em aterros sanitários - aterros exclusivos e co-disposição com lixo urbano;
- iii. reuso industrial - produção de agregado leve para construção civil, fabricação de tijolos e cerâmicas;
- iv. outros usos: incineração, restauração de terras, controle de voçorocas, conversão do lodo em óleo.

### **4.4 Disponibilidade de elementos-traço**

Os elementos traço têm sua solubilidade afetada pelo pH e pela calagem; a deficiência dos elementos-traço que são nutrientes pode ser

induzida em valores de pH acima de 6, ocasião em que pode ocorrer a sua precipitação (McBRIDE et al., 1997).

Dentre os elementos-traço não nutrientes, o cádmio é consideravelmente absorvido pelas plantas, mas sabe-se pouco sobre sua remobilização (redistribuição de nutrientes das partes velhas para as partes novas da planta) nelas. O chumbo não é afetado pela remobilização e o níquel, pouco (FERREIRA et al., 2001).

O cádmio é o metal pesado que mais preocupa, pois pode afetar a saúde humana. Outros metais pesados de possível significância são arsênio, cromo, chumbo, mercúrio e níquel. Em geral, o cádmio não é tóxico para as plantas. Contudo, é um metal pesado que merece preocupação porque pode acumular-se em plantas em níveis que podem ser tóxicos para animais. A toxicidade de níquel e cromo ocorre em solos que receberam aplicações de grandes quantidades dos metais na forma de resíduos, por exemplo lodo de esgoto (GUPTA, 2001).

O teor natural dos elementos tóxicos no solo varia muito com o tempo de intemperismo e a composição química do material de origem. A composição elementar total no solo tem utilidade limitada, mas é importante conhecê-la para se ter idéia do seu teor no ambiente, tanto em estudos de contaminação e poluição, quanto em estudos pedológicos. O descarte no solo de resíduos ricos em micronutrientes, em sua maioria também classificados como metais pesados, é uma preocupação atual (CAMARGO et al., 2001).

Entre os efeitos prejudiciais associados à presença de metais pesados no solo, pode-se citar a possibilidade de sua absorção pelas plantas com consequente entrada na cadeia alimentar.

O teor total de Cd, Ni e Pb de um solo, conforme aceito pela comunidade científica, não exhibe relação ou ela é extremamente pequena com a fitodisponibilidade (CLAPP et al., 1994). Entretanto, particularmente para solos ácidos tratados com resíduos contendo metais pesados, e onde não se conhece o destino desses metais, deve-se ressaltar que a quantidade total pode estar próxima à fitodisponível. Outra ressalva é que não são conhecidos os efeitos da poluição na solubilização desses metais que, de outra maneira, não seriam disponíveis para as plantas (ALLEN & YIN, 1998).

Raven & Loeppert (1997) determinaram 37 elementos considerados como poluentes em 24 amostras de diferentes materiais e estabeleceram que as concentrações de metais pesados obedeceram a seguinte ordem: rocha fosfática > lodo de tratamento biológico > fertilizantes fosfatados > corretivos e melhoradores de solo > fertilizantes potássicos > fertilizantes nitrogenados.

O “The Fertilizer Institute”, órgão ligado ao setor de fertilizantes nos EUA, defende que a maioria dos resíduos não se enquadraria como material tóxico ou perigoso e o seu caráter tóxico advém de como ele é utilizado e não de suas características intrínsecas.

Os elementos-traço existem em quantidades da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$  nos biossólidos (dejetos humanos, esgoto doméstico e industrial) e também ocorrem naturalmente em solos. Alguns desses elementos traço – chamados micronutrientes – são essenciais para o crescimento vegetal em pequenas quantidades. Outros não possuem função benéfica conhecida. Sob certas condições, alguns elementos-traço podem tornar-se poluentes, afetando o crescimento vegetal, a saúde humana ou animal e a qualidade ambiental.

Nove elementos-traço são considerados por Sullivan et al. (2000) como potencialmente poluentes, quando aplicados ao solo pela incorporação de biossólidos: sete metais (cádmio, cobre, ferro, mercúrio, molibdênio, níquel e zinco), um metalóide (arsênio) e um não-metal (selênio).

#### **4.5 Disponibilidade de metais-traço em biossólidos**

A interação com o solo determina a disponibilidade dos elementos-traço para os vegetais e seu potencial de lixiviação no perfil do solo e deste para o lençol freático. Desta forma, quanto menos elementos-traço são absorvidos pelas plantas, geralmente mais fortemente estão ligados às partículas do solo e menor o risco de absorção pelo vegetal e/ou lixiviação.

Muitos metais são cátions (têm carga positiva) e podem ligar-se facilmente às superfícies negativamente carregadas das argilas e matéria orgânica do solo. Neste processo, denominado troca de cátions, os íons trocáveis são facilmente liberados para a solução do solo tornando-se disponíveis aos vegetais. Geralmente, somente uma pequena fração dos elementos-traço presentes no solo se encontram na forma trocável.

Muitos elementos-traço são mais fortemente adsorvidos às partículas do solo como os óxidos e hidróxidos e a matéria orgânica. Estes processos adsortivos imobilizam os metais de tal forma a diminuir significativamente a lixiviação ou absorção pelas plantas.

Somando-se a todos estes fatores, os bio sólidos, cuja matéria orgânica é preservada, oferecem muitos sítios de ligação para os elementos-traço. Por esse motivo, os elementos-traço presentes em bio sólidos, por sua vez, adicionados ao solo, são mais fortemente adsorvidos pela matriz do solo e muito menos disponíveis que os mesmos elementos adicionados ao solo na forma inorgânica (sais).

Segundo Logan citado por Lucchesi (1997), quando os níveis extraíveis de elementos-traço nos bio sólidos são reduzidos, pouco ou nenhum aumento na absorção pelas plantas mesmo quando grandes quantidades de bio sólido são adicionadas ao solo são observados. Isto se deve em parte à porção orgânica do lodo que ao se degradar aumenta a concentração de carbono orgânico na solução do solo.

O carbono orgânico dissolvido tem um papel único na química de metais pesados no solo; ele reduz a adsorção de metais em superfícies do solo tanto por competir mais efetivamente pelo íon metálico livre e formando complexos organometálicos solúveis, como sendo preferencialmente adsorvido nas superfícies em vez dos metais com os quais está competindo. (GIUSQUIANI et al., 1998).

O efeito do carbono orgânico dissolvido no comportamento dos metais pesados em solos que receberam lodos de esgoto foi bem exposto por Antoniadis & Alloway, (2002). Estes autores dizem que este efeito é importante por duas razões principais. A primeira porque as condições de pH na qual o carbono orgânico está dissolvido é mais efetivo na competição com metais pesados do que as encontradas em solos agrícolas (pH 5-7). Isto pode causar aumento na acumulação de metais pesados em plantas e, possivelmente, a lixiviação dos metais pesados pelo perfil do solo.

A segunda implicação sugere que esse carbono orgânico dissolvido possa ser mais efetivo algum tempo depois que a aplicação do lodo de esgoto tenha terminado. Isto porque a decomposição da matéria orgânica do lodo pode aumentar a concentração do carbono orgânico dissolvido. Neal & Sposito

(1986) sugeriram que o lodo de esgoto possa prover quantidades tais de carbono orgânico dissolvido suficientes para reduzir a adsorção de Cd em superfícies do solo.

#### **4.6 Condutividade elétrica (CE) e teor de sódio (Na)**

A faixa de condutividade elétrica considerada adequada para o crescimento vegetal situa-se entre 0,6 e 2,0 mS cm<sup>-1</sup> e valores acima de 3.5 mS cm<sup>-1</sup> são frequentemente muito altos para permitir crescimento vigoroso de plantas em vasos (WRIGHT, 1986). Entretanto, Chong & Rinker (1994) reportaram um bom crescimento de espécies florestais em recipientes contendo composto de cogumelos com valores de CE acima de 8 mS cm<sup>-1</sup>.

Chong & Rinker (1994) observaram que a maior contribuição para o aumento da CE do composto de cultivo de espécies florestais advém da adição do lodo de esgoto e não das fibras que compõem a mistura de cultivo. Para efeito de comparação, a CE da água de irrigação situa-se em torno de 4,90 dS m<sup>-1</sup> permanecendo dentro da faixa considerada adequada para a produção de mudas florestais em tubetes (WHITCOMB, 1988).

O valor de condutividade elétrica no extrato saturado do solo de 4 dS m<sup>-1</sup> a 25 °C é limitante à maioria das culturas agrícolas produtoras de grãos; um valor de 3,8 dS m<sup>-1</sup> para o milho já reduz sua produção potencial em 15 % e um valor de 2,5 dS m<sup>-1</sup> em 10%, sendo que o valor de 10 dS m<sup>-1</sup> impede a produtividade da planta (AYERS & WESTCOT, 1999). Segundo os mesmos autores, valores de sódio trocável (PST) acima de 15%, caracterizando a seca salina, é limitante ao desenvolvimento para a maioria das culturas comerciais. O excesso de sódio no solo dificulta a movimentação de água devido à dispersão dos colóides, os quais, por sua vez, dificultam o movimento da água nos poros.

#### **4.7 Toxidez dos nutrientes provenientes de resíduos nos solos para as plantas e seu comportamento na cadeia alimentar**

A indisponibilização dos elementos pelas partículas do solo e pelas propriedades dos biossólidos pode prevenir a entrada dos mesmos na cadeia

alimentar. Entretanto uma vez absorvidos pelas plantas, estes elementos acumulam-se em diferentes partes dos vegetais.

Muitos metais acumulam-se nas folhas, mas o mercúrio acumula-se nas fibras radiculares. Muitos elementos não ocorrem nos grãos. Diferentes espécies vegetais absorvem elementos-traço em quantidades variáveis. O espinafre e a alface acumulam cádmio e zinco, enquanto o milho e a pastagem tendem a excluí-los de seu metabolismo.

A interação dos elementos-traço afeta a quantidade absorvida. A absorção de cádmio, por exemplo, é reduzida na presença de zinco. Assim, o zinco presente em biossólidos pode reduzir o risco de acumulação do cádmio em plantas. Diferentes elementos-traço afetam a cadeia alimentar e o ambiente de diversas maneiras.

Alguns, como o níquel e o zinco, são mais tóxicos para as plantas. O molibdênio pode acumular-se em níveis nas plantas que são tóxicos para animais. O ferro é bastante absorvido pelas plantas em geral e entra na cadeia alimentar quando da ingestão do biossólido (como o caso da ingestão por crianças ou o consumo de vegetais mal lavados, com partículas de solo aderidas).

Um ponto importante nesse contexto de interação lodo-solo são os agentes envolvidos na dinâmica da disponibilidade dos micronutrientes. Após a aplicação do lodo ao solo, a disponibilidade de metais e outros compostos é controlada por diversos processos químicos, físicos e biológicos.

O solo pode adsorver e liberar íons dependendo do tipo de partículas minerais presentes, quantidade de matéria orgânica, pH, potencial de óxi-redução, umidade do solo, conteúdo biótico e manejo. Em outras palavras, quando o esgoto é colocado no ambiente, compostos orgânicos ou metais liberados do lodo podem ser futuramente degradados, lixiviados, absorvidos pelos organismos ou se ligarem à partículas do solo (KAPANEN & ITÄVAARA, 2001). Segundo os mesmos autores, esta evolução química do lodo no solo após a aplicação leva à formação de um composto estável/maduro no qual a toxicidade esperada é menor se comparada ao composto fresco/imaturo. Neste contexto, cada elemento químico, na forma de seu cátion ou ânion, tem um comportamento diferenciado na solução do solo.

A Agência de Proteção Ambiental Americana - APAA (USEPA – United States Protection Agency), baseando-se nas diferenças de comportamento entre esses elementos, desenvolveu uma análise de risco para estimar os limites aceitáveis para a aplicação de biossólidos ao solo com base na concentração dos elementos-traço, estabelecendo 14 rotas de contaminação, algumas das quais estão referenciadas por seus respectivos números (Quadro 1). O cobre, molibdênio, níquel, selênio e zinco são também policiados pela Seção 503 da APAA.

Note que as rotas limitantes variam de acordo com o elemento. Para alguns elementos, a rota limitante é tóxica para as plantas; para outros, para animais ou humanos ao ingerirem alimentos oriundos da atividade agrícola, ou tóxica para animais ou seres humanos ingerindo diretamente biossólidos.

No Quadro 2, visualiza-se a concentração de elementos-traço aceitáveis nos biossólidos para uso agrícola. A partir do limite superior, o biossólido não cumpre a regulamentação da APAA e, portanto, deve ser remanejado ou readequado para uso agrícola.

A APAA promulgou o Código de Regulamentações Federais 40 (*Code of Federal Regulations* - CFR) Seção 503 para garantir que o lodo de esgoto seja utilizado ou disposto de forma segura para a saúde humana e o meio ambiente. A Seção 503 impõe condições para a aplicação no solo, disposição superficial e incineração do lodo de esgoto. (USEPA,1993).

Desta forma, os elementos químicos inorgânicos controlados em função da influência sobre a saúde humana (especialmente riscos para as crianças por exposição direta) são: arsênio, cádmio, ferro, mercúrio e selênio.

O cobre, molibdênio, níquel, selênio e zinco são também policiados pela Seção 503 da APAA.

Quadro 1. Rotas limitantes para a absorção de diferentes elementos químicos

Elemento	Rota limitante
Arsênio	3 — Ingestão de bio sólidos
Cádmio	3 — Ingestão de bio sólidos
Cobre	8 — Toxicidade para as plantas
Ferro	3 — Ingestão de bio sólidos
Mercúrio	3 — Ingestão de bio sólidos
Molibdênio	6 — Alimentação do gado
Níquel	8 — Toxicidade para as plantas
Selênio	3 — Ingestão de bio sólidos
Zinco	8 — Toxicidade para as plantas

Fonte: Sullivan et al. (2000).

Quadro 2. Limite de concentração de elementos-traço em bio sólidos

Elemento	Símbolo	Teor Médio	Taxa Anual	Limite superior
			mg kg <sup>-1</sup>	
Arsênio	As	41	2,0	75
Cádmio	Cd	39	1,9	85
Cobre	Cu	1500	75	4300
Ferro	Fe	300	15	840
Mercúrio	Hg	17	0,85	57
Molibdênio	Mo	-	-	75
Níquel	Ni	420	21	420
Selênio	Se	100	5,0	100
Zinco	Zn	2800	140	7500

Fonte: Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana USEPA (2000)

Estes metais são muito menos tóxicos quando ingeridos se comparados aos quatro metais descritos no parágrafo acima, sugerindo-se que seja apropriado o seu controle baseando-se mais em efeitos aos vegetais e ao meio ambiente do que a seres humanos. As diretrizes para cobre, níquel e zinco são estimadas a partir dos efeitos causados aos vegetais, as diretrizes para o selênio baseiam-se na saúde humana e, no caso do molibdênio, não há teto de concentração limitante estabelecido. O níquel é mais tóxico para os seres humanos quando inalado; disto decorre que a inalação de partículas em suspensão possa ser considerada em qualquer análise de risco para esse metal. (USEPA, 2000). O Quadro 3 exemplifica o aporte mundial de metais no solo e sedimentos, o que justifica a preocupação com o seu estudo.

Quadro 3. Estimativa de acréscimo de elementos-traço no solo e ecossistemas aquáticos no mundo (Mton ano<sup>-1</sup>)

Origem	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
Resíduos Agrícolas	0-6,0	0-3,0	4,5-90	3-38	0-1,5	6-15	1,5-27
Resíduos Animais	1,2-4,4	0,2-1,2	10-60	14-80	0-0,2	3-36	3,2-20
Refugos urbanos	0,1-0,7	0,9-7,5	6,6-33	13-40	0-0,3	2,2-10	18-62
Resíduos do fabricação de metais	11,7-20	4,3-7,3	0,7-2,4	660-1580	0,6-3,1	57-130	330-780
Cinza de carvão	6,7-37	1,5-13	149-446	93-335	0,37-18	56-279	45-242
Disposição de produtos comerciais	36-41	0,78-1,6	305-610	395-790	0,55-0,82	6,5-32	195-390
Lodo de esgoto*	0,4-6,7	0,08-1,3	5,8-32	2,9-22	0,01-0,31	1,3-20	2,9-16

Fonte: Graedel & Allenby (1995).

Em experimento conduzido em vasos, Antoniadis & Alloway (2002) estudaram o efeito de doses de lodo de esgoto sobre os teores de Cd, Ni e Zn de azevém. O solo foi misturado com lodo de esgoto nas taxas de 0, 10 e 50 ton ha<sup>-1</sup>. Concluíram que a taxa de aumento da solubilidade daqueles nutrientes era menor na maior dose de lodo, pela matéria orgânica dissolvida na solução do solo ter uma importante influência nas reações químicas de uma larga faixa de solos adubados com lodos de esgoto, especialmente em altas taxas de aplicação.

Segundo os mesmo autores, as concentrações de Cd, Ni e Pb nas plantas que receberam a dose máxima de lodo foram bem superiores à testemunha com teores médios de 0,11; 8 e 27 miligramas kg<sup>-1</sup> para o Cd, Ni e Zn, respectivamente.

#### 4.8 Extratores de micronutrientes

Segundo Lake et al. (1984), a natureza não específica dos métodos de extração química é compensada por sua simplicidade e rapidez operacional o que faz com que sejam os mais adequados para avaliação da disponibilidade de metais sob condições de campo.

Nesse sentido, os extratores químicos que mais se destacam na avaliação da disponibilidade em áreas que receberam lodo de esgoto são as soluções ácidas, tais como HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Mehlich-1 e Mehlich-3 e o ligante orgânico ou complexante DTPA (ANJOS, 1999). Mesmo que o presente estudo

não tenha utilizado todos os extratores citados, a informação é relevante, pois permite situar o trabalho num contexto mais amplo.

Os extratores ácidos extraem os metais, principalmente, pela dissolução dos minerais de argila, sendo a quantidade dependente da concentração do ácido, do tempo de extração e da relação solo/solução.

A solução de Mehlich-1 é uma das mais utilizadas na extração das formas disponíveis de metais para as plantas, conforme Abreu et. al (2002), o que lhe dá a preferência de uso, embora, segundo o autor, não exista razão técnica que a recomende enfaticamente.

