UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA AMBIENTAL

DANIELLE XANCHÃO DOMINGUEZ

**AVALIAÇÃO DOS RISCOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS À
UTILIZAÇÃO AGRÍCOLA DE LODO DE ESGOTO COMO
CONDICIONADOR E FERTILIZANTE DE SOLO**

SÃO PAULO
2014

DANIELLE XANCHÃO DOMINGUEZ

AVALIAÇÃO DOS RISCOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS À UTILIZAÇÃO
AGRÍCOLA DE LODO DE ESGOTO COMO CONDICIONADOR E FERTILIZANTE DE
SOLO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Ciência Ambiental da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Doutor em
Ciência Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Wanda Maria Risso Günther

Versão Corrigida

(versão original disponível na Biblioteca da Unidade que aloja o Programa e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP)

SÃO PAULO
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dominguez, Danielle Xanchão.

Avaliação dos riscos ambientais associados à utilização agrícola de lodo de esgoto como condicionador e fertilizante de solo./ Danielle Xanchão Dominguez; orientadora : Wanda Maria Risso Günther. – São Paulo, 2014.

116f.: il.; 30 cm.

Tese (Doutorado em Ciência Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental – Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo.

1. Lodo de esgoto. 2. Metais pesados 3. Risco ambiental I. Título

Folha de Aprovação

Danielle Xanchão Dominguez

Avaliação dos riscos ambientais associados à utilização agrícola de lodo de esgoto como condicionador e fertilizante de solo

Aprovada em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Wanda Maria Risso Günther
FSP/USP e PROCAM/USP

assinatura

Prof. Dr. Luiz Carlos Beduschi Filho
EACH/USP e PROCAM/USP

assinatura

Prof. Dr. Wanderley da Silva Paganini
FSP/USP

assinatura

Dr. Daniel Vidal Pérez
Embrapa CNPS

assinatura

Profa. Dra. Maria Eugenia Gimenez Boscov
EP/USP

assinatura

Dedico e agradeço esta tese à maravilhosa família que tenho:

Ao meu marido Ricardo, grande amor da minha vida, incansável e amoroso companheiro e incentivador em todas as horas desta longa caminhada.

Ao meu filho Francisco e o amor mútuo e imensurável que sentimos um pelo outro.

Aos meus pais Luiz e Abigail pelo incondicional amor e apoio em todos os momentos.

À minha irmã Isabela e ao meu cunhado Rodolfo por todo o inesquecível suporte e carinho recebido.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas foram especiais nessa minha longa caminhada de conhecimento, amadurecimento e realização. Queria agradecer de coração tudo o que fizeram por mim.

Aos meus eternos mestres e queridos: Adelson de Paulo Araújo, Daniel Vidal Perez, Fernanda Coutinho (*in memoriam*) e Vinicius Benites pelo incentivo a descobertas, pelos conhecimentos transmitidos e o amor à ciência. Vocês SEMPRE serão meus exemplos!

Sou sinceramente grata a Profª da USP Wanda Gunther e ao Pesquisador Daniel Perez da Embrapa Solos por terem me acolhido e orientado. Pela oportunidade, carinho, compreensão e principalmente por acreditarem no meu trabalho. Minha mais profunda admiração!

Aos funcionários da Embrapa Solos (faxineiros, estagiários, secretárias, técnicos de laboratório e pesquisadores) que contribuíram com pelo menos um pouquinho de sua atenção e trabalho para que as minhas análises e Tese fossem concluídas, em especial: aos faxineiros Mauricio e Wanda, às estagiárias Luiza e Veronica; aos técnicos: Andrea Campos, Andrea Matos, Damaris, Jean, Lílían, Natalie, Silmara e Simone, à supervisora dos laboratórios Rojane, e à secretária da chefia geral, Paula.

Ao querido Profº Pedro Jacobi, por sempre ter uma palavra amiga, pelo incentivo, amizade e oportunidades.

Aos funcionários da secretaria do Programa de Pós-graduação em Ciência Ambiental – PROCAM, USP, Luciano de Souza e Julia Ferrarese, pela paciência e gentileza em me ajudar no que era preciso.

Ao coordenador do Programa de Pós-graduação em Ciência Ambiental – PROCAM, USP, Profº Luiz Carlos Beduschi pela gentileza e incentivo nos momentos mais complicados.

À secretária Denise do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental e a funcionária da Biblioteca Erica, ambas do Instituto de Geociências da USP, pela compreensão e auxílio no momento que mais precisei.

Ao querido amigo Heitor Frossard, pelo carinho, pela amizade e pela ajuda na execução das análises laboratoriais na Embrapa.

À Luiza Felix Kede, pelo carinho, ajuda e dicas nas análises de extração sequencial.

Às queridas amigas Camila Lange, Juliana Cibim e Susana Gazire pela amizade e carinho, sem as longas e divertidas conversas e o ombro amigo nas horas difíceis, tudo ia ficar muito mais difícil.

Às super amigas Andréa Castelo Branco, Carol Cichoski, Cris Cuiabália, Michelle de Arruda e Leticia Manolio, pela amizade, carinho e o apoio em todos os momentos, com a companhia de vocês, São Paulo ficou super alegre e colorida!

Às amigas de longa data, que são como irmãs, Rachel Bardy e Thais Fernandes. Agradeço por estarem sempre ao meu lado, mesmo que longe.

Ao pessoal do colégio Iguatemy, em especial as coordenadoras Andrea, Maria Angelica, Maria Helena, a funcionária Regina e as professoras do Francisco. Pela compreensão e carinho.

Ao Sr. Laerte, meu sogro querido, pela acolhida em São Paulo e pelo carinho e apoio que até hoje nos dá em São José dos Campos e à Cida que esteve incansável e diariamente para me ajudar a arrumar a bagunça.

À Capes pela concessão da bolsa de Doutorado ao Programa de Pós-graduação em Ciência Ambiental – PROCAM, USP.

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica:

a vontade”.

Albert Einstein

RESUMO

DOMINGUEZ, Danielle Xanchão. **Avaliação dos riscos ambientais associados à utilização agrícola de lodo de esgoto como condicionador e fertilizante de solo**, 2014. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental (PROCAM), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. 116 f.

Esta tese tem como objetivo avaliar os riscos ambientais envolvidos nos processos de utilização agrícola de lodos de esgoto, como condicionador e fertilizante de solo, ao longo de cinco anos. O presente estudo está inserido em uma pesquisa mais ampla e conduzida desde 1998, a qual, por sua vez, constitui parte de um projeto interdisciplinar de longo prazo e que reúne diversas instituições de pesquisa.

A utilização de lodo de esgoto na agricultura, quando realizada dentro de critérios seguros, agrega baixo custo e impacto ambiental positivo. Ao promover o retorno dos nutrientes ao solo, tal prática se configura como uma alternativa adequada para sua disposição final.

O trabalho baseia-se na análise do efeito da aplicação de lodo de esgoto na acumulação de metais pesados e na disponibilização de nutrientes em um solo classificado como Latossolo. Foram analisados os parâmetros pH, capacidade de troca catiônica (CTC), carbono orgânico e os teores dos macronutrientes: Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Enxofre (S). Os metais considerados micronutrientes para as plantas: Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Zinco (Zn) e Níquel (Ni) e os metais pesados: Cádmio (Cd), Cromo (Cr) e Chumbo (Pb) foram analisados por dois métodos de extração simples (Mehlich 1 e DTPA) e também pelo método da extração sequencial.

Verificou-se que o uso de lodo de esgoto influenciou as propriedades do solo, que tiveram significativas mudanças em quase todos os parâmetros analisados. O estudo aponta, entre outras conclusões, que o uso de lodo é importante para o aumento do teor de fósforo (P) em solos tropicais. Observou-se também que o conteúdo de metais pesados foi maior nas parcelas fertilizadas com lodo de esgoto proveniente da ETE de Barueri (esgoto doméstico e industrial) em relação às áreas tratadas com esgoto oriundo da ETE de Franca (esgoto predominantemente doméstico). Observou-se também que as parcelas que receberam aplicações de lodo superiores à estabelecida pela legislação apresentaram alterações significativas na concentração de enxofre, nitrogênio, fósforo, micronutrientes e metais pesados, aumentando os riscos ambientais associados a tal prática.

Tal conjunto de resultados ratifica a hipótese de que o uso do lodo de esgoto como fertilizante e condicionador de solo, pode ser uma prática adequada e segura. Entretanto, tal procedimento vem exigir não apenas o atendimento aos requisitos legais, sobretudo a taxa de aplicação máxima de lodo de esgoto permitida, como também o monitoramento frequentemente a fim de evitar impactos negativos.

Palavras – chave: lodo de esgoto, metal pesado, nutrientes.

ABSTRACT

DOMINGUEZ, Danielle Xanchão. **Environmental Impacts of Application of Sewage Sludges to Agricultural Land**. 2014. Doctorate Thesis. Graduate Program of Environmental Science, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. 116 f.

The purpose of this research was to identify and assess the risks related to the use of sewage sludge on agricultural land, analyzing the accumulation of heavy metals and the availability of nutrients in a soil classified as Oxisol.

The parameters pH, CEC (cation exchange capacity), organic carbon and the levels of macronutrients N (nitrogen), P (phosphorus) and S (Sulfur) were analyzed. Single and sequential extraction procedures were applied to measure the metals considered micronutrients to plants - Cu (Copper), Fe (iron), Mn (Manganese), Zn (zinc), and Ni (nickel) - and the heavy metals: Cd (Cadmium), Cr (chromium) and Pb (Lead).

The results obtained confirm the hypothesis that the use of sewage sludge can be adequate and safe. However, for large-scale adoption of this procedure, it is recommended not only require compliance to legal requirements, specially the maximum amount of sewage sludge application permitted, as well as frequent monitoring are recommended in order to avoid potential negative impacts.

Keywords: sewage sludge, heavy metals, nutrients,

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11
Cap. 1	ASPECTOS DE SANEAMENTO AMBIENTAL E RISCOS SOCIOAMBIENTAIS	14
	1.1. Saneamento enquanto política pública: aspectos históricos e suas interfaces com as agendas de saúde e meio ambiente	14
	1.2. Contribuições da “teoria do risco”	17
Cap. 2	LODO DE ESGOTO; CARACTERIZAÇÃO, USOS E RISCOS	19
	2.1. Uso do lodo de esgoto na Agricultura: utilidade, riscos e oportunidades	19
	2.2. Definição e produção de lodo de esgotos	23
	2.3. Composição do lodo, principais classes de contaminantes presentes e riscos ambientais associados ao uso de lodo na agricultura	24
Cap. 3	ASPECTOS LEGAIS DO USO AGRÍCOLA DO LODO DE ESGOTO	28
	3.1. Contextualização	28
	3.2. Lodo de esgoto; conceito legal, identificação e classificação	30
	3.3. Armazenamento e transporte	31
	3.4. Destinação e reuso: principais marcos legais	32

SUMÁRIO (cont.)

Cap. 4	METODOLOGIA	38
	4.1. Apresentação	38
	4.2. Detalhamento metodológico	42
	4.2.1. Avaliação das características químicas do solo	42
	4.2.1.1 Determinação do pH	42
	4.2.1.2. Determinação do teor de Carbono orgânico	43
	4.2.1.3. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	44
	4.2.2. Determinação do teor de nutrientes	46
	4.2.2.1. Determinação dos macronutrientes (N, P, S)	46
	4.2.2.2. Determinação de micronutrientes	52
	4.2.3. Determinação dos metais pesados	53
	4.2.4. Apresentação dos Métodos de Extração	53
Cap. 5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
Cap. 6.	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	105
	REFERÊNCIAS	106

INTRODUÇÃO

Esta Tese tem como objetivo avaliar o risco ambiental envolvido nos processos de utilização agrícola de lodos de esgoto, como condicionador e fertilizante de solo ao longo de cinco anos.

O presente estudo está inserido em uma pesquisa mais ampla e conduzida desde 1998, a qual, por sua vez, constitui parte de um projeto interdisciplinar de longa duração e de escopo mais ampliado denominado “Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto”, conduzido por uma rede de instituições capitaneadas pela EMBRAPA.