O extrator Mehlich-1 ( $\text{HCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi desenvolvido para a extração de P, sendo seu uso estendido para cátions trocáveis de solos ácidos. Geralmente, são utilizadas duas relações solo:solução, 1:4, método original (MEHLICH, 1953), e 1:10, comumente empregada no Brasil (GALRÃO & SOUZA, 1985).

O mesmo extrator também é apontado por Raij et. al. (1987) como largamente utilizado em rotinas laboratoriais para fósforo e por oferecer extratos límpidos. Além disso, Silva et al. (2003) sugerem o aproveitamento do mesmo extrato utilizado na análise do fósforo e potássio para determinar os micronutrientes, praticidade pela qual nos levou a adotá-lo no presente trabalho.

#### **4.9 Teores de micronutrientes comuns no ambiente e em resíduos**

A seguir nos Quadros 4 a 8, expõe-se algumas informações úteis quanto à disponibilidade e teores de micronutrientes encontrados no ambiente e em resíduos, importante para a discussão dos resultados.

No que diz respeito aos lodos de tratamento biológico, a norma 40 CFR Part 503 (USEPA, 1993) estabelece regras para aplicação ao solo. Assim, a regulamentação 503 da USEPA classifica os lodos segundo dois critérios de concentração de metais pesados (RODELLA & ALCARDE, 2001), que se traduzem por duas categorias de permissividade conforme o quadro 7. Já para o Estado do Paraná algumas diretrizes são apontadas pelo quadro 8.



Quadro 6. Valores mínimos e máximos dos teores totais e solúveis de alguns elementos na camada superficial de solos.

Elemento	Litosfera <sup>1</sup>	Global <sup>2</sup>		São Paulo <sup>3</sup>	
		total	solúvel	total	solúvel
mg kg <sup>-1</sup>					
Arsênio	-	1 - 50	-	-	-
Chumbo	16	20 - 500	0,0 - 20	-	-
Cobalto	40	0,05 - 40	0,02 - 5	0,14 - 86	0,01 - 0,58
Cobre	70	2 - 100	1 - 8	2 - 340	0,08 - 0,80
Molibdênio	2,3	0,2 - 5	0,0 - 0,2	0,11 - 2,9	0,01 - 0,13
Níquel	100	5 - 500	1 - 10	< 10 - 126	0,10 - 1,40
Zinco	80	10 - 300	1 - 20	1 - 315	0,09 - 0,32 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Goldschmidt (1958); <sup>2</sup>Pinta (1975); <sup>3</sup>Valadares (1972); Bataglia et. al.,(1976); Furlani et al. (1977) e Rovers et al. (1983).

Quadro 7. Parâmetros do USEPA para uso de lodo de tratamento biológico, referentes a 6 elementos poluentes.

Elemento	Concentração máxima possível		Dose máxima de aplicação	Dose cumulativa máxima
	Categorias 1 e 2	Categorias 3 e 4	Categoria 3	Categoria 4
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
	mg kg <sup>-1</sup> (base seca)		kg ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>	kg ha <sup>-1</sup>
Cádmio	39	85	1,9	39
Cromo	1200	3000	150	3000
Cobre	1500	4300	75	1500
Chumbo	300	840	14,5	300
Níquel	420	420	21,3	420
Zinco	2800	7500	140	2800

Fonte: USEPA (1993).

Quadro 8. Limites máximos de concentração de metais em lodos e solos, adotados no Estado do Paraná, adaptados da legislação espanhola.

Elemento	Limites no solo		Limites nos lodos	
	mg kg <sup>-1</sup>			
	pH < 7	pH > 7	pH < 7	pH > 7
Cádmio	1	3	20	40
Chumbo	50	300	750	1200
Cobre	50	210	1000	1750
Cromo	100	150	1000	1500
Níquel	30	112	300	400
Zinco	150	450	2500	4000

Fonte: Sanepar (1999).

#### 4.10 Teores de metais na planta

As faixas de suficiência foliares no florescimento para a cultura do milho propostas por Büll (1993), em  $\text{mg kg}^{-1}$ , se seguem: Cu 6 – 20; Fe 50 – 250; Mn 42 – 250; Zn 15 – 50. Os teores foliares fitotóxicos propostos por Webber et al. (1984) são ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): 100—150 para o Mn; 3 a 20 para o Cu; 500 a 1500 para o Zn, e, conforme Kabata Pendias & Pendias (2001), 56 para o Pb.

Em relação aos teores máximos permitidos para grãos (massa seca) de cereais, a Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação – ABIA (ABIA, 1985) estabelece para o Cu, Pb e Zn valores de 30, 8 e 50  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Kabata Pendias & Pendias (2001) estabeleceram, como faixa crítica de Mn em grãos produzidos em locais contaminados com esse metal, teores entre 15 e 80  $\text{mg kg}^{-1}$ .

## **5 MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1 Solo**

O solo do presente estudo apresenta saturação por bases baixa ( $V < 50\%$ ) na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B (inclusive BA). Por este motivo, foi classificado como Latossolo Vermelho distrófico (LVd) (EMBRAPA, 2006). O solo foi amostrado na Fazenda Iguatemi no Município de Maringá, na camada de 0-20 cm em área sob pastagem degradada. O solo foi trazido em sacos de estopa, secos a sombra e peneirados em malha 2 mm.

O experimento foi conduzido em casa de vegetação e as análises no Laboratório de Caracterização e Reciclagem de Resíduos (LCRR) do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá (UEM). As análises difratométricas dos resíduos foram conduzidas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP).

### **5.2 Coleta, preparo e caracterização dos resíduos**

Os lodos foram produzidos em três estabelecimentos industriais da cidade de Maringá: Lavanderias Nova Maringá (LAV1) e Scalon (LAV3) (processo de tratamento industrial físico-químico), Lavanderia CLI (LAV2) (processo de tratamento industrial biológico) sendo coletados de seus respectivos leitos de secagem, na quantidade de 50 kg. No laboratório foram secos em estufa a 65 °C até peso constante, homogeneizados e peneirados em malha plástica de 2mm.

Após secos, por sua dureza e presença de fibras de algodão, os resíduos necessitaram ser macerados com um malhete de madeira para que se produzisse material particulado de tamanho suficiente para o peneiramento.

Os materiais peneirados de coloração azulada como o da LAV1 e Pérola apresentaram forte atração eletrostática entre suas partículas, o que pôde ser observado no ato do peneiramento, sendo as cargas elétricas decorrentes da fricção com o plástico da peneira.

A caracterização química dos resíduos, de maneira rotineira para solos, objetivou a determinação do pH  $\text{CaCl}_2$  e pH SMP pelo método potenciométrico, sendo o  $\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}$ , a partir do valor do pH SMP. Os elementos Ca, Mg e Al foram extraídos por KCl 1 N (1:10) sendo que os cátions divalentes lidos por EAA e o trivalente por titulação com NaOH. O P, o K, os micronutrientes e os metais pesados foram extraídos por Mehlich-1 ( $\text{HCl}$  0,05N +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,025N) sendo os dois primeiros determinados por colorimetria e fotometria de chama, respectivamente, e os dois últimos por EAA. Os teores totais de micronutrientes e metais foram obtidos por digestão nitroperclórica. (PAVAN et al., 1992).

Para a determinação dos nutrientes e micronutrientes totais dos resíduos, houve prévia calcinação das amostras em mufla a 550 °C durante 4 horas (EMBRAPA, 1997). Realizou-se digestão via úmida nitroperclórica com 0,4 g de material seco moído pesado diretamente em tubos Taylor, cada qual recebendo 7 mL de ácido nítrico comercial mais ácido perclórico na proporção 6:1, sob temperatura ambiente.

Os tubos foram aquecidos em bloco digestor (80 - 100°C) por aproximadamente 3 horas e 30 minutos, para evaporar o ácido nítrico; a temperatura foi gradativamente aumentada até atingir 350 °C, procedendo-se a digestão até a dissipação de vapores emanados do tubo. Posteriormente, foram adicionados 50 mL de água deionizada, não havendo necessidade de filtração; adaptação de Zasoski & Bureau (1977).

Os teores disponíveis dos elementos nos lodos foram determinados através de extração com solução de Mehlich 1 ( $\text{HCl}$  0,05 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 M) na relação 1:10 com 5  $\text{cm}^{-3}$  de amostra e 50 mL de extrator. A leitura foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) conforme EMBRAPA (1999).

Tanto nas análises de micronutrientes totais como disponíveis, determinou-se os micronutrientes Cu, Fe, Zn, Mn e Ni, os metais pesados Pb, Cr, Co e Cd, bem como o elemento Ti.

As concentrações totais dos micronutrientes foram determinadas pela leitura dos extratos resultantes em espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) sendo os elementos químicos Ca e Mg em chama de ar-acetileno, em solução diluída de cloreto de estrôncio (CHRISTIAN, 1978); o Al em chama de

óxido nitroso-acetileno; e o K por espectroscopia de emissão em fotômetro de chama.

### **5.3 Difratometria de raios-X**

As amostras dos lodos foram pré-preparadas antes de serem submetidas à difração por raios-X em dois processos: (1) calcinação em mufla a 550 °C durante 4 horas; (2) digestão úmida em hipoclorito de sódio 12,5% mais peróxido de hidrogênio, em banho-maria, a 95 graus durante 6 horas (MOORE & REINOLDS, 1997).

Após estes tratamentos, todas as amostras foram lavadas com água deionizada, secas em estufa a 105 °C até peso constante e trituradas em almofariz de porcelana. A análise difratométrica dos resíduos por raios-X (DRX) foi efetuada pelo método do pó (WHITTING & ALLARDICE, 1986), num equipamento Shimadzu D6000 regulado no modo passo à uma taxa de amostragem de 0,02° e pulsos de 0,60 segundos com radiação  $\text{CuK}_{\alpha}$  e filtro de Ni.

O plano de plotagem dos dados foi o  $\theta 2\theta$  entre 10 e 70°. A configuração da máquina foi estabelecida em 40 kV e 30 mA para todas as análises. A identificação das amostras foi efetuada a partir dos difratogramas, segundo a posição e intensidade dos planos de difração (BRINDLEY & BROWN, 1980; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

### **5.4 Ensaio de competição**

Um ensaio de competição foi conduzido sob cultivo protegido na Universidade Estadual de Maringá (UEM) com o objetivo de verificar o desenvolvimento do milho em 16 diferentes resíduos de 14 diferentes lavanderias do Estado do Paraná. Tal ensaio de competição consistiu em 16 tratamentos com 5 repetições, sendo 14 resíduos de lavanderias industriais e o controle em areia e húmus de minhoca. O milho foi cultivado com resíduos puros, e na proporção 1:1:1 v/v com areia e húmus de minhoca em copos plásticos de polietileno descartável de 200 mL. Em cada copo, foram conduzidas três plantas de milho em 150 cm<sup>3</sup> dos diferentes substratos até 30

dias após a emergência. Avaliou-se massa seca da parte aérea e da raiz. Deste ensaio, selecionou-se, baseado na produção de massa seca de raiz, 3 resíduos para a etapa seguinte que foi o plantio em vasos.

### **5.5 Cultivo do milho no solo com aplicação dos resíduos**

No ensaio de competição e no plantio em vasos de 20 kg, utilizou-se a variedade de milho melhorada BR 106, em primeira geração à campo (EMBRAPA, 2004) pela razão de que outras variedades recomendadas para maiores níveis tecnológicos talvez não produzissem nas condições experimentais. Os resíduos utilizados para o plantio tiveram seu fator “f” determinado a fim de que pudessem ser referidos à terra fina seca em estufa (TFSE), obtida com amostras dos materiais mantidas em estufa a 105 °C durante 48 horas (VETTORI, 1969).

A partir do ensaio de competição anterior selecionou-se três lodos representativos referentes à alta, média e baixa produção de massa seca de raiz de milho; bem como aos seus processos de tratamento – biológico/físico químico e físico-químico. Levou-se em conta a produção de massa seca de raiz, visto que os lodos são naturalmente deficientes em P, nutriente essencial para a formação das raízes.

O plantio controle utilizado recebeu apenas adubação mineral e calcário durante a condução da cultura. A necessidade de calcário foi calculada para atingir a soma de bases de 50%, ou 33,7 g vaso-1 (Bartz et al., 1995) mais detalhadamente descrita adiante. Tanto nos vasos do solo testemunha, quando nos vasos que receberam os tratamentos, houve incubação durante o mês anterior ao plantio, na qual os vasos foram mantidos à capacidade de campo, para evitar a lixiviação de nutrientes. Os mesmos vasos foram também cobertos com lona plástica, para facilitar a reação do calcário e estabilização do lodo. Para tal procedimento, utilizou-se 8 litros de água destilada para cada parcela.

O milho cresceu em cultivo protegido durante 120 dias. As plantas cresceram em vasos plásticos tarados e preenchidos até a massa de 20 kg com um Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de textura média com 32% de argila (EMBRAPA, 2006) previamente peneirado e homogeneizado. Num

delineamento experimental inteiramente casualizado, foi elaborado um fatorial 3x5x5. Os tratamentos consistiram da aplicação de três tipos de lodo industrial, 5 doses (33,3; 66,7; 133,3; 200,1 e 266,6 g vaso<sup>-1</sup>), correspondentes à 5, 10, 20, 30 e 40 toneladas ha<sup>-1</sup> em base seca e 5 repetições, perfazendo 75 parcelas. Tais doses correspondem a 0; 1,7; 3,3; 6,7; 10 e 13,3 % do volume do vaso.

O plantio controle utilizado recebeu calcário antes do período de incubação e adubação mineral durante a condução da cultura. A necessidade de calcário foi calculada para atingir a soma de bases de 50%, ou 33,7 g vaso<sup>-1</sup> (BARTZ et al., 1995) mais detalhadamente descrita adiante.

Para calcular a necessidade de calcário, utilizou-se o método da saturação de bases com as fórmulas  $NC = [(((SB1/T) \times 100) - ((SB2/T) \times 100)) / T] / 100$ ;  $V\% = (SB/T) \times 100$ ; a capacidade de troca de cátions a pH 7,0  $CTC = K + Mg + (H + Al)$  (IAPAR, 1992).;  $SB = K + Ca + Mg$ . Os valores segundo a análise do solo escolhido como substrato foram  $CTC = 7,59$ ;  $S = 0,46$ ;  $SB1$  calculada em 6,06;  $SB2$  a atingir para o solo arenoso = 50%.  $S = Ca + Mg + Al$ ;  $T = S + (H + Al)$ ; o PRNT do calcário utilizado foi 98,8%.  $NC \text{ t.ha}^{-1} = ((V2 - V1) \times Txf) / 100 = 50 - 6,06 \times 7,59 \times 1,012$  (Obs.  $1,012 = 98,8 / 100$ );  $NC = 3,37 \text{ ton ha}^{-1}$  para  $2\ 000\ 000 \text{ dm}^{-3}$ ; para  $20 \text{ dm}^{-3}$ : 33,7 gramas por vaso de 20 litros.

Na condução da cultura, cada vaso recebeu seis sementes, que após a germinação foram desbastadas para duas plantas 10 dias após a emergência (DAE). Uma planta foi colhida aos 45 DAE para análises da massa seca e a segunda planta conduzida até o final do ciclo. A adubação foi realizada em todos os vasos conforme EMBRAPA (2004) sendo o equivalente a 120 kg ha<sup>-1</sup> de N; 95 de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 90 de K<sub>2</sub>O.

A aplicação de N na forma de uréia foi parcelada sendo 1/3 no plantio e os dois terços restantes aos 30, 45, 60 dias. O potássio foi aplicado na forma de KCl 1/2 dose no plantio e 1/2 dose em cobertura aos 30 dias. O fósforo foi aplicado por ocasião do plantio na dose total, na forma de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, já previamente descontada a quantidade de N aplicada na forma de uréia.

Ao final do ciclo (120 dias), foi avaliada a massa seca total da parte aérea - caule mais folhas, (MSR) e massa seca de grãos (MSG).

O solo dos vasos foi caracterizado quimicamente antes do plantio e após a colheita das plantas. Os resultados das análises químicas do solo

utilizado no experimento (realizado antes do plantio) indicaram valores de pH (CaCl<sub>2</sub>) = 4,1; pH (H<sub>2</sub>O) = 4,8; Al=2,1. H+Al<sup>+</sup>=7,13; Ca = 0,22 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Mg = 0,17 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; K = 0,07 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; SB=0,46 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; CTC= 7,59 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. P = 3,6 mg dm<sup>-3</sup>; C = 11,89 g dm<sup>-3</sup>; S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=7,74 mg dm<sup>-3</sup>. Teores de Fe, Cu, Zn e Mn = 151,74; 0,60; 1,83 e 4,43 mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente. A análise granulométrica acusou 65, 3 e 32% de areia, silte e argila, respectivamente.

Na época de pendoamento, quando 50% das plantas apresentavam inflorescências, foram coletadas amostras de folhas para avaliação do estado nutricional do milho. Para o cálculo de massa seca, as plantas foram colhidas e secas integralmente em estufa de circulação de ar à 65 °C por 72 horas.

Para a análise estatística, utilizou-se o software SISVAR 5.0 (FERREIRA, 2001) e SAS (SAS, 1999). No SISVAR, efetuou-se a análise de variância e o teste Scott-Knott (1974), para comparação múltipla de médias por tratar-se de uma rotina que separa as médias sem ambiguidade de resultados. No programa estatístico SAS, efetuou-se testes de correlação entre os parâmetros avaliados.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Teores disponíveis dos elementos nos resíduos de lavanderias

O Quadro 9 apresenta as análises químicas de macronutrientes dos resíduos utilizados como condicionadores de solos para o plantio do milho, bem como os atributos químicos CTC e V%. O Quadro 10 apresenta, entre outros valores, os de CE que serão discutidos a seguir.

A caracterização química dos resíduos mostrou que os valores de pH tiveram pouca variação entre eles. Desta forma, observa-se, para o pH  $\text{CaCl}_2$ , pequena variação, valores situando-se ao redor de 6, exceto para a LAV2 que atinge o valor de 6,5. São resíduos, portanto, com tendência a serem alcalinos. Para o pH em água, também não se observa grande variação de valores, sendo que o maior valor corresponde à LAV2 com 6,8, de modo que o comportamento em água desses resíduos se aproxima de um comportamento neutro quando em solução aquosa. Rosa (2004) relatou valores de pH para lodo têxtil fresco da ordem de 8,2, maiores que os do presente estudo, o que afeta toda a dinâmica de disponibilidade de nutrientes, quando a aplicação do resíduo ao solo eleva o pH para acima de 7,0.