A contribuição do presente estudo tem por objetivos específicos:

- Determinar os níveis de acumulação residual de nutrientes em solo (latossolo), após aplicação recorrente de lodo de esgoto;
- Determinar os riscos e níveis de acumulação residual de metais pesados em solo (latossolo) sob recorrente aplicação de lodo de esgoto.

JUSTIFICATIVA

O Brasil transformou-se de país agrário para país urbano nos últimos cinquenta anos, apresentando hoje cerca de 85% de sua população concentrada em áreas urbanas (IBGE, 2010). Esse acelerado processo de urbanização vem sendo acompanhado de desafios crescentes no campo do saneamento ambiental. Políticas de incentivo ao saneamento básico e à instalação de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) têm sido estimuladas para que as águas residuárias sejam coletadas e tratadas devidamente antes da devolução aos mananciais.

A partir de 2001, com a aprovação do Estatuto das Cidades, foram estabelecidos novos marcos regulatórios de gestão urbana, como as leis de saneamento básico e de resíduos sólidos. O Estatuto regulamentou os artigos nº 182 e nº 183 da Constituição Federal e estabeleceu as condições para uma reforma urbana nas cidades brasileiras (BRASIL, 2012b). Tal marco regulatório vem sendo progressivamente ampliado, através, por exemplo, da Lei Federal de Saneamento Básico (Lei nº 11.445 de 2007, que estabeleceu as diretrizes para a prestação dos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos), e, principalmente, com a implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305 de 2010).

Em tal contexto, muitas cidades iniciaram, nas últimas décadas, a construção de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) para o tratamento das águas residuárias. Desse tratamento resulta a produção do lodo de esgoto, resíduo que – por sua vez - necessita de uma adequada disposição final para não causar problemas ambientais e de saúde pública.

No Brasil, na maioria dos casos, a destinação final do lodo é o aterro sanitário. Além do alto custo, que pode chegar a 50% do custo operacional de uma ETE, a disposição de um resíduo com elevada carga orgânica no aterro agrava ainda mais o problema com o manejo dos resíduos sólidos urbanos.

O uso para fins agrícolas está entre as diversas alternativas existentes para a destinação do lodo de esgoto. Também se apresenta como uma das mais convenientes, pois o lodo de esgotos é rico em nutrientes e possui alto teor de matéria orgânica, sendo recomendada sua aplicação como condicionador de solo e fertilizante. Além disso, sob o ponto de vista ambiental, a utilização agrícola do lodo de esgoto é uma alternativa das mais adequadas, propiciando também economia de energia e reservas naturais, na medida em que diminui as necessidades de fertilização mineral.

Entretanto, apesar de representar uma forma de contribuição para a resolução ambientalmente segura de um problema que tende a se agravar à medida que sejam ampliados os sistemas de coleta e tratamento de esgoto no país, o uso agrícola de lodo de esgoto ainda não foi amplamente difundido no Brasil.

Vários estudos no país comprovaram a eficácia do uso agrícola de lodo de esgoto, todavia, a possível presença de poluentes como metais pesados, patógenos e compostos orgânicos persistentes são fatores que podem provocar impactos ambientais negativos.

Uma vez adicionados ao solo, alguns dos poluentes podem entrar na cadeia alimentar ou acumular-se no próprio solo, no ar, nas águas superficiais, nos sedimentos e nas águas subterrâneas, prejudicando as propriedades químicas e biológicas dos solos, provocando toxidez nas plantas e animais e também danos ambientais, agronômicos e sanitários. Portanto, é necessária uma rigorosa regulamentação para a adição do resíduo ao solo, bem como estudos que determinem riscos ambientais a curto e longo prazos considerando tais fatores, de forma a não meramente transferir um problema urbano para o meio rural, e sim utilizar as potencialidades do resíduo como um insumo seguro.

Nesse sentido, a presente Tese se propõe a contribuir para o avanço desse campo de investigação, analisando os riscos e os níveis de acumulação residual de metais pesados em solos nos quais o lodo foi empregado.

O PROBLEMA DA PESQUISA E HIPÓTESE

A questão central que norteia esta pesquisa é a análise dos riscos ambientais associados ao uso agrícola do lodo de esgoto. Conforme será explicitado ao longo desse trabalho, os possíveis ganhos relacionados ao incremento da fertilidade e à melhoria nas qualidades química e física do solo precisam ser avaliados, mensurados e ponderados à luz dos potenciais riscos, notadamente em relação à contaminação do solo agrícola por metais pesados.

A partir deste cenário a pergunta de pesquisa que norteou essa investigação foi assim formulada:

“Quais os limites e possibilidades de uso do lodo de esgoto como insumo agrícola, considerando, de um lado, seu potencial enquanto fertilizante e condicionador de solos, e de outro, o risco de contaminação desses solos por metais pesados?”

Em resposta, defende-se a hipótese de que **“o uso de lodo de esgoto pode contribuir favoravelmente à aplicação agrícola e positivamente como solução ambiental mais correta, desde que seja realizado dentro de critérios seguros”**.

Para corroborarmos tal hipótese, o presente projeto apoiou-se não apenas na revisão teórica e dos marcos legais relacionados ao tema como – principalmente – toma por base um extenso conjunto de análises laboratoriais desenvolvidas no Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Embrapa Solos), análises essas que permitiram avaliar tanto o impacto na fertilidade e melhorias das propriedades do solo, quanto o comportamento e mobilidade dos metais pesados no solo, ao longo do tempo.

CAPÍTULO 1 – ASPECTOS DE SANEAMENTO AMBIENTAL E RISCOS SOCIOAMBIENTAIS

1.1. Saneamento enquanto política pública: aspectos históricos e suas interfaces com as agendas de saúde e de meio Ambiente.

A preocupação com a temática do saneamento tem sido uma constante ao longo da história humana. A busca de soluções voltadas, principalmente, à provisão de água e ao afastamento de esgotos e de resíduos tem permeado a história das civilizações. Se desde seus primórdios o abastecimento de água e os serviços de esgotamento sanitário se mostraram como aspectos vitais para a sobrevivência das populações e para o funcionamento da economia, com o crescimento dos núcleos urbanos ficou patente as interfaces com os aspectos de saúde pública e, mais recentemente, com a dimensão ambiental associada ao tema saneamento.