Quanto ao parâmetro que representa a acidez trocável, ( $\text{Al}^{+3}$ ), as LAV1 e 3 possuem valores de 0,4 e 0,5  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , respectivamente. Já a LAV2 possui 1,2  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , valor associado ao tratamento físico-químico com sulfato de alumínio. Em relação à acidez potencial, as LAV 1 e 3 possuem os maiores valores, 4,2 e 3,2  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , respectivamente, enquanto que a LAV2 apresenta 2,7  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ .

As LAV 2 e 3 possuem teores de Ca em torno de 11  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , enquanto que a LAV1 possui o dobro da concentração que é 21,83  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ . Da mesma forma para os teores de Ca+Mg, as LAV 2 e 3 possuem teores de cálcio em torno de 15  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , enquanto que a LAV1 possui 25, 74  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ . Para os teores de K, encontraram-se valores que variaram entre 0,73  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  e 2,5  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , sendo a LAV 2 apresentando o maior valor.

Para as concentrações de sódio houve grandes diferenças entre os parâmetros das três lavanderias estudadas. Como pequenas variações na concentração de sódio influem de forma significativa no crescimento e produtividade das plantas, dá-se especial atenção a este item. A LAV 2 apresentou o menor teor de Na ( $2,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ), seguida da LAV 3 ( $6,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e da LAV1 ( $14,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ). Esta última concentração é tóxica para a cultura do milho (AYERS & WESTCOT, 1999). O teor de Na da LAV1 exibe um aumento de 544% em relação ao menor teor de sódio.

Os valores da soma de bases para o três estabelecimentos amostrados não diferiram muito para as LAV 2 e 3, situando-se em torno de  $20 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , mas para a LAV1 este valor é bem maior ( $41,12 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) devido em parte ao teor de Na, considerado no cálculo por ser expressivo. O mesmo ocorre com a CTC que, para as LAV 2 e 3, está em torno de  $23 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  e, para a LAV1, em  $45,33 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ .

Os três resíduos apresentam diferenças bastante pronunciadas no teor de P. Enquanto que a LAV1 apresenta quase  $70 \text{ mg dm}^{-3}$ , as outras duas (LAV 2 e 3) possuem teores muito maiores, sendo  $535,0 \text{ mg dm}^{-3}$  e  $763,2 \text{ mg dm}^{-3}$ , respectivamente. De maneira semelhante, mas com menor variação, a LAV1 apresentou 40,34 % de matéria orgânica total e as outras duas 70,8 e 76,9%, respectivamente, para as LAV 2 e 3. O valor de CE para os três resíduos amostrados situou-se em torno de  $4,5 \text{ mS dm}^{-1}$  para as LAV 1 e 3 e  $9,16 \text{ mS dm}^{-1}$  para a LAV2.

Quadro 9. Valores médios (4 repetições) de alguns atributos químicos dos resíduos amostrados

Origem	pH	$\text{Al}^{+3}$	$\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$						
LAV 1	6,0	0,4	4,20	21,83	25,74	3,91	0,73	14,66
LAV 2	6,8	1,2	2,7	10,0	14,5	4,5	2,5	2,7
LAV 3	6,2	0,5	3,2	12,8	15,2	2,4	0,7	6,8

Origem	SB	CTC	V	P	MO
	$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$	$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$	%	$\text{mg dm}^{-3}$	%
LAV 1	41,12	45,33	86	69,15	40,34
LAV 2	19,7	22,4	86	763,2	70,8
LAV 3	22,7	25,9	84	535,0	76,9

O Quadro 10 nos apresenta também os valores de micronutrientes e contaminantes disponíveis dos resíduos utilizados no plantio do milho. Em relação aos valores de micronutrientes, mesmo os considerados baixos foram mencionados por se tratar de um trabalho da caracterização de resíduos de lavanderias industriais, que poderá ser utilizado como referência para outros pesquisadores. Visto que o assunto em tela é pouco estudado, em relação à outros tipos de resíduos industriais mais comuns, como o lodo de estação de tratamento de efluentes urbanos, bem mais difundido.

De uma forma geral, para todos os elementos, com exceção do Fe, nota-se que a LAV2 contribui com maiores concentrações de resíduos que as outras duas, com valores de Cu de 15,93 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto os outros dois estabelecimentos apresentam concentrações menores que 1 mg kg<sup>-1</sup>. Para o Zn, enquanto as LAV 1 e 3 apresentam, respectivamente 56,55 e 37, 52 mg kg<sup>-1</sup>, a LAV2 exibe teores de 177,40 mg kg<sup>-1</sup>; em se tratando de teores extraíveis, é uma grande diferença. Para os teores de Fe, a LAV 1 apresenta o maior valor, 422,43 mg kg<sup>-1</sup>, seguida das LAV 2 e 3 com 293,88 e 88,41 mg kg<sup>-1</sup> de Fe, respectivamente. Para o Mn, a LAV 2 exibe um valor extraível para solos altíssimo, de 4349,09 mg kg<sup>-1</sup> (a ser observado posteriormente pelo aumento do teor foliar de Zn na planta), enquanto os valores de 181,25 e 445,21 mg kg<sup>-1</sup> de Mn referem-se às lavanderias LAV1 e LAV2, respectivamente.

Para todos os micronutrientes analisados, com exceção do Ni, observaram-se teores nos resíduos menores que 1 mg kg<sup>-1</sup>. Não foi detectado nem Ti nem Cd nos lodos e pouca quantidade de Cr. Para o Pb, encontrou-se valores de 0,63; 0,64 e 0,90 mg kg<sup>-1</sup> para os estabelecimentos LAV1, LAV2 e LAV3, respectivamente. Da mesma forma para os valores de Cr - 0,51; 0,00 e 0,07 mg kg<sup>-1</sup>; Co - 0,71; 0,99 e 0,68 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente para as LAV1, LAV2 e LAV3. Apenas o Ni que, para a LAV2, apresentou valor de 15,83 mg kg<sup>-1</sup>, seguido das LAV1 e 2 com 2,58 e 2,31 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 6.2 Teores totais dos elementos nos resíduos de lavanderias

Pode-se observar no Quadro 11 os valores de macronutrientes, micronutrientes e contaminantes totais dos resíduos utilizados no plantio do milho.

Para o elemento Cu, a LAV1 contribui com a maior concentração de 153,50 mg kg<sup>-1</sup> seguida das outras duas, com valores de 103,14 e 71,94 mg kg<sup>-1</sup>, para as LAV 2 e 3, respectivamente. Já para o Zn, a LAV2 contribui com o maior valor de 378,45 mg kg<sup>-1</sup> seguida das outras duas, com valores de 269,64 e 128,06 mg kg<sup>-1</sup>, para as LAV 1 e 3, respectivamente. Para o Fe as LAV1 e 2 atingem patamares da ordem de 30.10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que a LAV3 apresenta 10.973,66 mg kg<sup>-1</sup> de Fe. Para o Mn, assim como se notou nos teores extraíveis, LAV 2 exibe o maior valor total, de 5222,73 mg kg<sup>-1</sup> enquanto os valores de 482,25 e 550,17,21 mg kg<sup>-1</sup> de Mn referem-se às lavanderias LAV1 e LAV2, respectivamente.

Quadro 10. Teores médios (4 repetições) da concentração de micronutrientes e contaminantes solúveis e condutividade elétrica dos resíduos.

Origem	CE	CE*	Cu	Zn	Fe	Mn
	mS dm <sup>-1</sup>					
LAV 1	4,39	4,51	0,26	56,55	422,43	181,25
LAV 2	9,16	9,54	15,93	177,40	293,88	4349,09
LAV 3	4,86	5,15	0,33	37,52	88,41	445,21

Origem	Pb	Cr	Ti	Ni	Co	Cd
	mg kg <sup>-1</sup>					
LAV 1	0,63	0,51	0,00	2,58	0,71	0,00
LAV 2	0,64	0,00	0,00	15,83	0,99	0,00
LAV 3	0,90	0,07	0,00	2,31	0,68	0,00

Note-se que, neste caso, o valor solúvel da LAV3 (445,21 mg kg<sup>-1</sup>) está muito próximo do valor total, o que indica a possibilidade de todo o Mn encontrado nesse resíduo tornar-se totalmente disponível, à medida que o mesmo se decompõe na interação com o solo.

Çelebi & Kendir (2002) encontraram teores médios totais para resíduos têxteis de 172, 740, 55200 e 190 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, Zn, Fe e Mn respectivamente,

valores inferiores aos encontrados no presente trabalho, exceto para o Mn, que atingiu valores entre  $480 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $5 \cdot 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Os teores totais de Fe, Zn e Mn do lodo têxtil encontrados no presente estudo mostraram-se muito menores em relação aos observados por Rosa (2004). Apenas os valores de Cu do presente trabalho (entre  $70$  e  $154 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foram maiores do que os apresentados pelo autor, que encontrou  $40,14$ ;  $3942,87$ ;  $937,70$  e  $30,64 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu, Fe, Zn e Mn, respectivamente.

Da mesma forma observada para os teores extraíveis, com exceção do Pb e Ti, observou-se valores totais da LAV2 menores que os dos outros dois estabelecimentos. Para o Pb, encontrou-se valores de  $45,37$ ;  $31,63$  e  $28,90 \text{ mg kg}^{-1}$  para os estabelecimentos LAV1, LAV2 e LAV3, respectivamente. Para os valores de Cr –  $84,37$ ;  $422,20$  e  $159,14 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Ni –  $79,04$ ;  $383,07$  e  $110,32 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Co –  $25,58$ ;  $26,78$  e  $40,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Cd –  $1,38$ ;  $3,85$  e  $2,36 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente para as LAV1, LAV2 e LAV3. O Ti merece atenção especial, visto que, para a LAV1, se encontrou  $24094,21 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $7890,21 \text{ mg kg}^{-1}$  para a LAV2 e  $3598,10 \text{ mg kg}^{-1}$  para a LAV3. A despeito disto, não se encontrou teores extraíveis de Ti em nenhum dos 3 resíduos avaliados.

Çelebi & Kendir (2002) encontraram teores médios totais, para resíduos têxteis de  $45$ ,  $175$ ,  $111$ ,  $25$  e  $14 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb, Cr, Ni, Co e Cd, respectivamente. Valores semelhantes aos encontrados no presente trabalho, exceto para o Ni e Cr, que atingiram valores muito maiores.

Os teores totais do lodo têxtil encontrados no presente estudo mostraram-se muito maiores em relação aos observados por Rosa (2004). Apenas os valores de Pb do presente trabalho (entre  $30$  e  $46 \text{ mg kg}^{-1}$ ) se aproximaram dos apresentados pelo autor, que encontrou  $20,96$ ;  $6,01$  e  $7,56 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb, Cr e Ni, respectivamente.

Os teores de Ca total tiveram grande variação para a maioria dos parâmetros, principalmente para o Ca, Mg e Al. Os teores totais de Ca para os três estabelecimentos foram da ordem de  $33$ ,  $48$  e  $70 \cdot 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$  para a LAV1, LAV2 e LAV3, respectivamente, não tendo relação com os teores extraíveis, cada qual na sua devida escala de comparação.

Para o Mg, observou-se  $53$ ,  $17$  e  $18 \cdot 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$  para a LAV1, LAV2 e LAV3, respectivamente. Em relação ao Al, observou-se  $69$ ,  $33$  e  $32 \cdot 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$  para a LAV1, LAV2 e LAV3, respectivamente. Os teores totais de K para os

estabelecimentos LAV2 e LAV3 foram semelhantes, variando entre 53 e 55.000 mg kg<sup>-1</sup>; já para a LAV1 o teor total de K foi da ordem de 29 .10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup>; valores estes inferiores aos encontrados por Rosa (2004) para resíduos têxteis (160,93 mg kg<sup>-1</sup> de K).

Os teores de P, para os estabelecimentos LAV 2 e 3, tiveram teores próximos a 2,2 .10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que o resíduo do estabelecimento LAV1 apresentou valor de 1713,50 mg kg<sup>-1</sup>. No caso do S, os três estabelecimentos apresentaram valores totais de 0,39; 0,81 e 0,13 mg kg<sup>-1</sup>, para as LAV1, LAV2 e LAV3, respectivamente. Os teores de P, K, Ca e Mg encontrados são superiores aos reportados por Messias et al. (2006), que avaliaram apenas a percolação de Na em colunas de solo com doses crescentes de lodo têxtil (0, 40, 80 e 120 Mg ha<sup>-1</sup>) e caracterizaram o resíduo com os seguintes valores totais 0,17; 0,95; 0,60; 0,32 e 0,11 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente

Os teores totais de Pb dos resíduos amostrados estão acima dos teores médios reportados por Goldschmidt, (1958) como ocorrentes na litosfera terrestre, mas dentro do intervalo proposto por Pinta (1975), para a camada superficial de solos. Já os teores totais de Co estão dentro do limite proposto por estes dois autores (<40 mg kg<sup>-1</sup>).

Em relação aos teores totais de Cu e Ni, apenas a LAV 1 excede o máximo proposto por Pinta (1975) para o Cu, sendo que o teor da LAV 2 para o mesmo elemento excede o teto estabelecido pelo mesmo autor (100 mg kg<sup>-1</sup> de Cu) em 3,14 mg kg<sup>-1</sup>. Em relação ao Zn total, apenas o resíduo da LAV 2 ultrapassa o limite estabelecido por Pinta (1975), que é de 300 mg kg<sup>-1</sup> para a camada superficial de solos (Quadro 6).

Dados de Alloway (1990) reportando valores comuns de solos agrícolas, indicam que os teores dos resíduos analisados assemelham-se aos de solos agrícolas, para os elementos Cu, Zn (exceto os resíduos das LAV1 e 2 que excedem o patamar de 250 mg kg<sup>-1</sup>, ambos com valores acima de 269 mg kg<sup>-1</sup>), Mn, Pb, Cr, Ni, Co e Cd, (exceto o teor do resíduo das LAV 2 que excede o patamar de 2,4 mg kg<sup>-1</sup> com o valor de 3,85 mg kg<sup>-1</sup>). Estes valores de Zn e Cd, certamente se referem à atividade biológica do lodo da LAV2, obtido a partir do processo de tratamento biológico, que disponibiliza tais nutrientes em maior quantidade.

Os teores de Cu dos resíduos de lavanderias (71, 94 a 153,50 mg kg<sup>-1</sup>) estão dentro da faixa de variação típica para lodos de esgotos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001), de 50 a 8 .10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup> (Quadro 4). Da mesma forma, os teores de Zn dos resíduos (128,06 a 378,45 mg kg<sup>-1</sup>) estão dentro da faixa considerada típica, que é de 91 a 49 .10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup>.

Para o elemento Mn, apenas o lodo da LAV2, cujo tratamento é biológico (5222,73 mg kg<sup>-1</sup>), encontra-se acima da faixa considerada típica, que é de 60 à 3,9 .10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup>.

Os teores de Pb cujo máximo foi de 45,37 mg kg<sup>-1</sup> estão dentro da faixa considerada típica, de 29 a 3600 mg kg<sup>-1</sup>. O mesmo ocorre para os valores de Cr (84,37 a 422,20 mg kg<sup>-1</sup>), dentro da faixa reportada como típica de 8 à 40,6 .10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup>.

Da mesma forma, os teores de Ni, Co e Cd encontrados nos resíduos (79,04 a 383,07 mg kg<sup>-1</sup>), (4,06 a 26,78 mg kg<sup>-1</sup>) e (1,38 a 3,85 mg kg<sup>-1</sup>), respectivamente em relação ao intervalo de 6 a 5,3 .10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup> para o Ni, 1 a 260 mg kg<sup>-1</sup> para o Co e de <1 a 3.41 .10<sup>3</sup> mg kg<sup>-1</sup> para o Ni (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Os teores totais de Cu, Zn, Pb, Cr, Ni e Cd dos lodos analisados estão muito abaixo da concentração máxima permitida, nas categorias 1 e 2 (mais restritivas), para uso agrícola de lodo proveniente de tratamento biológico (Quadro 7).

Os teores dos mesmos elementos encontram-se também abaixo dos limites máximos de concentração de metais estabelecidos pela Sanepar (1999), para o Estado do Paraná. Exceto o teor de Ni da LAV2 (383,07 mg kg<sup>-1</sup>) ultrapassa o teto estabelecido de 300 mg kg<sup>-1</sup>. Os valores estabelecidos pela Sanepar referem-se à pH do lodo < 7, faixa do pH encontrado para os resíduos analisados (5,9 a 6,5).

Quadro 11. Valores médios (2 repetições) totais dos micronutrientes, macronutrientes e contaminantes totais presentes nos resíduos avaliados.

Origem	Ca	Mg	Al	K	Na	P	S
mg kg <sup>-1</sup>							
LAV 1	3389,99 <sup>1</sup>	5352,40	69723,94	2908,66	16481,93	1713,50	0,39
LAV 2	4802,76	1733,95	33003,59	5564,47	15103,98	2286,59	0,81
LAV 3	7094,41	1897,85	32713,8	5354,81	14428,39	2195,81	0,13

Origem	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	Cr	Ti	Ni	Co	Cd
mg kg <sup>-1</sup>										
LAV 1	153,50	269,64	33858,31	482,25	45,37	84,37	24094,21	79,04	25,58	1,38
LAV 2	103,14	378,45	30950,55	5222,73	31,63	422,20	7890,21	383,07	26,78	3,85
LAV 3	71,94	128,06	10973,66	550,17	28,90	159,14	3598,10	110,32	4,06	2,36

### 6.3 Atributos químicos dos resíduos de lavanderias

Os resíduos apresentam semelhanças em relação aos seus atributos químicos. O pH das LAV 1 e 3 (processo físico-químico) possuem Al<sup>+3</sup> e H<sup>+Al<sup>+3</sup></sup> semelhantes, mas o resíduo da LAV2, de processo de tratamento biológico, possui valores menores. Os resíduos das LAV 2 e 3 possuem teor de Ca e Mg semelhantes, bem como SB e CTC. Para os três resíduos, o valor de V% é praticamente igual, variando de 84 à 86. No caso do teor de P, os resíduos das LAV 2 e 3 possuem valores entre 536 e 760 mg dm<sup>-3</sup>, enquanto que o resíduo da LAV1 possui um valor bem mais baixo (760 mg dm<sup>-3</sup>).

Quanto ao teor de MO (sólidos voláteis totais), as LAV 2 e 3 possuem teores em torno de 75%, enquanto que a LAV1 possui um teor diferenciado em torno de 40%, valores também encontrados por Çelebi & Kendir (2002) para lodo de lavanderias industriais (entre 58 e 60% de MO). Quanto ao valor de CE, os estabelecimentos representados pelas LAV 1 e 3 possuem valores semelhantes, bem como para Cu, Zn, Pb, Ni e Co. Os teores da LAV2 diferem bastante dos das outras duas principalmente nos valores de Mn, Cu e Ni.

Quanto aos teores totais de macro e micronutrientes, há semelhanças entre os teores Cu, Zn, Fe, Co e Ca para as LAV 1 e 2; Mn e P para as LAV 1 e 3; Pb, Mg e K para as LAV 2 e 3. Para o restante dos atributos não há semelhança entre os estabelecimentos industriais.

O resíduo da LAV 2 possui teores disponíveis destoantes de Mn e teores totais destoantes de Al, Ti e Ni ( $> 69 \cdot 10^3$ ;  $> 24 \cdot 10^3$  e  $383,07 \text{ mg dm}^{-3}$  se comparado à menos de 33 mil;  $8 \cdot 10^3$  e  $111 \text{ mg dm}^{-3}$  dos outros dois resíduos, respectivamente).

O lodo da LAV 1, em termos de macronutrientes disponíveis, apresenta os maiores teores Ca e CTC maior, mas, ao mesmo tempo, um teor de Na muito elevado ( $14,66 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ), bem como o menor teor de P ( $69,15 \text{ mg dm}^{-3}$ ) e menor teor de MO (40,34%). Os outros dois resíduos possuem teor de MO em torno de 70% e teor menor de Na, sendo que o resíduo da LAV 2 possui o menor teor de Na ( $2,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ). Os teores totais de sódio dos 3 resíduos amostrados variaram entre  $14$  e  $16 \cdot 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$ , pouca variação em relação ao teor disponível dos mesmos resíduos.

O resíduo da LAV 2, em relação aos micronutrientes disponíveis, apresenta os maiores valores de Zn, Fe e Cu, podendo vir a servir como fonte de nutrientes para as plantas ou o solo, mas também possui um teor muito elevado de Mn ( $4349,09 \text{ mg dm}^{-3}$ ) e um teor alto de Ni ( $15,83 \text{ mg dm}^{-3}$ ) em relação aos outros dois resíduos ( $< 2,6 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

De uma forma geral, o resíduo da LAV 1 (tratamento físico-químico) é o que apresenta os piores atributos químicos, principalmente devido à menor quantidade de MO e ao elevado teor de Na e baixo teor de P, quando comparado aos demais. O resíduo da LAV 2 (tratamento biológico), excetuando-se os valores altos de Mn e Ni, é o melhor, principalmente pelo menor teor de sódio e um bom teor de MO se comparado aos outros dois resíduos.

#### **6.4 Atributos químicos do solo após a aplicação de resíduos**

No Quadro 12 têm-se os teores de macronutrientes e micronutrientes extraídos do solo após a aplicação das doses crescentes dos resíduos das três lavanderias industriais amostradas. A testemunha compõe-se de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd).

A análise de variância demonstrou que o teor de Ca no solo foi significativo ( $p < 0,0001$ , para ambos) para tratamentos e doses. Os resíduos das LAV1 e 2 foram agrupados em uma categoria com os menores teores de

Ca no solo, enquanto o resíduo da LAV3 enquadrou-se, isoladamente, numa segunda categoria estatisticamente significativa, representando os maiores teores de Ca no solo. Em relação às doses, a testemunha e as doses 1,7 a 6,7 g kg<sup>-1</sup> foram agrupadas na categoria representativa dos menores teores; as duas maiores doses agrupadas na categoria estatisticamente representativa dos maiores teores. De forma que para os teores de Ca no solo, apenas as duas maiores doses mostraram-se representativas.

Os teores disponíveis de Ca variaram entre 1,57 e 2,28 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, sendo os menores teores relativos ao solo que recebeu doses crescentes do resíduo da LAV1, de 1,57 a 1,82 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. O solo referente aos tratamentos da LAV2 teve teores de 1,84 a 2,07 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e o solo referente aos tratamentos com resíduos da LAV3 teve teores de Ca entre 1,95 e 2,28 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. Observou-se um aumento da concentração de Ca no solo proporcional às doses aplicadas, embora não se tenha observado relação entre a quantidade extraível de Ca observada nos resíduos e a diferença de concentração entre os solos que receberam os diferentes tipos de resíduos.

A análise de variância demonstrou que o teor de Mg no solo foi significativo ( $p < 0,0001$ ) apenas para os tratamentos. Os resíduos das LAV2 e 3 foram agrupados em uma categoria com os maiores teores de Ca no solo, enquanto o resíduo da LAV1 enquadrou-se isoladamente, numa segunda categoria estatisticamente significativa, representando os menores teores de Ca no solo.

Os teores disponíveis de Mg variaram entre 1,49 e 1,71 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, sendo os menores teores relativos ao solo que recebeu doses crescentes do resíduo da LAV1, com um aumento de 1,49 a 1,62 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> apenas havendo um decréscimo da concentração do elemento na maior dose aplicada (1,55 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>). Os teores no solo referentes aos tratamentos LAV2 tiveram teores variando entre 1,64 e 1,71 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e os referentes aos tratamentos com resíduos da LAV3 tiveram teores de Ca entre 1,58 e 1,65 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. Observou-se um aumento da concentração de Ca no solo proporcional às doses aplicadas somente nos tratamentos envolvendo o resíduo da LAV 1 e outro comportamento com os outros dois resíduos.

A análise de variância demonstrou que o teor de K no solo foi significativo ( $p < 0,0001$ , para ambos) para as doses e os tratamentos. Os

resíduos das três lavanderias compuseram três grupos significativos, sendo a LAV1 com o menor teor, seguida da LAV2 e LAV3 com teores crescentes de K. Em relação às doses, a testemunha e a dose 1,7 g kg<sup>-1</sup> foram agrupadas na categoria representativa dos maiores teores; as doses 3,3 e 6,7 g kg<sup>-1</sup> compuseram uma segunda categoria representativa e as duas maiores doses de lodo foram agrupadas na categoria estatisticamente representativa dos menores teores. Neste caso, as maiores doses, responsáveis pela maior extração de nutrientes, também o são pelo menor teor de K no solo.

A análise de variância demonstrou que o teor de Na no solo foi significativo ( $p < 0,0001$ , para ambos) para as doses e os tratamentos. Os resíduos das três lavanderias compuseram três grupos significativos, sendo a LAV1 com o menor teor, seguida da LAV3 e LAV2 com teores crescentes de Na. Em relação às doses, a testemunha e as doses 1,7 e 3,3 g kg<sup>-1</sup> foram agrupadas na categoria representativa dos menores teores; a dose 6,7 g kg<sup>-1</sup> isolada numa segunda categoria representativa e as duas maiores (10 e 13,3 g kg<sup>-1</sup>) agrupadas na categoria estatisticamente representativa dos maiores teores.

Em relação aos teores disponíveis de Na, variaram entre 0,04 e 0,13 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, sendo os menores teores relativos ao solo que recebeu doses crescentes do resíduo da LAV1, com um ligeiro aumento de 0,04 a 0,06 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. O solo referente aos tratamentos da LAV2 teve teores variando entre 0,06 e 0,16 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> apresentando valores maiores que 0,13 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> nas últimas duas doses. O solo referente aos tratamentos com resíduos da LAV3 teve teores de Na entre 0,05 e 0,11 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. Observou-se uma tendência ao aumento da concentração de Na no solo proporcional às doses aplicadas.

Os teores de Na parecem ser crescentes no sentido dos tratamentos LAV1 – LAV 3. O solo que recebeu doses crescentes do resíduo da LAV1, apresentou teores de Na variando entre 0,13 a 0,25 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. O solo referente aos tratamentos da LAV2 teve teores variando entre 0,18 e 0,24 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. O solo referente aos tratamentos com resíduos da LAV3 teve teores de Na entre 0,19 e 0,26 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. Os teores disponíveis de K variaram de forma inconsistente em função do aumento das doses dos três resíduos utilizados; desta forma, não lhes é possível estabelecer um padrão.

A CTC efetiva ( $CTC_e$ ) teve uma variação entre 3,30 e 4,33  $cmol_c\ dm^{-3}$ , sendo que o maior valor foi observado no solo que recebeu a dose máxima do lodo da LAV3. Houve uma pequena tendência dos valores de  $CTC_e$  aumentarem com as doses de lodo e serem maiores na ordem LAV1-LAV2-LAV3. Entre todos os tratamentos, os maiores valores acima de 4  $cmol_c\ dm^{-3}$  apenas foram observados em três tratamentos, além do já citado, nas duas maiores doses dos lodos da LAV2, 4,05 e 4,07, respectivamente.

A análise de variância demonstrou que o teor de P no solo foi significativo ( $p < 0,0001$ ) somente para as doses. A testemunha e a dose 1,7  $g\ kg^{-1}$  foram agrupadas na categoria representativa dos menores teores; o restante das doses compuseram uma segunda categoria estatisticamente representativa dos maiores teores. Assim para o P, observou-se uma variação entre 18,96 e 39,40  $mg\ dm^{-3}$ , sendo que os maiores valores foram observados no solo que recebeu a dose máxima do lodo da LAV1. Parecer haver uma tendência clara com do aumento do teor de P com o aumento das doses de lodos para todos os tratamentos se o valor de 18,96 for desconsiderado da tendência.

A análise de variância demonstrou que o teor de S no solo foi significativo em relação às doses e tratamentos ( $p < 0,0001$  para ambos). As LAV 2 e 3 foram enquadradas na categoria representativa dos menores teores de S no solo e a LAV1 isolada representando os maiores teores. A testemunha e as doses 2 e 3 foram agrupadas na categoria representativa dos menores teores; a dose 4 isolada é uma categoria intermediária e as duas maiores doses compuseram uma terceira categoria estatisticamente representativa dos maiores teores.

O nutriente enxofre apresentou, para todos os tratamentos, uma tendência clara a crescer com o aumento das doses de lodo. Os teores variaram entre 116,25 e 385,48  $mg\ dm^{-3}$ , sendo o solo que recebeu doses crescentes do resíduo da LAV1 apresentou os maiores valores variando entre 150,03 e 385,48  $mg\ dm^{-3}$ . Os solos onde foi adicionado os resíduos da LAV2 tiveram teores de S entre 116,25 e 293,37  $mg\ dm^{-3}$ . Já no caso da LAV3, os teores de S no solo variaram entre 116,32 e 271,93  $mg\ dm^{-3}$ .

A análise de variância demonstrou que o teor de Cu no solo não foi significativo ( $p > 0,05$ ) em relação aos tratamentos ( $p=0,0796$ ), mas

significativo ( $p=0,0001$ ) em relação às doses, sendo que as duas maiores doses 10 e 13,3 g kg<sup>-1</sup> foram agrupadas na categoria representativa de maior teor e todos os outros tratamentos numa segunda categoria, de forma que para as quatro primeiras doses, incluindo a testemunha, as diferenças entre os teores de Cu no solo não foram significativas entre si.

Os teores de Cu variaram entre 0,82 e 1,45 mg kg<sup>-1</sup>, sendo que apenas dois tratamentos contribuíram com teores acima de 1,16 mg kg<sup>-1</sup>. A saber, as duas maiores doses de lodo da LAV1 com 1,20 e 1,45 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, e a maior dose da LAV3 com 1,16 mg kg<sup>-1</sup>. Valores considerados normais para solo; com exceção dos tratamentos com resíduos da LAV3, nos quais a concentração de Cu no solo parece manter-se constante com o aumento das doses dos lodos. Isso se deve ao fato de que o lodo tem baixa concentração de cobre. Os tratamentos com resíduo das outras duas empresas apresentaram uma tendência clara ao aumento da concentração do elemento no solo com o aumento das doses do resíduo. Este comportamento, principalmente nas doses maiores, mostrou-se estatisticamente significativo ( $p < 0,01$ ).

Em relação aos teores de Fe, houve uma variação entre 101,86 e 164,29 mg kg<sup>-1</sup> sem significância estatística ( $p > 0,01$ ) tanto para tratamentos ( $p = 0,0576$ ) como para doses ( $p = 0,0831$ ), de forma que não foi possível estabelecer um padrão de resposta em relação a este elemento. O resíduo da LAV1 foi responsável por valores entre 101,86 e 138,82 mg kg<sup>-1</sup>. Os solos onde foram adicionados os resíduos da LAV2 tiveram teores de Fe entre 114,91 e 141,44 mg kg<sup>-1</sup>. Já no caso da LAV3, os teores de Fe no solo variaram entre 111,42 e 164,29 mg kg<sup>-1</sup>, embora de forma decrescente com o aumento das doses de lodo, o qual, dentre os três analisados, possui a maior % de matéria orgânica.

A análise de variância demonstrou ser o teor de Zn no solo significativo ( $p < 0,0001$ ) apenas em relação às doses, sendo que a testemunha e as doses 1,7 e 3,3 g kg<sup>-1</sup> foram agrupadas na categoria dos menores teores e as três maiores doses (6,7; 10 e 13,3 g kg<sup>-1</sup>) numa segunda categoria, de forma que, para as duas primeiras doses, incluindo a testemunha, as diferenças entre os teores de Zn no solo não foram significativas. Para as três maiores doses, também não se observou diferença estatística. Os teores de Zn variaram entre

0,31 e 1,61 mg kg<sup>-1</sup> este valor correspondente à maior dose do lodo da LAV1. Apenas dois tratamentos contribuíram com teores acima de 1,15 mg kg<sup>-1</sup>. A saber, a maior dose de lodo da LAV1 com 1,61 mg kg<sup>-1</sup> e a maior dose de lodo da LAV2 com 1,41 mg kg<sup>-1</sup>.

A análise de variância demonstrou que o teor de Mn no solo foi significativo em relação aos tratamentos e às doses ( $p < 0,0001$  e  $p = 0,0003$ , respectivamente). As LAVs 1 e 3 representam a categoria responsável pelos menores teores no solo e a LAV2 a segunda categoria, com o maior teor. A testemunha e as doses de 1,7; 3,3 e 6,7 g kg<sup>-1</sup> foram agrupadas na categoria com os menores teores as duas maiores doses numa segunda categoria. Nesse caso também, assim como para o Zn, visualiza-se uma clara tendência do aumento do teor de Mn no solo com a aplicação de doses crescentes do resíduo, havendo diferença estatística somente para as duas maiores doses de lodo (10 e 13,3 g kg<sup>-1</sup>).

Os teores de Mn no solo variaram entre 3,05 e 26,65 mg kg<sup>-1</sup>. O resíduo da LAV1 foi responsável por valores entre 3,05 e 4,46 mg kg<sup>-1</sup>. Os solos onde foi adicionado os resíduos da LAV2 tiveram teores entre 6,09 e 26,65 mg kg<sup>-1</sup>, sendo os maiores teores a partir de 14,07 mg kg<sup>-1</sup> referentes as três maiores doses de resíduo. Já no caso da LAV3, os teores de Mn no solo variaram entre 3,67 e 6,10 mg kg<sup>-1</sup>, de forma crescente com o aumento das doses de lodo. Os tratamentos referentes as 3 lavanderias apresentaram clara tendência ao aumento do teor de Mn no solo, principalmente em relação à LAV2, cujo resíduo possui o maior teor de Mn disponível dos três analisados.

Este comportamento de aumento da concentração de Mn e Fe no solo com o aumento das doses de resíduos também foi observado por Pigozzo et al. (2006) trabalhando com lodo de esgoto aplicado sobre um Latossolo Vermelho Escuro distrófico.

A análise de variância demonstrou que o teor de Ni no solo foi significativo ( $p < 0,0001$ ) apenas em relação às doses. A testemunha e as doses 1,7 a 6,7 g kg<sup>-1</sup> foram agrupadas na categoria representativa dos menores teores as duas maiores doses numa segunda categoria, de forma que, para as três primeiras doses, incluindo a testemunha, as diferenças entre os teores de Ni no solo não foram significativas ( $p > 0,01$ ). Nesse caso, visualiza-se uma clara tendência do aumento do teor de Zn no solo com a

aplicação de doses crescentes do resíduo; apenas a terceira dose de resíduo apresenta um teor, embora não significativo, menor do que a testemunha.

Os teores no solo para o elemento Ni variaram entre 0,07 e 0,29 mg kg<sup>-1</sup>, sendo as duas maiores doses de resíduo da LAV1, a maior dose de resíduo da LAV2 e a maior dose de resíduo da LAV3 contribuindo com 0,28; 0,27; 0,29 e 0,17 mg kg<sup>-1</sup> de Ni, respectivamente. A maioria dos tratamentos (81% deles) apresentou teores abaixo de 0,17 mg kg<sup>-1</sup>.

A análise de variância demonstrou que o teor de Co no solo foi significativo ( $p < 0,01$ ) em relação aos tratamentos e às doses ( $p = 0,0069$  e  $< 0,0001$ , respectivamente). Os resíduos das LAV1 e 2 foram agrupados em uma categoria com os maiores valores, enquanto o resíduo da LAV3 enquadrou-se numa segunda categoria estatisticamente significativa. Em relação às doses, as doses 2 a 5 foram agrupadas na categoria representativa dos menores teores, seguida da testemunha e da maior dose, agrupadas na mesma categoria. Isto significa que a testemunha e a maior dose equivaleram-se estatisticamente, diferenciando-se de todas as demais doses.

Os teores de Co no solo variaram entre 0,00 e 0,17 mg kg<sup>-1</sup>, no solo que recebeu resíduo da LAV3, não foram detectados teores de Co e, no caso da LAV2, apenas detectou-se o elemento na maior dose de resíduo (0,17 mg kg<sup>-1</sup>). Nos tratamentos com resíduo da LAV1, os teores variaram entre 0,02 e 0,07 mg kg<sup>-1</sup> de Co, sem clara tendência ao aumento do teor do elemento com o aumento das doses.