No Brasil, assim como nos demais países do mundo, a demanda por soluções de saneamento tem acompanhado a aceleração do processo de urbanização. Inicialmente, e limitada aos poucos núcleos urbanos mais consolidados no período colonial, temos a construção de aquedutos e chafarizes. A partir de meados do século XIX a cidade do Rio de Janeiro, na qualidade de capital imperial, se vê já palco de reformas urbanísticas relacionadas a uma lógica higienizadora. Assim, historicamente, no campo do saneamento, as diferentes estratégias implementadas ao longo do tempo explicitam e ilustram distintas concepções conceituais e políticas.

Nesse sentido, a teoria miasmática, principal referência teórica no século XVIII na área da saúde, atribuía às forças do mundo natural como fonte das doenças. Assim, a forma de combate estaria também focada no meio físico, mediante intervenções que propiciassem, por exemplo, a maior circulação de ar e penetração da luz do sol nos ambientes.

A partir do século XIX, calcada numa abordagem tecnicista, a explicação da doença ganharia uma conotação social e segregacionista, relacionando a doença como uma decorrência direta da pobreza e das péssimas condições de habitação impostas à parcelas crescentes das populações das cidades (UNESCO, 2013). Nesse período diversos episódios epidêmicos foram

registrados, entre os quais a epidemia de cólera ocorrida na capital imperial entre 1848 e 1850, fato esse que motivou, em 1853, a abertura da concessão da exploração dos serviços de esgotamento, tendo como vencedora a Rio de Janeiro City Improvements Company, uma empresa privada de capital inglês.

Com a proclamação da República, o rápido e desordenado crescimento das cidades reforçou a associação entre doença e o espaço urbano em formação, propiciando que a agenda da saúde passasse a ser pauta não apenas dos profissionais desse setor, passando a incorporar a contribuição de engenheiros e urbanistas. Na então capital federal, como ilustrativo, as ações higienistas se associam a grandes intervenções urbanísticas, como aterramentos de lagoas e o desmorte de morros (PONTE, 2010).

Outro destaque desse período é a criação, em 1918, da Liga Pró-Saneamento, que congregou diversos intelectuais em torno da agenda sanitária, articulação essa que favoreceu a criação do Serviço de Profilaxia Rural em 1918, e, no ano seguinte, do Departamento Nacional de Saúde Pública (BRITTO, 1995).

Em 1935 a reforma do Ministério de Educação e Saúde Pública instituiu 12 serviços nacionais centralizados, cada um deles voltado para uma endemia específica, entre os quais o Serviço Nacional de Águas e Esgotos, explicitando a tentativa de articular o tema do saneamento ao conjunto de políticas de saúde, estrutura essa que se manteve até 1953. Entretanto, na prática, assistia-se ao crescente afastamento entre as visões de saúde pública preventiva (incluindo-se o saneamento) e a assistência médica-hospitalar. A gestão das políticas de saneamento, a partir da segunda metade da década de 1940 e ao longo da década de 1950, é marcada pela expansão dos Serviços Autônomos de Águas e Esgotos, agências de âmbito municipal. Em paralelo, a partir dos anos 1960, com a emergência da questão urbana enquanto agenda específica, o afastamento entre as políticas públicas de saúde e de saneamento se consolida.

Ao final da década de 1960, no contexto da modernização autoritária, é institucionalizado o Plano Nacional de Saneamento (Planasa), que começa a operar de forma estruturada a partir de 1971, tendo como suporte financeiro o Banco Nacional da Habitação, BNH. Se o censo de 1970 informava que à época apenas 26,7 milhões de brasileiros, (50,4% da população urbana), eram abastecidos com água potável e 10,1 milhões servidos pela rede de esgotos; quinze anos depois - em 1985 - a Pesquisa Nacional de Domicílios do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

(IBGE) - assinalava que 82,8 milhões de brasileiros ou 87% da população urbana eram abastecidos com água potável, números que explicitam o impacto dessa estratégia na expansão dos serviços (MONTEIRO, 1995).

O PLANASA reforçou o papel das Companhias Estaduais de Saneamento, associando um modelo de regulação centralizada no Governo Federal, com consequente redução da autonomia e da participação dos municípios. Porém, a partir da segunda metade da década de 1980 o modelo PLANASA começou a mostrar sinais de esgotamento, tendo como fatores tanto a crise nas fontes de recursos do Governo Federal, como o processo de redemocratização marcado pelo fim do regime militar e pela promulgação da Constituição Federal de 1988, de forte viés municipalista.

A década de 1990 é marcada por um processo de transição e por disputa de projetos, sem que houvesse a consolidação de um novo modelo institucional para a política de saneamento. Na década seguinte, marcos importantes nessa trajetória são, em 2001, a Lei 0.257 (Estatuto das Cidades) e, em 2003, a criação do Ministério das Cidades.

As diretrizes nacionais para o saneamento básico e para a política federal de saneamento básico são enfim consolidadas em 2007, através da Lei nº 11.445 ¹, de 05/01/2007. Esse marco regulatório é complementado ainda pelos seguintes instrumentos: Decreto 7.217, de 21/06/10 que Regulamenta a Lei de Saneamento; a Lei 12.305, de 02/08/2010 que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos ²; e pelo Decreto nº 7.404, de 23/12/2010, que regulamenta a Lei 12.305/2010.

¹ A Lei Nacional de Saneamento Básico, nº 11.445 de 2007, tem como um dos princípios, a universalização dos serviços de saneamento básico, para que todos tenham acesso ao abastecimento de água de qualidade e em quantidade suficientes às suas necessidades, à coleta e tratamento adequado do esgoto e do lixo, e ao manejo correto das águas das chuvas. Esta mesma lei pressiona os municípios, porque exige a elaboração do Plano Municipal de Saneamento Básico como instrumento de planejamento para a prestação dos serviços públicos de saneamento básico para que os mesmos recebam recursos do governo federal.

² A Lei nº 12.305 de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, tem como um dos objetivos fundamentais estabelecidos, a ordem de prioridade para a gestão dos resíduos, que deixa de ser voluntária e passa a ser obrigatória. A Política Nacional de Resíduos Sólidos tem, como pilares: a não geração; redução; reutilização; reciclagem; tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

1.2.Contribuições da “teoria do risco”

Tal expansão das políticas de saneamento, tanto em seus aspectos institucionais, quanto notadamente através da instalação de estações de tratamento de efluentes tem – a despeito do déficit histórico - avançado progressivamente. Paradoxalmente, tais conquistas no campo ambiental e da saúde pública, deparam-se agora com o desafio da disposição adequada do principal subproduto residual oriundo do processo de tratamento de águas residuárias: o lodo de esgoto.