A análise de variância demonstrou que o teor de Pb no solo foi significativo ( $p < 0,0001$ ) somente em relação aos tratamentos, em relação às doses o índice detectado foi  $p=0,2539$ . Os resíduos das LAV2 e 3 foram agrupados em uma categoria com os maiores valores, enquanto o resíduo da LAV1 enquadrou-se numa segunda categoria estatisticamente significativa ( $p < 0,01$ ). Isto significa que em relação às doses, certamente a planta extraiu Pb do solo fazendo com que os teores detectados não se mostrassem estatisticamente significativos ( $p > 0,01$ ).

Os teores de Pb no solo variaram entre 0,53 e 1,49 mg kg<sup>-1</sup>. O solo que recebeu resíduo da LAV1 apresentou valores entre 0,53 e 0,78 mg kg<sup>-1</sup>. No caso da LAV2, encontrou-se valores entre 0,72 e 1,49 mg kg<sup>-1</sup>, tratamentos estes responsáveis pelos maiores valores de Pb embora não estatisticamente

significativos dos demais. Nos tratamentos com resíduo da LAV3, os teores variaram entre 1,26 e 1,36 mg kg<sup>-1</sup> de Pb. Não foi observado teores de Al<sup>+3</sup> em nenhum dos solos do experimento e nem a presença de Cd, elemento não detectado durante a leitura por EAA, provavelmente pelo fato do pH alto ter complexado estes elementos. Comparando-se os teores trocáveis no solo do experimento com os valores restritivos para o Estado de São Paulo (CETESB, 2005), verifica-se que os teores de Cu, Zn, Co e Pb estão dentro dos valores de qualidade determinados pelo órgão que são respectivamente de 35, 60, 13 e 17 mg kg<sup>-1</sup>. Apenas os teores trocáveis de Ni (quando > 13 mg kg<sup>-1</sup>) para praticamente todas as doses da LAV1; a maior dose de resíduo da LAV2 e 3 se aproximam do valor de prevenção para solos agrícolas (30 mg kg<sup>-1</sup>) (CETESB, 2005). Para os valores de Fe e Zn não existe restrição para solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

Em relação aos processos de tratamento, além dos componentes normalmente utilizados no acabamento do brim, (tensoativos, clarificantes) os coagulantes adicionados nos processos de tratamento físico-químico adicionam aos lodos quantidades consideráveis de Cl, Fe e Al, diferenciando, grandemente os atributos químicos destes lodos produzidos daqueles obtidos por processos biológicos.

O tratamento biológico, por sua vez, aumenta a disponibilidade de micronutrientes no lodo, pois os mesmos já são incorporados e mineralizados pela massa de microorganismos, que ao morrer constituem reserva orgânica de microelementos prontamente disponível. A quantidade de matéria orgânica, de uma forma geral, dos lodos gerados pelos processos biológicos geralmente são maiores do que os oriundos de processos físico-químicos, o que aumenta a disponibilidade de alguns metais nesses lodos, de forma que o solo que recebeu os lodos provenientes de tratamento biológico tende a possuir uma fonte maior de nutrientes, fazendo com que a disponibilidade dos micronutrientes para a cultura do milho seja maior que na interação solo-resíduos advindos de tratamento físico-químico, processo no qual os nutrientes co-precipitam. O lodo proveniente da LAV 2 não apresenta fatores limitantes à dosagem, sendo o pH próximo à neutralidade (pH H<sub>2</sub>O = 6,8) teores de bases em torno de 14 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, sendo uma CTC = 22,4 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. Um teor de Na de 2,7 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, sendo o menor dos três resíduos analisados. Esse resíduo

também apresenta o maior teor de P dos três analisados,  $763 \text{ mg dm}^{-3}$  em relação a 535 e  $69 \text{ mg dm}^{-3}$  dos lodos das LAV3 e 1, respectivamente.

Além de possuir um teor de bases aceitável e o maior teor de P, esse resíduo da LAV2 dá melhor suporte ao crescimento radicular da planta, dada sua oferta de P, o que pode ter sido fator do melhor rendimento em termos de massa seca das plantas que o receberam. O único atributo negativo do lodo da LAV2 é seu alto teor de Mn disponível ( $4,3 \cdot 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), que se refletiu nos teores foliares, atingindo valores limitantes somente na maior dose aplicada. Isto porquê este lodo possui alta porcentagem de matéria orgânica, de outra forma a disponibilidade do Mn no solo poderia ser bem maior. Este lodo também possui o maior teor total de S dentre os resíduos analisados ( $0,81 \text{ mg kg}^{-1}$ ), que pode contribuir para um melhor rendimento da massa seca das plantas cultivadas com doses crescentes do mesmo.

Os maiores teores de MO, P e Mn, simultaneamente, deste lodo podem ser parcialmente explicados pelo fato do resíduo ser o único dos três analisados provenientes de tratamento biológico. Este tipo de tratamento caracteriza-se pela atividade biológica que acumula e transforma (mineraliza) maior quantidade de Mn. Há também um menor uso de produtos químicos oxidantes, em relação ao tratamento físico-químico. Isto leva à preservação da matéria orgânica, principal fonte de P e alguns micronutrientes como o Mn.

O lodo da LAV1 possui o menor teor de MO dos três analisados (40%), o maior teor de Na dentre os resíduos amostrados. ( $14,66 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e o maior teor total de Ti ( $24 \cdot 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) que deve interferir na cultura de alguma forma. O lodo da LAV3 possui um fator limitante à dosagem que é o teor de Na ( $6,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e teor de P menor que o da LAV2. Quanto aos teores extraíveis de Pb, os três resíduos equivaleram-se em termos de teores  $<1 \text{ mg dm}^{-3}$  e, em teores totais do elemento, os teores variaram entre 28 e  $46 \text{ mg dm}^{-3}$ , o que não se considera preocupante.

Quadro 12. Valores médios (5 repetições) dos teores de macronutrientes e micronutrientes do solo após a aplicação de resíduos de lavanderias industriais.

TRATAMENTO	Ca	Mg	Na	K	Al <sup>3+</sup>	CTCe	P	S
	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>						mg dm <sup>-3</sup>	
LVd	1,78	1,56	0,04	0,25	0,00	3,63	21,50	128,86
LAV 1 - 1,7	1,57	1,49	0,04	0,19	0,00	3,30	22,56	150,03
LAV 1 - 3,3	1,73	1,49	0,04	0,17	0,00	3,43	28,56	181,59
LAV 1 - 6,7	1,64	1,51	0,05	0,20	0,00	3,40	37,60	341,01
LAV 1 - 10	1,79	1,62	0,06	0,17	0,00	3,64	39,10	385,48
LAV 1 - 13,3	1,82	1,55	0,06	0,13	0,00	3,56	27,10	312,75
LAV 2 - 1,7	1,84	1,71	0,06	0,24	0,00	3,86	22,78	116,25
LAV 2 - 3,3	1,80	1,64	0,06	0,22	0,00	3,71	25,88	145,23
LAV 2 - 6,7	1,98	1,64	0,08	0,18	0,00	3,88	28,42	177,19
LAV 2 - 10	2,02	1,70	0,13	0,20	0,00	4,05	28,06	260,44
LAV 2 - 13,3	2,07	1,65	0,16	0,20	0,00	4,07	30,68	293,37
LAV 3 - 1,7	1,95	1,61	0,05	0,26	0,00	3,87	23,06	116,32
LAV 3 - 3,3	2,01	1,65	0,05	0,26	0,00	3,97	26,86	146,59
LAV 3 - 6,7	2,02	1,65	0,08	0,23	0,00	3,99	24,08	218,49
LAV 3 - 10	2,01	1,58	0,11	0,19	0,00	3,88	18,96	231,47
LAV 3 - 13,3	2,28	1,63	0,09	0,23	0,00	4,22	27,94	271,93

TRATAMENTO	Cu	Fe	Zn	Mn	Ni	Co	Pb	Cd
	mg kg <sup>-1</sup>							
LVd	0,93	138,44	0,41	3,20	0,09	0,05	1,07	nd
LAV 1 - 1,7 <sup>1</sup>	0,82	106,22	0,32	2,79	0,09	0,04	0,53	nd
LAV 1 - 3,3	0,89	101,86	0,62	3,05	0,16	0,02	0,52	nd
LAV 1 - 6,7	1,02	138,82	1,09	3,31	0,14	0,07	0,53	nd
LAV 1 - 10	1,20	106,55	1,13	3,67	0,28	0,02	0,60	nd
LAV 1 - 13,3	1,45	121,09	1,61	4,46	0,27	0,04	0,78	nd
LAV 2 - 1,7	0,88	119,42	0,31	6,09	0,07	0,00	1,37	nd
LAV 2 - 3,3	0,90	120,04	0,48	8,73	0,07	0,00	1,44	nd
LAV 2 - 6,7	0,88	114,91	0,74	14,07	0,05	0,00	1,42	nd
LAV 2 - 10	1,02	141,44	0,93	20,92	0,11	0,00	1,49	nd
LAV 2 - 13,3	1,16	126,32	1,41	26,65	0,29	0,17	0,72	nd
LAV 3 - 1,7	1,05	164,29	0,60	3,67	0,13	0,00	1,29	nd
LAV 3 - 3,3	0,97	130,50	1,03	3,62	0,11	0,00	1,30	nd
LAV 3 - 6,7	1,02	117,26	1,29	4,55	0,08	0,00	1,26	nd
LAV 3 - 10	1,04	128,34	0,59	5,12	0,11	0,00	1,36	nd
LAV 3 - 13,3	1,04	111,42	0,80	6,10	0,17	0,00	1,33	nd

<sup>1</sup> 1,7 a 13,3 doses do resíduo em g vaso<sup>-1</sup> correspondente à 05 a 40 doses em ton ha<sup>-1</sup>.  
nd – não detectado.

A Figura 1 apresenta os teores trocáveis de micronutrientes e chumbo no solo que recebeu a aplicação dos resíduos de três lavanderias industriais. Os teores de Cu, Zn, Ni, Co e Pb em relação apresentaram comportamento semelhante nos solos adubados com os três resíduos utilizados. O Fe apresentou um comportamento diferenciado apesar de não significativo estatisticamente, tendendo a uma elipse nos solos adubados com o resíduo da LAV1, uma tendência clara ao descréscimo nos solos que receberam os lodos da LAV3 e uma tendência linear estacionária nos solos que receberam o resíduo da LAV2. O Mn teve um comportamento interessante nos solos que receberam os resíduos da LAV2, tendendo a um claro aumento com o aumento das doses enquanto que para os outros dois resíduos uma tendência a um leve aumento no teor edáfico.

A Figura 2 apresenta os teores de bases trocáveis e Na no solo que recebeu a aplicação dos resíduos de três lavanderias industriais. Os teores de Mg não variaram muito entre os solos que receberam diferentes resíduos, sendo um pouco menor nos solos que receberam o resíduo da LAV1. Para este nutriente há uma tendência inexpressiva no seu aumento com o aumento das doses. Para o Ca, observou-se teores semelhantes nos solos que receberam os três resíduos, embora com tendência à elevação do teor no solo mais pronunciada nos vasos onde se utilizou os resíduos das LAV2 e LAV3. O comportamento para o K foi idêntico nos solos adubados com doses dos diferentes resíduos, constatando-se uma tendência à diminuição do teor extraível com o aumento das doses. Já para o teor de Na, as retas que possuem o menor coeficiente angular correspondem as maiores produções de massa seca, como se pode ver nos dados mais adiante.

A Figura 3 apresenta os teores trocáveis de P e S no solo que recebeu a aplicação dos resíduos das três lavanderias industriais. Os teores de P praticamente não variaram nos solos que receberam os diferentes resíduos, mesmo com o aumento das doses, indicando que a adição de doses crescentes de resíduos não contribuiu para o aumento dos teores de P.

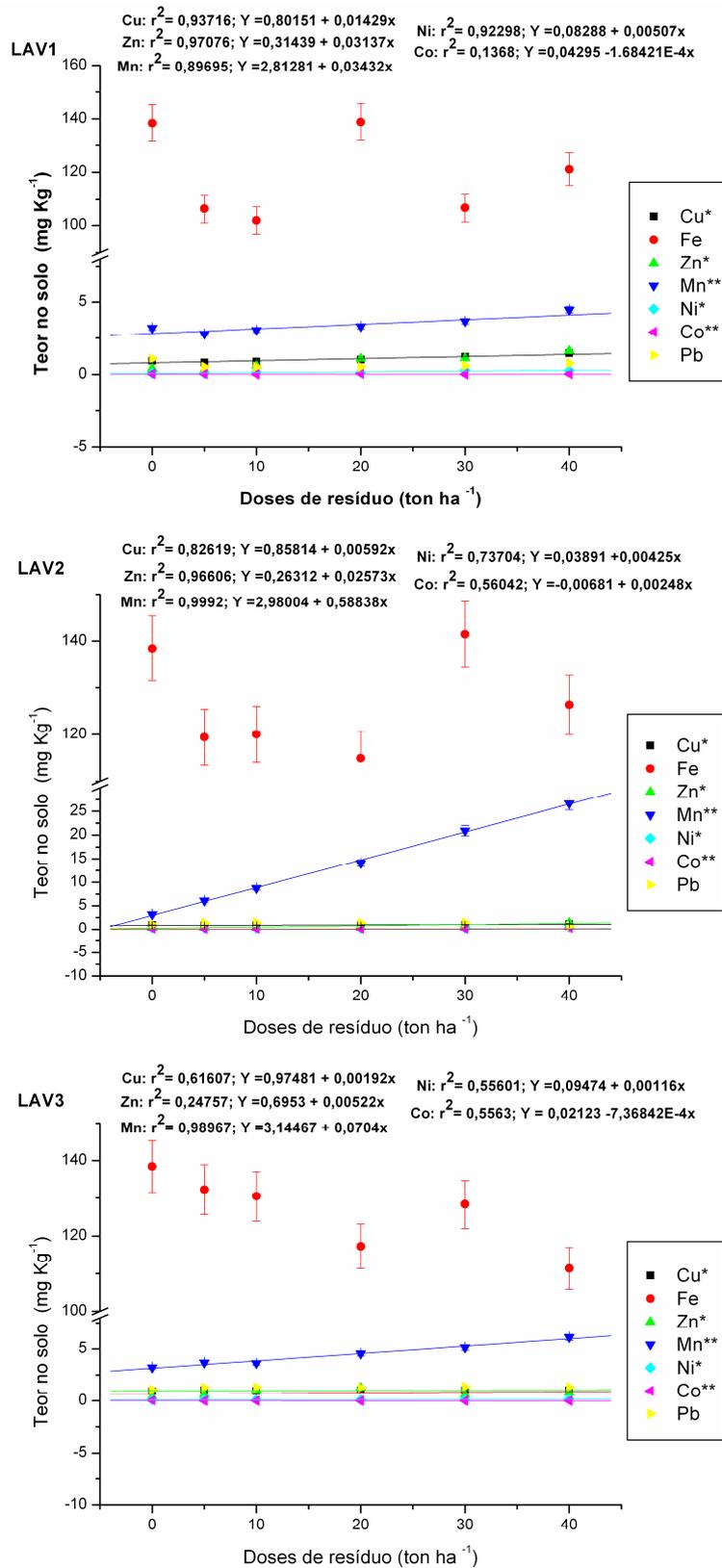


Figura 1 – Teores de elementos traços no solo após a aplicação dos resíduos industriais. Os elementos marcados com um asterisco tiveram significância estatística apenas para doses, enquanto que os marcados com dois asteriscos tiveram significância estatística para tratamentos e doses.

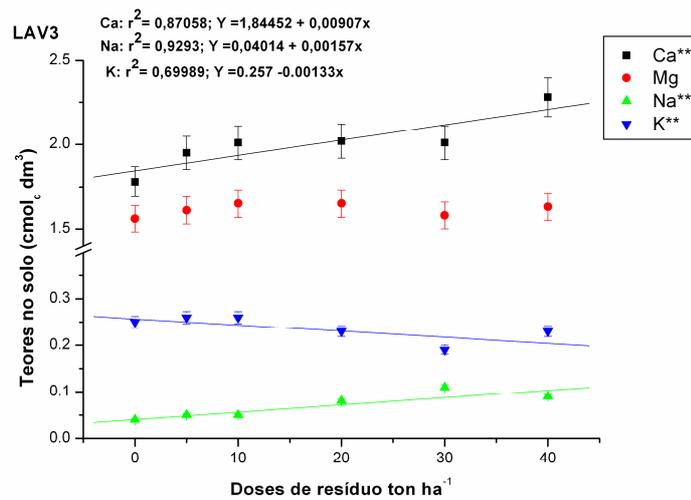
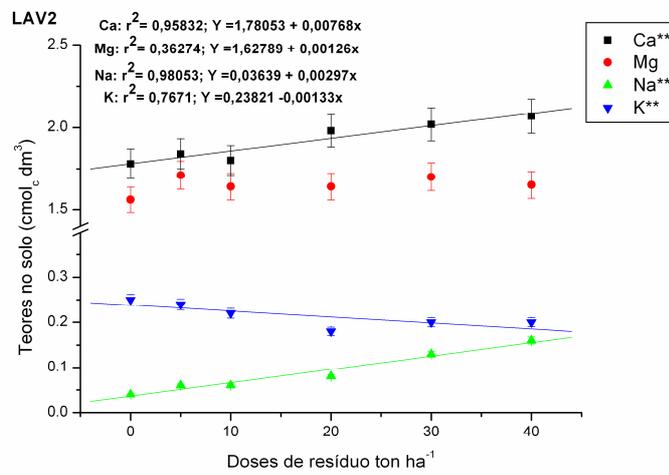
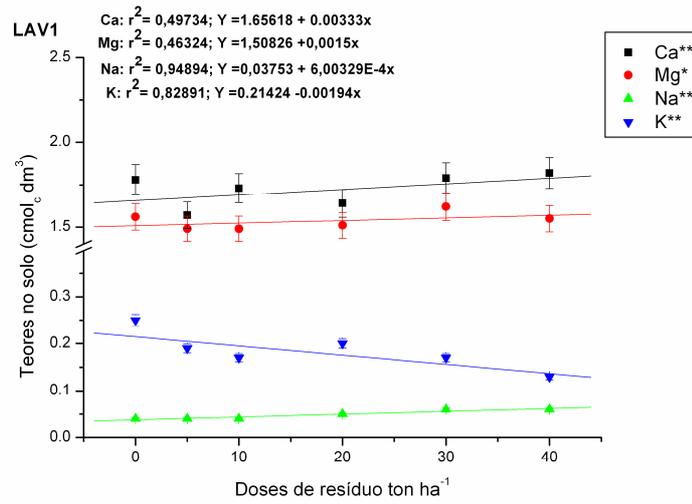


Figura 2 – Teores de bases trocáveis e Na nos solos após aplicação de resíduos.

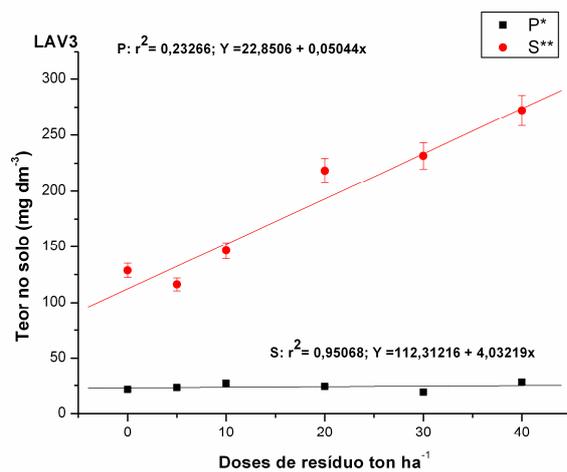
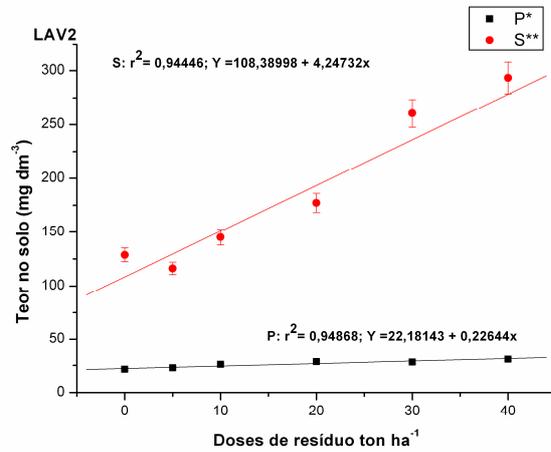
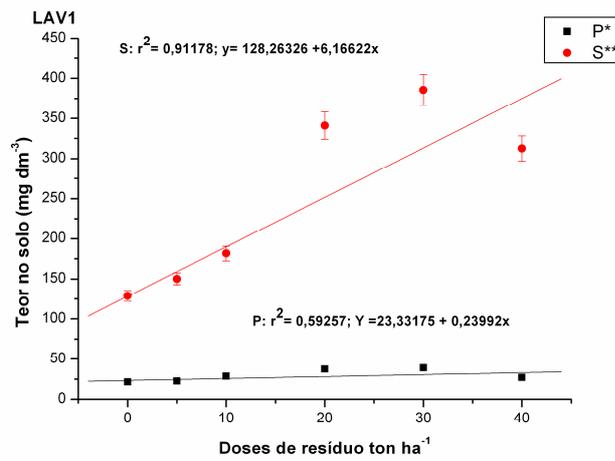


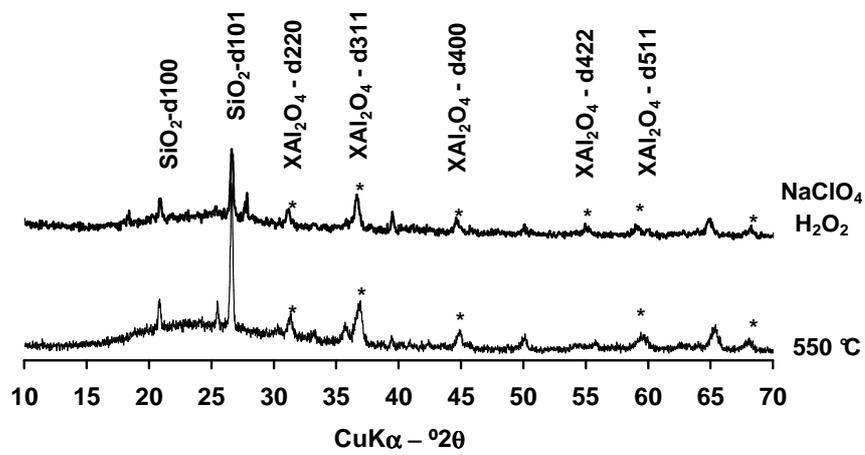
Figura 3 – Teores de fósforo e enxofre no solo após a aplicação de resíduos.

Em relação ao S, os solos adubados com doses crescentes dos resíduos da LAV2 e LAV3 tiveram o mesmo comportamento e uma pronunciada tendência ao aumento do nutriente com o aumento das doses, com coeficiente de determinação ( $r^2$ ) maior que 0,90, evidenciando excelente correlação entre os dados.

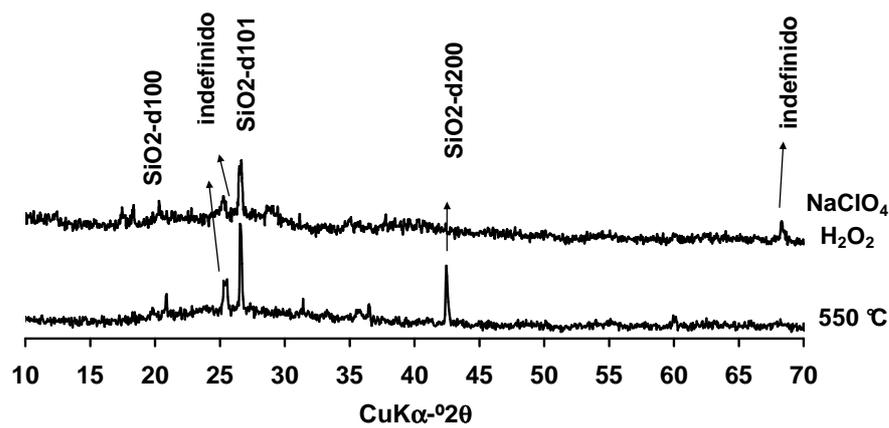
### **6.5 Atributos mineralógicos dos resíduos de lavanderias**

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios-X estaqueados dos três resíduos utilizados no plantio em vasos, submetidos a dois tratamentos, sendo a digestão por hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) mais água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e aquecido a  $550^\circ\text{C}$  numa mufla. Observa-se reflexos referentes ao quartzo em todos os materiais analisados e referentes a um composto contendo alumínio e metais (Cu, principalmente) em todas as amostras. Este óxido de metais e alumínio ( $\text{XAl}_2\text{O}_4$ , onde  $\text{X}=\text{Cu}$ , Fe, Ti, etc.), quando X é o Cu, possui propriedades dielétricas e óticas sendo utilizado como filme de isolamento em eletrônica (LEU et al., 2007). Muito provavelmente, esta fase sólida pode ser formada a partir da queima dos lodos na presença de Al e dos metais comuns nos processos de tratamento dos efluentes e acabamentos do brim.

LAV1



LAV2



LAV3

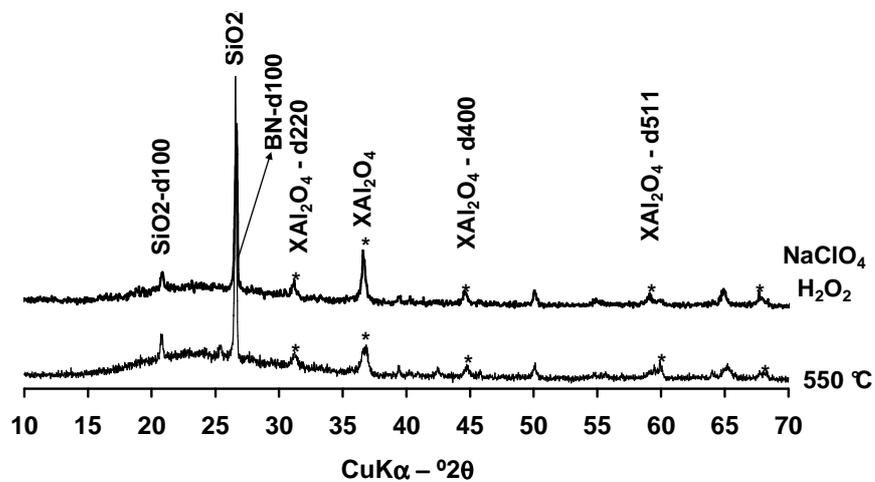


Figura 4. Difratoogramas de raios-X estaqueados dos resíduos das três lavanderias utilizados no plantio em vaso.

## 6.6 Dados morfométricos da cultura do milho

Na Figura 5, a produção de massa seca da parte aérea do milho coletado aos 45 dias, percebe-se a maior produção por parte do milho que recebeu o resíduo da LAV2, seguido das plantas que receberam o resíduo da LAV3, e por último o resíduo da LAV1. A curva da LAV2 mostra um coeficiente de determinação 0,98 na interação entre as doses de resíduo aplicadas e a produção de massa seca do milho. Isto evidencia um bom ajuste dos dados. O mesmo ocorre com a curva da LAV1. Já as produções de massa seca da LAV3 FQ registraram o pior ajuste com um  $r^2$  de 0,52. Os nutrientes fornecidos pelo tratamento biológico geraram a maior produção de massa seca do milho aos 45 dias, evidenciando que os processos físico-químicos de tratamento contribuem negativamente no desenvolvimento da cultura em relação ao tratamento biológico.

As equações de regressão das curvas correspondentes às lavanderias se seguem:  $y = 0,01x^2 + 0,4209x + 4,325$  para LAV1;  $y = -0,0616x^2 + 2,1139x + 4,6704$  para LAV2 e  $y = -0,0673x^2 + 1,4242x + 5,624$  para LAV3. Igualando-se as equações a zero e aplicando-se a derivada primeira, chega-se a dose de resíduo responsável pela máxima produção de massa seca. Encontraram-se valores de 21, 17,1 e 10,6 gramas para as LAV 1, 2 e 3, respectivamente. Isto indica que o resíduo que mais restringe a produção de massa seca, nesta fase, é o da LAV 3, a única na qual se visualiza claramente a inflexão da curva dentro das doses avaliadas.

Na Figura 6, a produção de massa seca do milho, aos 120 DAE, em relação às doses crescentes de resíduos, apresenta a mesma tendência já mostrada anteriormente, onde o resíduo da LAV2 promoveu a maior produção de massa seca da cultura do milho. E pronunciadamente maior que a da testemunha, que recebeu somente adubação mineral. Um coeficiente de determinação de 0,97 evidencia um bom ajuste dos dados em relação à curva. Como mostrado nos dados colhidos aos 45 dias, os resíduos das LAV1 e LAV3 vêm em seguida quanto à produção de massa seca, pois embora nessa fase já se mostra, a partir da dose de  $30 \text{ ton ha}^{-1}$ , um decréscimo da produção.

A curva de produção de massa seca *versus* doses de resíduo da LAV1 mostra a tendência de produção crescente. Caso maiores doses fossem utilizadas, sendo que não foi possível identificar o ponto de máximo nesse intervalo de doses, pode-se estimar pela integração da equação da curva. Mas, pode-se visualizar (Figura 6) que somente a massa seca das plantas que receberam o lodo da LAV2 apresenta tendência a aumentar com maiores doses do resíduo do que as utilizadas no presente estudo.

Observa-se, ainda, que as doses de resíduo para as maiores produções de massa seca encontram-se por volta de 170 gramas para os resíduos das lavanderias 1 e 3, sendo a LAV 2 ainda com condições de proporcionar maiores produções com o aumento das doses, confirmando ser o resíduo oriundo de tratamento biológico o mais favorável para a cultura do milho. Os valores máximos de produção de massa seca do milho, ocorreram com 154, 413 e 187 g de resíduos, respectivamente, para as LAV1, 2 e 3.

Ainda em relação aos dados da Figura 6, a análise de variância não mostrou efeito dos tratamentos para este parâmetro ( $p=0,7061$ ), mas houve efeito altamente significativo das doses ( $p<0,0001$ ). O teste de médias evidenciou três grupos de significância, isolando a testemunha com a menor produção de massa seca, as duas menores doses de resíduo num segundo grupo com produção intermediária de massa seca e as três maiores doses de lodo num terceiro grupo com as maiores produções de massa seca

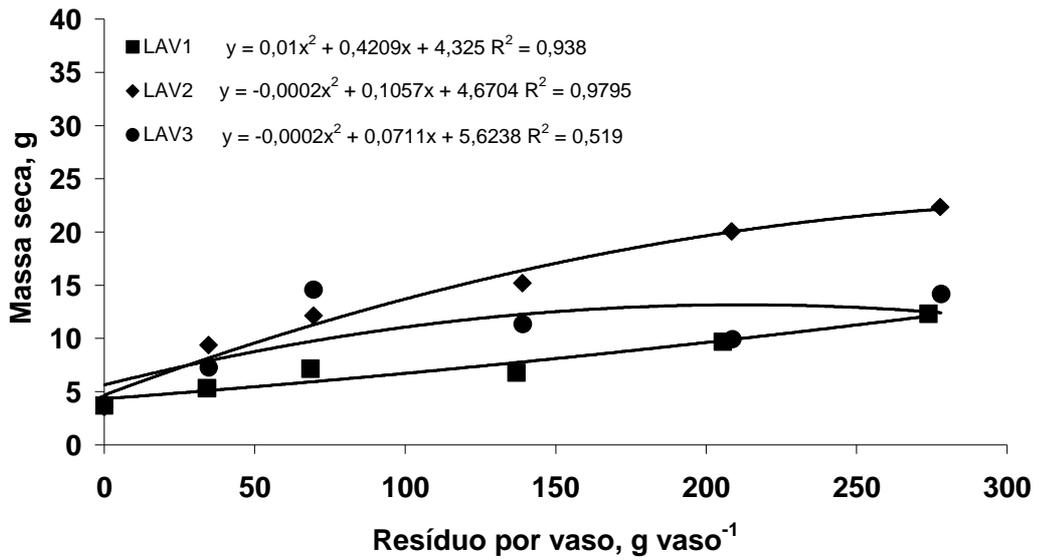


Figura 5. Produção de massa seca da parte aérea do milho aos 45 dias após a emergência (DAE).

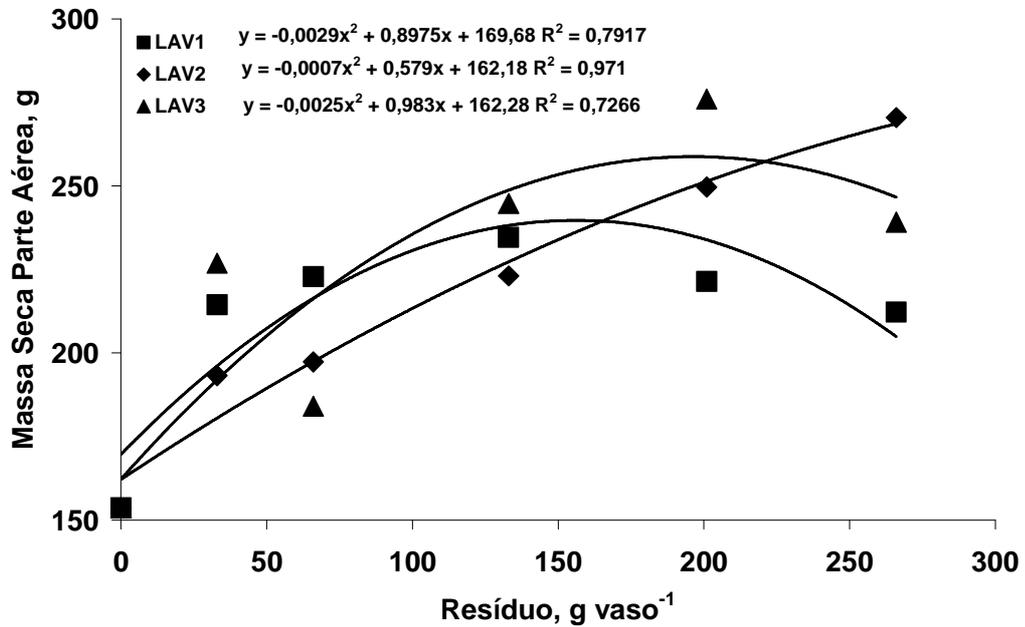


Figura 6. Efeito da aplicação de resíduos de lavanderias industriais sobre a produção de massa seca do milho 120 dias após a emergência (DAE).

A Figura 7 mostra os valores de massa seca de grãos para as plantas cultivadas sobre doses crescentes dos três resíduos avaliados. As taxas de aumento de massa seca são idênticas para todos os parâmetros analisados, apenas diferindo a produção das plantas cultivadas com doses crescentes dos resíduos da LAV2 com menor produção de massa seca de grãos em relação aos outros dois resíduos. A análise de variância mostrou que o efeito dos tratamentos não foi significativo para este parâmetro ( $p=0,3007$ ), mas houve efeito altamente significativo das doses ( $p<0,0001$ ). O teste de médias evidenciou três grupos de significância, isolando a testemunha com a menor produção de grãos, as duas menores doses de resíduo num segundo grupo com produção intermediária de grãos e as três maiores doses de lodo num terceiro grupo com as maiores produções de grãos. Igualando-se as equações das curvas da Figura 7 e calculando-se a derivada primeira, obtêm-se os valores máximos de massa seca de grãos nas doses de 8,0, 15,3 e 8,6 g de resíduo por vaso, respectivamente, para as lavanderias LAV1, 2 e 3. Novamente o lodo biológico, representado pela LAV2 se sobressai na produção de massa seca nas condições de ensaio.