Conforme já abordado anteriormente, tanto a disposição final, quanto o reaproveitamento desse material envolve riscos que precisam ser avaliados criteriosamente, riscos esses relacionados principalmente à presença de metais pesados, de compostos orgânicos tóxicos e/ou persistentes, de patógenos, bem como ao risco de contaminação das águas superficiais por nitrato, além do potencial de salinização ou de acidificação do solo.

Tanto a disposição final quanto a reutilização desse resíduo, quando conduzidas de forma inadequada, significam a ampliação dos passivos ambientais aos quais a sociedade contemporânea se vê progressivamente exposta. A expansão desses passivos, provenientes do processo produtivo industrial e do modelo de desenvolvimento e organização social adotado (RAMIRES, 2008), ganha maior complexidade dada à acelerada dinâmica de urbanização brasileira associada à forte característica de concentração de renda do país, o que se refletiu na redistribuição socioespacial dos riscos bastante perversa (RIBEIRO, 2010).

Tal fenômeno é característico de sociedades contemporâneas, configurando o que BECK (2005) veio a denominar de “sociedade de risco”.

A partir das décadas de 60 e 70 do século XX se tornaram mais evidentes e generalizados os sinais de uma crise socioambiental de amplas proporções e dotada de novas características. Nesse período, fica também sinalizado o fenômeno observado por Ulrich Beck, no qual a produção social de riqueza passa a ser sistematicamente acompanhada pela produção social de riscos.

Para BECK (2005) a sociedade industrial – caracterizada historicamente pelos conflitos relacionados à produção e distribuição da riqueza – vem sendo substituída por uma nova

conformação social, a chamada Sociedade de Risco, na qual a base dos conflitos estaria justamente relacionada aos processos de produção e de exposição aos riscos. Nesse sentido seria mais pertinente falarmos não mais de uma sociedade que distribui seus bens, mas sim de uma sociedade que reparte seus males e danos.

Apesar de, para Beck, os riscos da modernidade não estarem necessariamente associados a determinadas classes sociais ou territórios (pois esses riscos teriam como característica intrínseca disseminação ampla e baixa previsibilidade) o próprio autor observa a possibilidade do risco fortalecer a sociedade de classes, posto que os ricos teriam maiores possibilidades de não exposição aos riscos (devido terem maior acesso à informação e melhores condições - econômicas, sociais, culturais, político-institucionais - de remediar os efeitos do risco, de recuperar-se de agravos decorrentes da exposição a uma situação de risco (ZANIRATO *et al.*, 2008; ARAUJO, GUNTHER, 2008).

Em sua Teoria da Sociedade de Risco, BECK apresenta algumas características da crise socioambiental contemporânea, notadamente a *“dificuldade, ou impossibilidade em certos casos, de perceber, prever, calcular, compensar e atribuir responsabilidade sobre os novos riscos produzidos pela modernidade industrial e técnico-científica”* (LIMA, 2002.p.3). Nesse sentido, os riscos ambientais e tecnológicos são centrais para entender a sociedade moderna.

A correlação entre os riscos e os avanços tecnológicos é salientada por Veyret. Para a autora, o sentimento de insegurança é paradoxalmente alimentado pelo *“pelo próprio progresso da segurança, pelo desenvolvimento das ciências e de técnicas cada vez mais sofisticadas”* (VEYRET, 2007, p. 14).

Ainda segundo VEYRET, 2007 (*apud* ZANIRATO, 2008), os riscos contemporâneos, sejam eles de origem natural ou de origem tecnológica, são decorrentes de escolhas políticas ou econômicas do passado, as quais só podem ser compreendidas no contexto de sua ocorrência. Portanto, conforme conclui ZANIRATO, 2008, *“os riscos e a percepção que se tem deles não podem ser enfocados sem que se considere o contexto que os produziu”* (ZANIRATO, 2008).

BECK (2005) apresenta três cenários para a orientação política nesse contexto: o retorno à sociedade industrial, a democratização do desenvolvimento tecnológico e a emergência de políticas diferentes, o que requer novas instituições políticas e novas deliberações sobre o risco, com envolvimento das organizações e fóruns da sociedade civil (ARAUJO, GUNTHER, 2008).

CAPÍTULO 2 - LODO DE ESGOTO: CARACTERIZAÇÃO, USOS E RISCOS

Esse Capítulo objetiva apresentar as principais justificativas para o uso de lodo de esgoto na agricultura, apontando também os potenciais riscos associados a essa prática. Após uma breve descrição sobre o processo de produção desse resíduo nas Estações de Tratamento de Esgotos, serão também apresentadas as principais classes de contaminantes, com destaque para os metais pesados.

2.1. Uso do lodo de esgoto na Agricultura: utilidade, riscos e oportunidades;

A história humana tem, desde seus primórdios, intrínsecas relações com o solo. Inicialmente, colhendo da terra os seus produtos, através do extrativismo, e com o passar do tempo aprendendo a cultivá-lo, com progressivos avanços nos campos da ciência e da tecnologia. Ao longo dessa trajetória, é inegável que o modelo de desenvolvimento agrícola baseado em insumos oriundos de fontes não renováveis permitiu contínuos aumentos de produção e de produtividade, impactando diretamente a qualidade de vida das populações humanas. Porém, tal modelo, contextualizado ao processo caracterizado como “revolução verde”, repassou este custo ao ambiente, gerando a insustentabilidade das atuais relações entre a natureza e a sociedade. Em paralelo, com o aumento crescente da necessidade de produção de alimentos, fibras e recursos energéticos renováveis, a agricultura brasileira tem sido muito pressionada, principalmente no que se refere ao aumento de produtividade nas áreas próximas dos grandes centros de consumo. Frente a tal dilema, temos assistido a uma progressiva atenção com o desenvolvimento e disseminação de práticas voltadas tanto à conservação de solo e água nos agroecossistemas, como também direcionadas à maior retenção de carbono no solo.