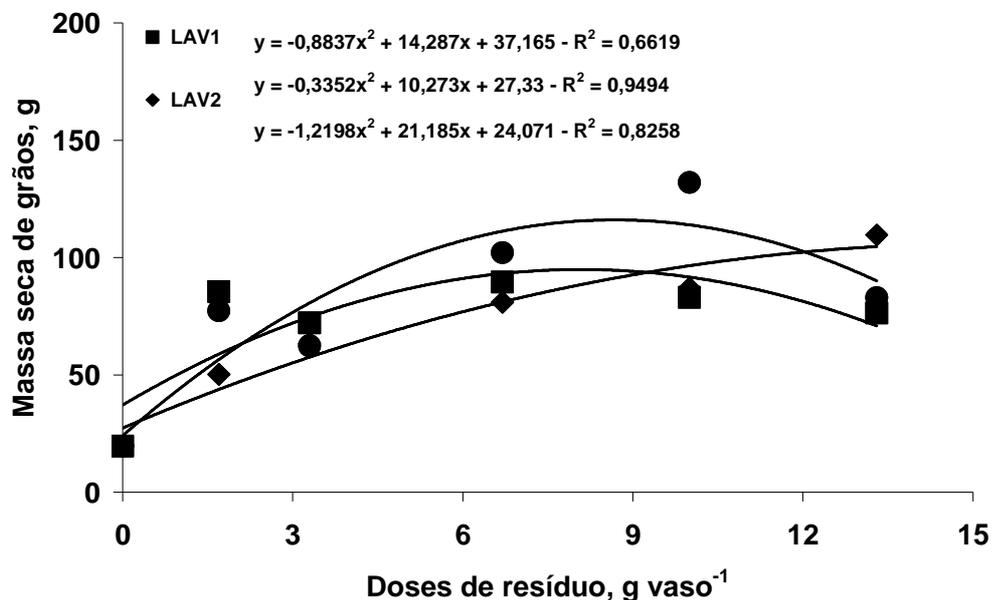


Figura 7. Massa seca de grãos do milho sob efeito de doses crescentes de três resíduos de lavanderias industriais.

## 6.7 Absorção de micronutrientes pela cultura do milho

Exceto como mostrado mais adiante, a dose máxima de um dos lodos foi responsável por teor no grão próximo a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerado limitante pela literatura. Na discussão, atribuiu-se os termos testemunha a dose  $0 \text{ g kg}^{-1}$  de resíduo e os termos doses 2, 3, 4, 5 e 6 referem-se a 1,7; 3,3; 6,7; 10 e  $13,3 \text{ g kg}^{-1}$  de resíduo, respectivamente. Não foram detectados na planta, tanto na folha diagnóstica como no grão, teores de Cr, Ti, Ni, Co e Cd. A maioria dos teores destes elementos ficam retidos nas raízes das plantas utilizadas para estudo pelo fenômeno da fitoimobilização (SOARES et al., 2001).

A análise de variância demonstrou que o teor de Fe no grão não foi significativo nem em relação aos tratamentos nem em relação às doses ( $p=0,1398$  e  $p=0,3182$ , respectivamente).

A análise de variância demonstrou que o teor de Cu no grão não foi significativo nem em relação aos tratamentos nem em relação às doses ( $p=0,0621$  e  $p=0,3914$ , respectivamente).

A análise de variância demonstrou que o teor de Zn no grão foi levemente significativo em relação aos tratamentos e em relação às doses ( $p=0,0265$  e  $p=0,0442$ , respectivamente). Em relação aos tratamentos, as LAV 2 e 3 agrupam-se numa categoria com teores em torno de  $32 \text{ mg kg}^{-1}$  e a LAV1 numa outra categoria representando os menores teores, embora em torno de um valor próximo ( $32 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Em relação às doses, a testemunha e a dose 3 de lodo podem ser colocadas numa categoria responsável pelos menores teores, enquanto todas as outras doses agrupadas na segunda categoria representando teores mais elevados.

A análise de variância demonstrou que o teor de Mn no grão foi significativo em relação aos tratamentos e significativo ( $p<0,05$ ) em relação às doses ( $p=0,0016$  e  $p=0,0448$ , respectivamente). Em relação aos tratamentos, as LAV 2 e 3 agrupam-se numa categoria com teores em torno de  $8 \text{ mg kg}^{-1}$  e a LAV1 numa outra categoria representando os menores teores, em torno de  $6,9 \text{ mg kg}^{-1}$ . Teores relativamente próximos, embora diferentes estatisticamente. Em relação às doses, todas elas agrupadas em uma mesma categoria, estatisticamente indiferentes.

A análise de variância demonstrou que o teor de Pb no grão foi altamente significativo em relação aos tratamentos e levemente significativo em relação às doses (ambos com  $p < 0,0001$ ). Em relação aos tratamentos, as LAV 1 e 3 agrupam-se numa categoria com teores em torno de  $8,4 \text{ mg kg}^{-1}$  e a LAV2 numa outra categoria representando os menores teores, em torno de  $5,4 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em relação às doses, a testemunha e as duas primeiras doses são agrupadas em uma categoria representando os menores teores de Pb no grão, enquanto que as três maiores doses de lodo são agrupadas numa segunda categoria representando os maiores teores.

A análise de variância demonstrou que o teor de Cu na folha foi altamente significativo em relação aos tratamentos e em relação às doses ( $p = 0,0001$  e  $p < 0,0001$ , respectivamente). Em relação aos tratamentos, as LAV 1 e 2 agruparam-se numa categoria com teores em torno de  $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e a LAV3 numa outra categoria representando os maiores teores ( $10,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Em relação às doses, a testemunha ocorre isolada na categoria de maior teor de Cu, seguida pelas doses 2 e 3 de lodo em uma segunda categoria. As três maiores doses de lodo agrupadas numa terceira categoria representando os menores teores de Cu na folha. Nenhuma das plantas analisadas apresentou teores de Cu maiores que os permitidos pela Associação Brasileira da Indústria de Alimentos - ABIA (1985) em cereais destinados à alimentação humana. Todos os tratamentos apresentaram teores menores que  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ , bem distantes do proposto pelo entidade de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ . O mesmo ocorre com o elemento Zn no grão, apenas a última dose do resíduo da LAV2 foi responsável por um teor foliar de  $44,37 \text{ mg kg}^{-1}$ , próximo do limite aceitável de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Já para o contaminante Pb, todas as doses de lodo das LAV 1 e 3, a partir de  $3,3 \text{ g vaso}^{-1}$ , foram responsáveis por teores no grão acima de  $8 \text{ mg kg}^{-1}$ , limite máximo aceitável considerado pela ABIA. Apenas a dose máxima de lodo da LAV2, com  $7,41 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb no grão, se aproximou do limite estipulado pelo órgão. Isso comprova a capacidade do tratamento físico-químico de proporcionar uma maior adsorção do Pb quando da interação lodo-solo.

A análise de variância demonstrou que o teor de Fe na folha foi altamente significativo ( $p < 0,0001$ ) somente em relação às doses. Apenas a testemunha, representando o maior valor numa categoria, e todas as doses de

lodo agrupadas numa segunda categoria não apresentaram diferenças estatísticas entre si. Isto comprova que qualquer dose de lodo adicionada ao solo contribui com a elevação dos teores foliares em relação à testemunha.

A análise de variância demonstrou que o teor de Zn na folha foi significativo somente em relação aos tratamentos ( $p=0,0018$ ). Em relação aos tratamentos, as LAV 2 e 3 agrupam-se numa categoria com os maiores teores e a LAV1 numa outra categoria representando os menores teores.

A análise de variância demonstrou que o teor de Mn na folha foi significativo em relação aos tratamentos e em relação às doses ( $p<0,0001$  e  $p=0,0013$ , respectivamente). Em relação aos tratamentos, as LAV 1 e 3 agrupam-se numa categoria com os menores teores, até  $70 \text{ mg kg}^{-1}$ , e a LAV2 numa outra categoria, representando os maiores teores, em torno de  $194 \text{ mg kg}^{-1}$ . Esta diferença é provavelmente ocasionada pelo alto teor de Mn disponível no resíduo da LAV2, proveniente do tratamento biológico.

A análise de variância demonstrou que o teor de Pb na folha foi significativo em relação aos tratamentos e em relação às doses ( $p=0,0049$  e  $p=0,0124$ , respectivamente). Em relação aos tratamentos, as LAV 1 e 2 agrupam-se numa categoria representando os menores teores e a LAV2 numa outra categoria representando os maiores teores. Em relação às doses, apenas a testemunha figura numa categoria representando os maiores teores enquanto que todas as doses de lodo reúnem-se estaticamente em uma segunda categoria com teores menores.

A Figura 8 apresenta os teores totais de micronutrientes e chumbo nas plantas cultivadas com solo que recebeu a aplicação do resíduo da lavanderia LAV1. Os teores foliares de Cu, Zn e Mn não tiveram grandes variações em relação às doses dos resíduos, o Fe apresentou um comportamento de decréscimo evidente, assim como o Mn. Já nos teores no grão, o comportamento do Fe foi idêntico ao observado na folha e o Zn apresentou teores bem maiores nos grãos em relação aos observados na folha, embora sem tendência a variar com o aumento das doses.

A Figura 9 apresenta os teores totais de micronutrientes e chumbo nas plantas cultivadas com solo que recebeu a aplicação do resíduo da lavanderia LAV2. Apenas o Pb, dos contaminantes avaliados, foi detectado nos teores foliares e no grão de todos os tratamentos. Os teores foliares de Cu, Zn e Mn

não tiveram grandes variações em relação ao teor foliar, o Fe apresentou um comportamento de leve decréscimo em relação às doses crescentes de resíduo e o Mn um aumento bem pronunciado embora estando, com exceção da dose de 40 ton ha<sup>-1</sup>, dentro dos valores considerados normais na literatura com um patamar máximo de 350 mg kg<sup>-1</sup>. Já nos teores no grão, apenas o Zn apresentou uma clara tendência ao aumento com as doses de lodo, embora não tão pronunciada quando a do Mn observada na folha. O Fe apresentou uma curva elíptica côncava, direcionada para baixo, cujo mínimo encontra-se na dose de 20 kg ha<sup>-1</sup>. Já o teor de Fe não excede o limite de suficiência preconizado por Bull (1993) que aponta um máximo de 250 mg kg<sup>-1</sup>. O teor de Cu não excedeu o limite de suficiência preconizado por Büll (1993) e nem excede os teores foliares considerados fitotóxicos por Webber et al. (1984).

Os teores foliares de Zn não ultrapassaram os teores considerados de suficiência estabelecidos por Büll (1993), nem os fitotóxicos expostos por Webber et al. (1984), que são de 50 e de 50 a 500 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Pode-se afirmar que, com exceção da maioria das doses de lodo da LAV2 e da primeira e terceira dose de lodo da LAV1 (com teores de Zn > 10 mg kg<sup>-1</sup>), todas as outras plantas com teores de Zn menores do que este tenderam a estar deficientes de Zn.

Os teores foliares de Mn das plantas que receberam o resíduo da LAV2 a partir da segunda dose atingiram a faixa de fitotoxidez (>100 mg kg<sup>-1</sup>) de Webber et al. (1984). As plantas das outras lavanderias ficaram abaixo desta faixa, entretanto, para Büll (1993), todas as plantas estão dentro da faixa considerada de suficiência do elemento (50 a 250 mg kg<sup>-1</sup>) exceto as duas maiores doses de lodo da LAV2 com teores foliares entre 300 e 370 mg kg<sup>-1</sup>.

Em relação ao PB, nenhum dos teores foliares encontrados excede o limite de 56 mg kg<sup>-1</sup> considerado limitante (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 2001), sendo todas as plantas com teores foliares abaixo de 8 mg kg<sup>-1</sup>.

Os valores para os micronutrientes e metais avaliados na Figura 10, em relação aos teores da plantas adubadas com resíduos da LAV3, evidenciam o mesmo comportamento observado para os teores obtidos com a utilização dos resíduos da LAV1.

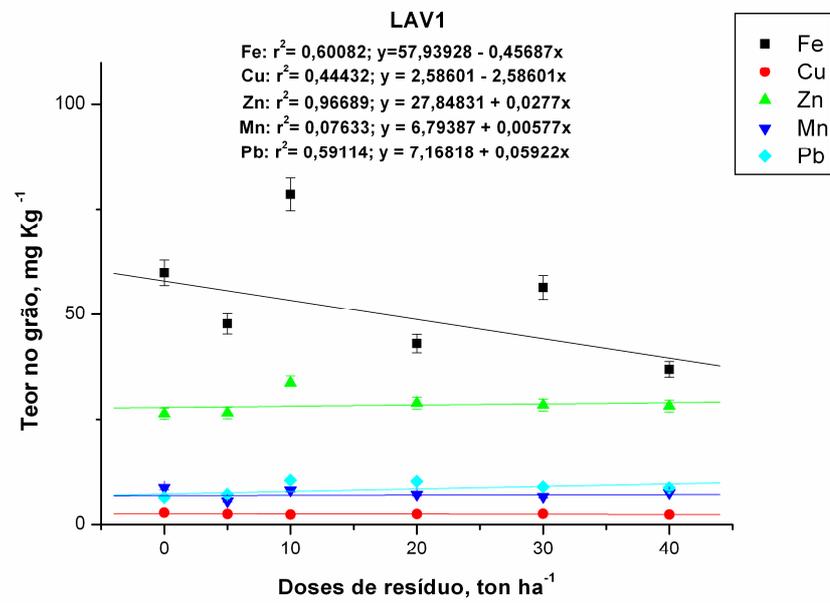
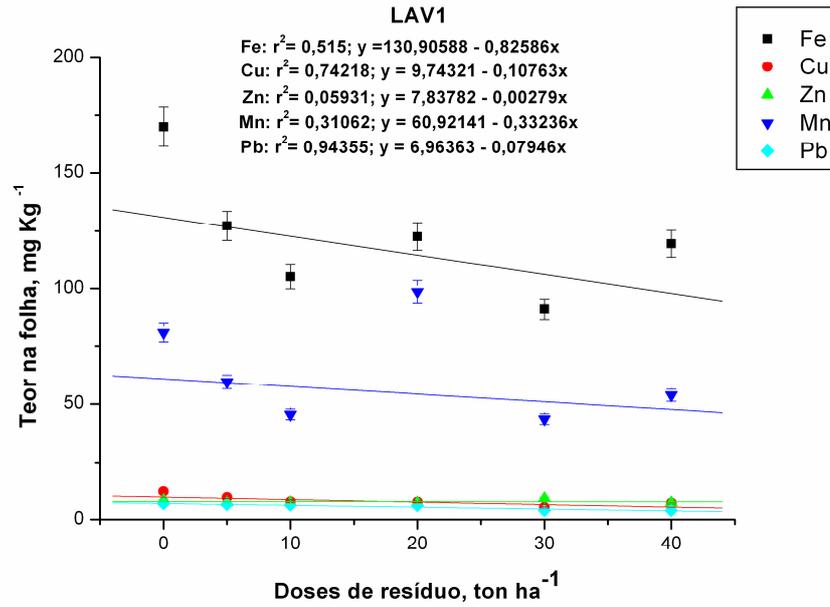


Figura 8. Teores de micronutrientes na folha diagnóstica e no grão da planta cultivada com lodo da LAV1.

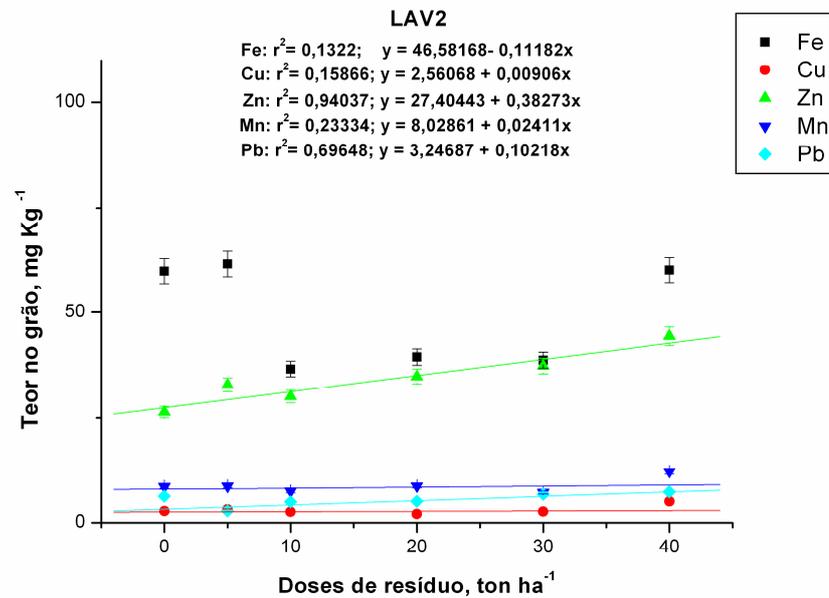
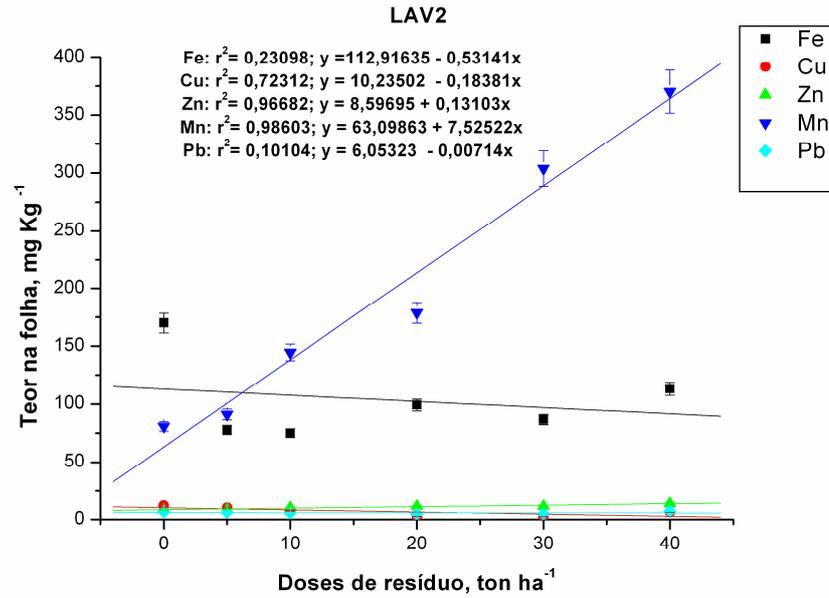


Figura 9. Teores de micronutrientes na folha diagnóstica e no grão da planta cultivada com lodo da LAV2.