No tocante ao sequestro e manutenção de carbono orgânico nos solos agrícolas, temos hoje ciência que determinados modelos de produção que trazem tal preocupação contribuem não apenas para o aumento de produtividade, mas também para a mitigação do fenômeno das mudanças climáticas. Tal aspecto, de relevância global, explicita e ilustra a importância de

ampliarmos o conhecimento científico acerca da dinâmica e comportamento de compostos orgânicos no solo. No contexto brasileiro, cujas condições edafoclimáticas favorecem, quando comparadas com as de clima temperado, a presença de solos mais intemperizados, lixiviados, quimicamente pobres e carentes de matéria orgânica, tal preocupação é mais premente ainda.

A matéria orgânica é um componente fundamental para a manutenção da qualidade do solo, pois está envolvida em diversos processos físicos, químicos e biológicos, influenciando sua fertilidade e contribuindo para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Também é fato conhecido que as fontes tradicionais de matéria orgânica são de disponibilidade e qualidade instáveis, além de escassas e caras. Assim, há a necessidade premente de busca de novas alternativas, mais baratas e de produção segura e constante. A manutenção ou recuperação dos teores de matéria orgânica e da capacidade produtiva do solo pode ser alcançada pela utilização de insumos orgânicos. Por sua vez, as atividades de produção urbana, industriais ou agrícolas geram resíduos orgânicos em quantidade significativas que muitas vezes são desperdiçados, enquanto poderiam ser reutilizados, principalmente em benefício da agricultura.

Nesse sentido, tem sido crescente a perspectiva de utilização do lodo de esgoto como condicionador e fonte de matéria orgânica para os solos agrícolas. Tal perspectiva de aumento progressivo do lodo de esgoto também se explica, no caso brasileiro, pela maior geração desse resíduo, fruto da expansão dos serviços de saneamento. Dados do SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento) comprovam que, apesar do déficit histórico, os índices de atendimento à população referente aos serviços de água e esgoto avançaram e melhoraram nos últimos anos³. Esse aumento da produção de lodo de esgoto gerado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) se deve, por sua vez, ao acelerado crescimento urbano e às políticas públicas associadas à implementação das Leis nº 11.445 de 2007, Lei Nacional de Saneamento Básico, e nº 12.305 de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos.

³ Em 2012, dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento apontavam 1.048 municípios (18,8% do total do país) sem sistema público de esgotos.

Conforme exposto, a gestão de resíduos sólidos urbanos no Brasil vem recebendo crescente atenção, considerando os impactos e riscos ambientais que representam em suas diversas fases, da coleta até a disposição final. Neste contexto, o tratamento de esgotos e a adequada disposição do lodo são requisitos fundamentais para o saneamento ambiental das áreas urbanas e adjacências.

Diante da necessidade de preservação ambiental ao se destinar corretamente os resíduos sólidos resultantes do tratamento de esgoto, surge o desafio de encontrar formas economicamente viáveis e ecologicamente seguras para reutilizar o lodo, reintegrando um produto de descarte ao ciclo produtivo (GODOY, 2013).

No Brasil, o aterro sanitário, ainda é a destinação final do lodo de esgoto mais utilizada, agravando o problema com o lixo urbano e caminhando em sentido oposto às orientações preconizadas na Política Nacional de Resíduos Sólidos. Com a ampliação dos sistemas de coleta e tratamento de água e esgotos no país - e consequente demanda crescente de áreas para a disposição final adequada – tal problema tende a se agravar.

A partir desta problemática, soluções são buscadas para uma correta destinação final e reciclagem do lodo de esgoto, convertendo-o de rejeito à matéria-prima com valor agregado.

Neste cenário, o uso de lodo de esgoto na agricultura certamente se mostra como promissora alternativa de utilização deste resíduo. Isso decorre tanto pelo baixo custo envolvido em sua disposição como, de forma relevante, por sua contribuição enquanto fonte de carbono e nutrientes. Suas características físico-químicas também o tornam um excelente condicionador de solo, podendo auxiliar na melhoria das práticas agrícolas utilizadas atualmente em nosso país.

Tal reciclagem do lodo na agricultura é viável e desejável se realizada de forma correta e segura, sendo fundamental que o lodo atenda aos requisitos necessários quanto às concentrações de patógenos e metais pesados. Logo, a disposição do lodo no solo, principalmente para seu potencial aproveitamento agrícola, não pode ser vista unicamente com o objetivo de eliminar um grande e significativo problema urbano, meramente transferindo-o de lugar. Pelo contrário, seu uso agrícola demanda a produção de um insumo com qualidade garantida, com composição conhecida e segura, com comportamento previsível ao longo do tempo.

Nesse sentido, as experiências negativas oriundas de uma prática inadequada podem inviabilizar esta alternativa no futuro, face à resistência que podem gerar na sociedade, decorrentes dos potenciais danos ambientais, agronômicos e sanitários (ANDREOLI & BONNET, 1998).

Sendo assim, os benefícios do uso do lodo de esgoto na agricultura devem ser avaliados sob o ponto de vista da segurança à saúde humana e do meio ambiente e dos custos comparativos às demais alternativas de disposição.

2.2. Definição e Produção do lodo

O termo “lodo” tem sido utilizado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos, tendo como base a Resolução CONAMA 375/2006, que “Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados”. Em seu Art. 2º a CONAMA 375/2006 define, sumariamente, o lodo de esgoto como o “resíduo gerado nos processos de tratamento de esgoto sanitário”.

No contexto europeu, a Diretiva 86/278/CEE, relativa “à proteção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lodos de esgoto” inclui na definição de lodo as

“lamas residuais provenientes de estações de depuração que tratam águas residuais domésticas ou urbanas e de outras estações de depuração que tratam águas residuais de composição similar às águas residuais domésticas e urbanas; as lamas residuais de fossas sépticas e de outras instalações similares para o tratamento de águas; e as lamas residuais provenientes de demais tipos de estações de depuração”.

O lodo tem origem nos processos biológicos de tratamento de esgotos, onde parte da matéria orgânica é absorvida e convertida em biomassa microbiana. Esse material é composto principalmente de sólidos biológicos, e quando adequadamente tratado, de modo a permitir seu uso na agricultura, recebe também a denominação de bio-sólido (ANDREOLI et al., 2006). A literatura internacional sobre o tema vem progressivamente consolidando o uso do termo bio-sólido como referente aos sólidos orgânicos provenientes de estação de tratamento de águas residuais, desde que tenham sido objeto de processos de estabilização, permitindo assim seu uso na agricultura, distinguindo-os assim dos lodos não estabilizados (Wang *et al.*, 2008). Ao longo dessa Tese, em função desta estar especificamente focada no uso agrícola desses resíduos, as denominações “lodo de esgoto” e bio-sólido são consideradas como equivalentes. Ademais, posto o principal marco regulatório vigente no Brasil sobre o tema – a Resolução CONAMA nº 375, que trabalha unicamente com as denominações “lodo de esgoto”, ou ainda, “lodo de esgoto estabilizado” em detrimento ao termo bio-sólido, assim também será feito nesse estudo. Da mesma maneira, a Instrução Normativa nº 25/2009, publicada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ao estabelecer as “normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura”, não faz referência à terminologia bio-sólido, utilizando-se unicamente a nomenclatura “lodo de esgoto”, assim

definido: *“matéria-prima proveniente do sistema de tratamento de esgotos sanitários, possibilitando um produto de utilização segura na agricultura, atendendo aos parâmetros estabelecidos no Anexo III e aos limites máximos estabelecidos para contaminantes”*.

Embora o lodo gerado nas Estações de Tratamento de esgoto (ETE) represente, em média, menos de 3% do volume total do esgoto tratado, seu gerenciamento é bastante complexo e demanda custos elevados (ANDREOLI, 2006). Em geral, no tratamento primário, para cada um milhão de litros de esgoto tratado são gerados cerca de 3.000 litros de lodo. Em seguida, no tratamento secundário, o incremento da atividade microbiana propicia a conversão dos sólidos dissolvidos em sólidos suspensos, constituintes da biomassa microbiana, a qual, ao ser precipitada, gera o lodo secundário. (ANDREOLI et al., 1998).

2.3. Composição do lodo, principais classes de contaminantes presentes e riscos ambientais associados ao uso do lodo na agricultura.

A composição do lodo sofre variações conforme as características do esgoto que lhe dá origem, do sistema de tratamento empregado, do sistema de estabilização e higienização adotado e das condições de armazenamento deste produto na ETE. No caso das características em função de origem, cabe aqui destacar a distinção entre a ETE Franca, que recebe esgoto predominantemente doméstico, da ETE de Barueri, que recebe tanto esgoto doméstico quanto industrial. No capítulo “Material e Métodos” serão descritas as especificidades dos sistemas empregados nas ETE’s de Franca e Barueri, provedoras dos lodos usados na pesquisa.

A composição final do lodo influenciará diretamente o quadro de riscos ambientais associados à sua utilização na agricultura, notadamente no tocante à presença de metais pesados, agentes patogênicos, micropoluentes orgânicos e Nitrogênio.

Patógenos: a presença de patógenos é indesejada no lodo por colocar em risco tanto as pessoas que efetuam a sua manipulação, quanto pela possibilidade de contaminação do solo e das culturas agrícolas. *Estreptococos*, *Salmonella sp.*, *Shigella sp.*, larvas e ovos de helmintos, protozoários (cistos) e vírus (enterovírus e rotavírus) compõem a lista dos agentes patogênicos mais relevantes associados ao uso do lodo na agricultura. Tais microrganismos patogênicos

apresentam comportamento bastante diversificado: enquanto alguns destes patógenos não suportam o ambiente edáfico por mais de algumas horas outros, como ovos de helmintos, podem permanecer viáveis por vários anos (PEGORINI, 1999). Entretanto, técnicas de higienização do lodo – como a calagem e a compostagem – permitem a minimização dos riscos causados por esse conjunto de agentes patogênicos (ANDREOLI, 1998).

Outra risco de contaminação associada ao lodo de esgoto diz respeito aos micropoluentes orgânicos, categoria na qual incluem-se os hidrocarbonetos aromáticos, fenólicos, pesticidas, polibromenatos, bifenil (PBBs), policlorinato bifenil (PCBs) e outros materiais persistentes altamente tóxicos (SANEPAR, 1999). Por serem em geral resistentes à biodegradação e possuírem baixa solubilidade e mobilidade são substâncias com grande potencial de risco à saúde humana e ao meio ambiente.

Em contrapartida, a alta mobilidade e solubilidade de determinados compostos podem por sua vez configurar risco de contaminação, como é o caso do nitrato, oriundo da mineralização do Nitrogênio, elemento sempre encontrado com elevado teor no lodo de esgoto. A alta mobilidade do nitrato no solo favorece sua percolação, podendo assim ter impacto importante na contaminação das águas subterrâneas.

Entretanto, a despeito dos riscos de contaminação acima citados merecerem atenção, um dos aspectos sempre e diretamente associado aos riscos do uso de lodo de esgoto na agricultura diz respeito à presença de metais pesados, sendo esse um dos maiores entraves a maior difusão dessa prática.

A presença de metais pesados no lodo de esgoto tem como maior contribuinte os efluentes industriais. Entretanto, há contribuições advindas também dos rejeitos domésticos e das águas pluviais.

Os metais pesados podem ocorrer naturalmente nos solos, devido à sua presença na constituição de suas rochas de origem. Porém, sua concentração é muito baixa e nestas condições, tende a ser retido no solo por adsorção, principalmente na forma não trocável (McBRIDE, 1989) e, conseqüentemente não disponíveis para as plantas e os organismos vivos. A concentração de metais pesados no solo também podem ser influenciadas por fenômenos naturais e ações antrópicas. Onde as principais fontes antrópicas de metais são: fertilizantes, pesticidas,

combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais e principalmente, mineração, fundição e refinamento (TAVARES, 1992).

O termo “metais pesados” possui diversas definições, baseadas na densidade atômica, peso, número atômico ou propriedades químicas. Porém, a definição mais frequente está relacionada com efeitos adversos que esses metais ou metalóides podem causar a saúde humana. Nesse contexto, são incluídos elementos que quando em baixas concentrações, são essenciais aos seres vivos. Esse termo é frequentemente utilizado para elementos como Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Arsênio (As), Níquel (Ni) e Zinco (Zn). A toxicidade desses elementos está relacionada com sua concentração e biodisponibilidade (GUIMARÃES, 2007).