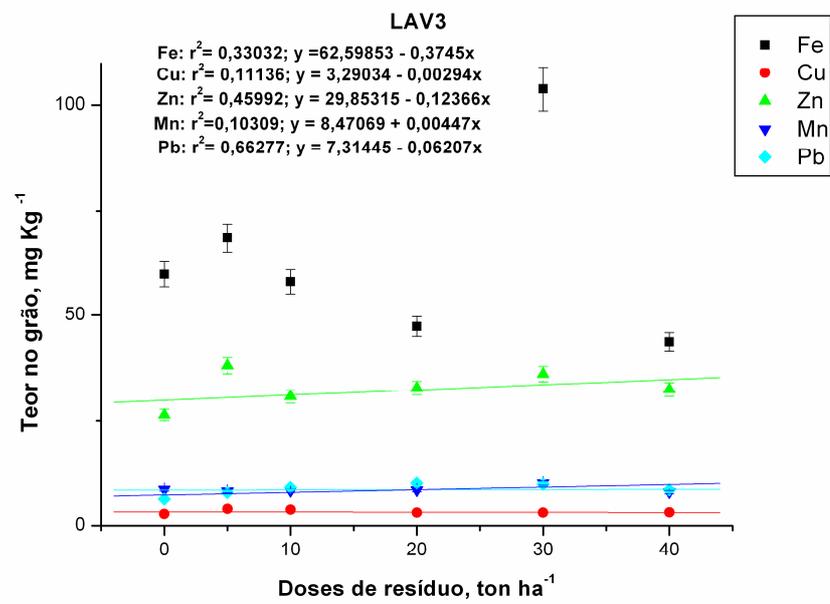
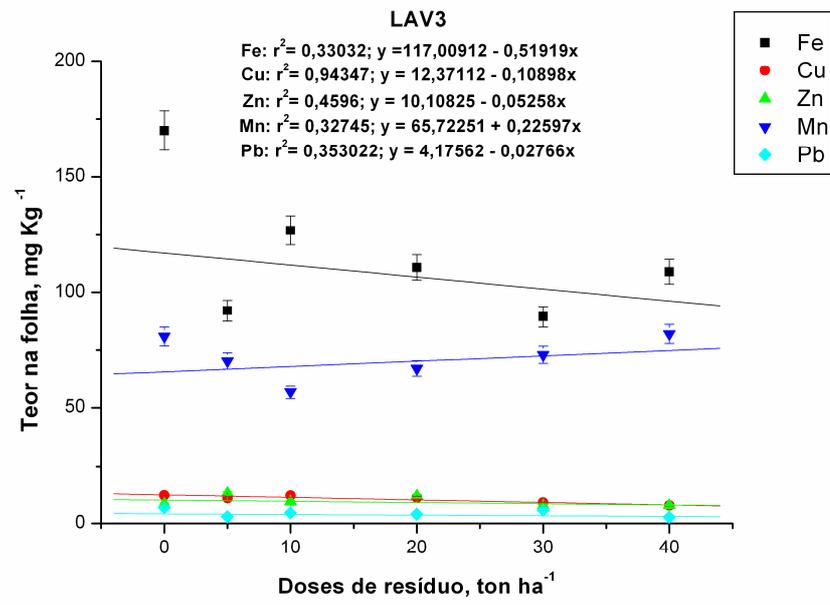


Figura 10. Teores de micronutrientes na folha diagnóstica e no grão da planta cultivada com lodo da LAV3.

## 7 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu concluir que existe o potencial de reaproveitar o lodo têxtil como condicionador químico do solo, embora os parâmetros analisados não sejam suficientes para recomendar enfaticamente a aplicação do lodo têxtil analisado na cultura do milho, em condições de lavoura.

Os resíduos diferem grandemente em seus atributos químicos; portanto, não têm a mesma composição nem a mesma disponibilidade de nutrientes e demais micronutrientes. O melhor, entre os resíduos analisados em termos de atributos químicos, é o da LAV2, que, entre outros atributos, possui: i. maior pH; ii. maiores teores solúveis de P e micronutrientes; iii. menor teor de Na; e iv. teor de MO de 70% em relação ao lodo da LAV 1, que, embora possua o dobro do teor de Ca, tem apenas 40% de MO e sete vezes mais sódio que o lodo da LAV2. O lodo proveniente do tratamento biológico (LAV 2) foi responsável pelas maiores alterações nos teores de Na, P, Fe, Mn e Pb do solo.

A análise de difração de raios-X mostrou a presença de material amorfo em grande parte das amostras e reflexos numa fase composta de óxidos de Cu e Al nas amostras de lodo. O material amorfo se deve em grande parte ao teor de corantes orgânicos e fibras de algodão do resíduo.

A adição de lodo têxtil em diferentes doses aos tratamentos provocou um aumento da massa seca da planta em relação à testemunha, embora não significativa entre os tratamentos e às doses para alguns atributos. O crescimento da planta do milho na mistura lodo-solo foi significativamente superior à testemunha. O único metal contaminante dos resíduos, em quantidade próxima dos limites aceitáveis, que foi absorvido pela planta e translocado para o grão, foi o chumbo. Todos os demais micronutrientes e metais analisados estão dentro dos limites considerados normais pela literatura.

## 8. REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solos para metais pesados. In: **Tópicos em Ciências do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v.2, p.1-48. 2002.
- ALLEN, H.E.; YIN, Y. Combining chemistry and biology to derive soil quality criteria for pollutants. 16th World Congress of Soil Science. **Proceedings**. Montpellier. France, 1998.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils**. New York, John Wiley & Sons, 1990. 339p.
- ANJOS, A.R.M. Lixiviação de espécies químicas em Latossolo sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho. **Tese** (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.191 p. 1999.
- ANTONIADIS, V.; ALLOWAY, B.J. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludged-amended soils. **Environmental Pollution**,117: 515-521. 2002.
- APAOLAZA, L.H.; GASCÓ, A.M.; GASCÓ, J.M.; GUERRERO, Reuse of waste materials as growing media for ornamental plants. **Bioresource Technology**, 96:125-131, 2005.
- ARAÚJO, A.S.F.; MONTEIRO, R.T.R.; CARVARLHO, E.M.S. Effect of composted textile sludge on growth, nodulation and nitrogen fixation of soybean and cowpea. **Bioresource Technology**, 98:1028-1032, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO – ABIA. **Compêndio da legislação dos alimentos**. São Paulo, 1985.
- AYERS, R.S.; WESTCOT, D.W. **A qualidade da água na agricultura**. Campina Grande: UFPB, Trad. GHEYI, H.R.; MEDEIROS, J.F.de.; DAMASCENO, F.A.V. (Estudos FAO: Irrigação e Drenagem, 29). 153p. 1999.
- BAKER, D.E. Copper: soil, water, plant relationships. **Federation Proceedings**, 33:1188-93,1974.
- BARTZ, H.R., BISSANI, C.A., SCHERER, E.E. **Recomendações de adubação e de calagem para os Estados de Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Passo Fundo, RS: EMBRAPA - CNPT. 224p. 1995.
- BATAGLIA, O.C.; MASCARENHAS, H.A.A.; TEIXEIRA, J.P.F.; TISSELI FILHO, O. Acúmulo de matéria seca e nutrientes em soja, cultivar Santa Rosa. **Bragantia**, 35:237-247, 1976.
- BOOTH, G.; ZOLLINGER, H.; MCLAREN, K.; SHARPLES, W.G.; WESTWALL, A. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**; 5.ed.; VCH: Weinheim, 1985. p. 73.

- BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London, Spottiswoode Ballatyne Ltd., 1980.
- BÜLL, L.T. Nutrição mineral do milho. In: BÜLL, L. T.; CANTARELLA, H. (Ed.). **Cultura do milho: fatores que afetam a produtividade**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1993. p. 63-145.
- CAMARGO, A.C.; ALLEONI, L.R.C.; CASAGRANDE, C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. VAN; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFÓS, 2001.
- ÇELEBI, S.; KENDIR, S. Toxicity assessment of a dye industry treatment sludge. **Waste Management & Research**; 20:541-555, 2002.
- CETESB. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo. 2005. Disponível em <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)> Acesso em: 31 mar.2009.
- CHEN., C.Y.; CHEN., J.N.; CHEN., S.D. Toxicity assessment of industrial wastewater by microbial testing method. **Water Science and Technology**, 39:139-143, 1999.
- CHONG, C.; RINKER, D.L. Use of spent mushroom substrate for growing containerized woody ornamentals: An overview. **Compost Science Utilization**, 2:45-53, 1994.
- CHRISTIAN, G.D. Flame spectroscopy. In: BAUER, H.H.; CHRISTIAN, G.D.; O'REILLY, J.E. (Eds.). **Instrumental analysis**. Boston: Allin and Bacon. 832 p 1978.
- CLAPP, C.E.; LARSON, W.E.; DOWDY, R.H. (eds) **Sewage Sludge: land utilization and the environment**. Madison, WI, USA: ASA/CSSA/SSSA, 1994, p 27-317.
- ELLIOTT, H.A.; LIBERATI, M.R. & HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **Journal of Environmental Quality**, 15:214-217, 1986.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solo. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos**. 2ªed. Brasília: Produção de informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p
- EMBRAPA. **Manual de Análises de Solos, Plantas e Fertilizantes/Embrapa Solos**, Embrapa Informática Agropecuária; organizador Fábio César da Silva. Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia - Brasília: 370 p.1999.
- EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2ª Edição revista e atualizada. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. Rio de Janeiro, 212 p.1997.
- EMBRAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Comunicado Técnico 109 - Milho Variedade BR 106 - Técnicas de plantio**. Sete Lagoas, MG. ISSN 0102-0099. 1 ed. 1. impr. 2004.

FERREIRA, D.F. Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0. In... 45<sup>a</sup> Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade internacional de Biometria. **Anais**. UFSCar, São Carlos, SP, p.255-258. 2000.

FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. VAN; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFÓS, 2001.

FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.C.; VALADARES, J.M.A.S. Cobalto em solos do Estado de São Paulo, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 1: 65-67, 1977.

GALRÃO, E.Z.; SOUZA, D.M.G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 9:149-153, 1985.

GIUSQUIANI, P.L.; CONCEZZI, L.; BUSINELLI, M.; MACCHIONI, A. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications. **Journal of Environmental Quality**, 27:364-371, 1998.

GOLDSCHMIDT, V.M. **Geochemistry**. Oxford University Press, Ely House, London, UK. 1958.

GOMES, L. S. ; SILVA, F.A. ; BARBOSA, S. ; KUMMROW, F. Bioensaios usados para avaliação da toxicidade de lodos gerados no tratamento de efluentes de indústrias têxteis. In: III Workshop de Ecotoxicologia, 2008, Rio Claro. Holos Environment. Rio Claro. **Anais**: Centro de estudos Ambientais - Unesp, v. 8. 2008.

GRAEDEL, T. E.; ALLENBY, B.R. **Industrial Ecology**. AT&T Press. New Jersey. 412 p. 1995.

GUPTA, U.C. Micronutrientes e elementos tóxicos em plantas e animais. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. VAN; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001.

JORDÃO, E.P. PESSÔA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4<sup>a</sup> edição. ABES, Rio de Janeiro. 906 p.;2005.

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

KAPANEN, A.; ITÄVAARA, M. Ecotoxicity Tests for Compost Applications. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 49:1-16, 2001

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

LEU L.C.; NORTON D.P.; JELLISON J.R.; SELVAMANICKAM, V.; XIONG X. Optical and dielectric properties of CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films synthesized by solid-phase epitaxy. **Thin Solid Films**, 6938-6942, 2007.

LOGAN, T.J. Reclamation of chemical degraded soils. In: Lal, R.; Stewart, B.A. (eds). Soil Restoration. **Advances in Soil Science**, 17:13-35, 1992.

- LUCCHESI, L.A.C. The effects of two processed sewage sludges on the characteristics of three soils from Paraná, Brazil and the behavior of sludge zinc. Columbus, OH. 1997. 362 p. **Ph.D. Dissertation** - Ohio State University.
- MANRIQUE, J.C.; VERREY, J.M. **Agua: su Calidad y Tratamiento**, American Water Works Association - UTEHA, Mexico, 1968.
- McBRIDE, M.B.; BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. **Soil Science Society of American Journal**, 43:866-870, 1979.
- McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal Soil Science**, 48:379-386, 1997.
- MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH<sub>4</sub>**. Raleigh: North Carolina Soil Test Division, 1953.
- MESSIAS A.S.; TÁVORA, B.E.; SILVA R.R.C.; NASCIMENTO, A.E. Percolação de sódio através de solos do Estado de Pernambuco, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, 1:65-72, 2006.
- MESSIAS, A.S.; SILVA, R.R.C.; TÁVORA, B.E. Influência do Lodo Têxtil na Produtividade do Milho. **Anais**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 14 a 19 de Setembro - Joinville - Santa Catarina. 2003
- MOORE, D.M.; REINOLDS Jr, R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2 ed. New York: Oxford University Press, 1997. 378p.
- NEAL, R.H.; SPOSITO, G. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentration. **Journal of Environmental Quality**, 142:164-172, 1986.
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MYIAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. Manual de análise química de solo e controle de qualidade. Londrina: IAPAR. 38 pp. (**Circular, 76**). 1992.
- PIGOZZO, A.T.J.; LENZI, E.; JUNIOR, J.L.; SCAPIM, C.A.; COSTA, A.C.S. Transition metal rates in latosol twice treated with sewage sludge. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 49, 2006.
- PINTA, M.D. **Detection and determination of trace elements**. ANA. Arbor Science Publication Inc. 1975.
- RAIJ, B. Van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: IAC/UNESP/Fundação Cargill, 1987.
- RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**, 26:551-557, 1997.
- RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.; ABREU, C.A. (eds). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap. 22, p. 555-576.

ROSA, E.V.C.da. Reaproveitamento de Lodo Têxtil em Solo Florestal: Estudos dos Aspectos Físico-Químicos, Agronômicos e Ecotoxicológicos. **Tese**. UFSC. 2004.

ROSA, E.V.C.da ; GIURADELLI, TM ; CORRÊA, A.X.R. ; RÖRIG, L.R.; SCHWINGEL, P.R.; RESGALA JÚNIOR, C.; RADETSKI, C.M. Ecotoxicological evaluation of the short term effects of fresh and stabilized textile sludges before application in forest soil restoration. **Environmental Pollution**, 146:463-469, 2007.

ROVERS, H.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 7:217-220, 1983.

SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná. **Reciclagem de Biossólidos: Transformando Problemas em Soluções**. Eds. Andreoli C. V. e Aderlene I. I. Curitiba. 1999. 288 p.

SANTOS, H.F.; TSUTIYA, M.T. Aproveitamento e disposição final do lodo de esgoto de estações de tratamento do Estado de São Paulo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2:75-79, 1997.

**SAS - STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - SAS. SAS/STAT Language Guide**. Versão 6. 3.ed. Cary: 1999. 530p.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: J.B. DIXON e S.B. WEED. **Minerals in Soil Environments**, 2nd Ed., Book Series. n.º1. Soil Sci. Soc. Am., Madison, p.379-438, 1989.

SCOTT, A.J.; KNOTT, M.A. A cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance. **Biometrics**, 30:507-512, 1974.

SHARMA K.P.; SHARMA S.; SHARMA S.; SINGH, P.K.; KUMAR, S.; GROVER R.; SHARMA, P.K. A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. **Chemosphere**, 69:48-54, 2007

SILVA, M.A.G.; Muniz, A.S.; DA MATA, J.D.V.; CEGANA, A.C.V. Extratores para a quantificação do zinco e do cobre em solos cultivados com soja. **Acta Scientiarum**, 26:361-366, 2003

SOARES, C.R.F.S., ACCIOLY, A.M.A., MARQUES, T.C.L.L.S.M., SIQUEIRA, J.O., MOREIRA, F.M.S. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco, **Rev. Bras. Fisiol. Veg.**, Lavras, 13 (3) 302-315.

SSSA. **Soil Testing and Plant Analysis**. Third Edition Number 3 in the Soil Science Society of America Book Series. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA 1990.

SULLIVAN, D.M.; GRANATSTEIN, D. M.; COGGER, C.G.; HENRY, C.L.; DORSEY, K.P. Biossolids Management Guidelines for Washington State Washington State Department of Ecology Solid Waste & Financial Assistance Program Chapter 3 **Biossolids Quality Publication #93-80** Revised July 2000.

235p. Disponível em: <<http://www.ecy.wa.gov/pubs/9380.pdf>>. Acesso em 26 de fevereiro de 2009.

TUNUSSI, J. L.; SOBRINHO, P. Aplicação de sistema anaeróbio-aeróbio para remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil. São Paulo: EPUSP, 10 p. (**Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária BT/ PHD/115). 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY CFR 40 PART 503 On Line Access: Protection of the Environment 1993. Disponível em: <<http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-dx?c=ecfr&sid=c64c8e235d1100fa02dd19077a664f&rgndiv8&view=text&node=40:29.0.1.2.40.2.13.4&idno=40>>. Acesso em 27 de fevereiro de 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Biosolids Technology Fact Sheet Alkaline Stabilization of Biosolids. United States Environmental Protection Agency Office of Water Washington, D.C. EPA 832-F-00-052 832-F-00-052 September 2000 Disponível em: <[http://www.epa.gov/owm/septic/pubs/alkaline\\_stabilization.pdf](http://www.epa.gov/owm/septic/pubs/alkaline_stabilization.pdf)>. Acesso em 27 de fevereiro de 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Title 40 CFR Part 503. **Final rules: Standards for the use or disposal of sewage sludge**. Federal Register, v.58, p.9387-9415, 1993.

VALADARES, J.M.A. O zinco em solos do Estado de São Paulo. Piracicaba. 72 p. **Tese** (Doutorado em Agronomia) ESALQ-USP. 1972.

VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. **Boletim Técnico 7**. 1969. 24p

WARING, D.R.; HALLAS, G. **The chemistry and application of dyes**. Plenum Press: New York-London. 1990.

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

WHITCOMB, C.E. **Plant Production in Containers**. Lacebark Publications, Stillwater, OK. 1988.

WHITTING, L.D.; ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of Soil Analysis. Part I. Physical and Mineralogical Methods**. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986, cap. 12, p. b 331-362

WRIGHT, R.D. The Pour-through nutrient extraction procedure. **HortScience**, 21:227-229, 1986.

ZASOSKI, R.J.; BURAU, R.G. A rapid nitric-perchloric acid digestion method for multi-element tissue analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 8: 425-436, 1977.