Para uma corrente de autores o termo “metais pesados” tem sido utilizado de maneira imprecisa, dado que metal pesado é todo metal que apresenta alto peso específico. Porém, como os primeiros metais identificados, como sendo tóxicos e bioacumulativos, por exposição ambiental foram Hg, Pb e Cd, os três com alto peso específico, todos os outros elementos que apresentaram tais propriedades passaram a ser englobados dentro desta terminologia (TAVARES, 1992).

Uma importante característica desses elementos é a tendência em formar ligações reversíveis com um grande número de compostos. Estes elementos não são biodegradáveis e participam do ciclo ecobiológico global no qual a água tem papel principal (TOMAZELLI, 2003). Esses metais reagem com ligantes presentes nas membranas o que lhes confere as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia trófica e persistência no ambiente, podendo causar sérios problemas aos organismos vivos. O processo de bioacumulação é responsável pela concentração desses elementos nos organismos e a biomagnificação desses metais é uma das formas pela qual esses elementos atingem altas concentrações na biota, visto que os níveis aumentam progressivamente ao longo da cadeia trófica, atingindo níveis elevados nos organismos predadores que ocupam o topo da cadeia alimentar (BAIRD, 1995 apud TOMAZELLI, 2003).

As propriedades de bioacumulação e biomagnificação se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para a espécie humana. A persistência no ambiente garante que os efeitos continuem ao longo do

tempo mesmo depois de cessada as emissões (TAVARES, 1992). Muitos metais são essenciais à vida, porém suas concentrações naturais estão na faixa de parte por milhão ou parte por bilhão, sendo a natureza encarregada de oferecer tais quantidades para a manutenção da vida. Outros metais não são essenciais ao ciclo biológico, sendo suas concentrações naturais na faixa de parte por bilhão ou parte por trilhão. Nos dois casos, concentrações acima dessas citadas, passam a ser tóxicas (TAVARES, 1992). Elementos químicos, tais como: alumínio, cádmio, arsênio, urânio, chumbo, cromo, tálio, mercúrio, prata e ouro não são considerados micronutrientes essenciais. Níquel, cobalto e vanádio podem ser essenciais para um limitado número de espécies.

Interações

É importante também atentar para os efeitos que a aplicação de lodo pode provocar em suas interações com o solo, observando seus impactos na comunidade de organismos, na dinâmica de carbono e nitrogênio, nas propriedades físicas e químicas, no comportamento dos metais pesados, dos compostos orgânicos persistentes e dos patógenos humanos nos solos tropicais (BETTIOL a, 2006).

É fato que a aplicação do lodo de esgoto causa alterações nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e consequentemente na estrutura e funcionamento do agroecossistema, sendo a comunidade microbiana um dos componentes mais sensíveis, podendo ser utilizada como indicador da qualidade dos solos (DICK, 1994; GILLER et al., 1998). A aplicação de lodo de esgoto pode estimular, devido ao aumento de carbono e nutrientes disponíveis, ou inibir, devido à presença de metais pesados e outros poluentes, a atividade microbiana do solo (BAATH, 1989; PONTES, 2002; apud BETTIOL b, 2006).

Os microrganismos responsáveis pela decomposição e mineralização da fração orgânica utilizam parte dos compostos contidos nos resíduos como fonte de nutrientes e energia para a formação de sua biomassa (BROOKES, 1995; PONTES, 2002).

CAPÍTULO 3 – ASPECTOS LEGAIS DO USO AGRÍCOLA DO LODO DE ESGOTO

3.1. Contextualização

No Brasil, a alternativa do uso agrícola de lodo de esgoto ainda não foi amplamente disseminada. Porém, há tempos, já faz parte de programas nacionais de controle de impactos ambientais. A Agenda 21, principal instrumento aprovado na Conferência Mundial de Meio Ambiente - Rio 92, possui dois capítulos, nos quais esta temática está inserida: no capítulo quatorze, que aborda a “Promoção do Desenvolvimento Rural e Agrícola Sustentável” e no capítulo vinte e um, onde o tema é “Manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos e questões relacionadas com esgotos”. Transferindo as temáticas para um recorte brasileiro podemos destacar que no capítulo quatorze, vários aspectos da atual situação da agricultura brasileira são abordados. A discussão sobre a necessidade da recuperação de solos erodidos e empobrecidos, sendo uma das práticas incentivadas para conservação e recuperação dos solos, a utilização do lodo de esgotos domésticos em solos agrícolas, com a premissa de que não ocorram impactos ambientais negativos. Já no capítulo vinte e um, a definição de quatro programas prioritários: a redução da produção de resíduos sólidos, o aumento da reutilização e reciclagem, a promoção de depósitos e tratamento ambientalmente saudáveis e, por fim, a ampliação do alcance dos serviços que se dedicam aos resíduos sólidos.

Em 2001, com a aprovação do Estatuto das Cidades, foram estabelecidos novos marcos regulatórios de gestão urbana. Este Estatuto regulamentou os artigos nº 182 e nº 183 da Constituição Federal (BRASIL, 1998) e o marco regulatório vêm sendo progressivamente ampliado. A criação da Lei Federal de Saneamento Básico em 2007 e a implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos em 2010 são exemplos disto.

A Lei Federal de Saneamento Básico, nº 11.445, revisou a antiga Política de Saneamento Básico de 1967 (Lei Federal nº 5318/1967), foi sancionada em 2007 e estabelece as diretrizes nacionais e a atual política nacional de saneamento. O saneamento básico é definido por esta Lei, como o conjunto dos serviços, infraestrutura e instalações operacionais, que envolve as atividades

de: abastecimento de água, esgotamento sanitário, limpeza urbana, manejo de resíduos sólidos e drenagem de águas pluviais urbanas (BRASIL, 2007 a). E tem como um dos objetivos principais a universalização dos serviços de saneamento básico, para que todos tenham acesso ao abastecimento de água de qualidade e em quantidade suficiente às suas necessidades, à coleta e tratamento adequado do esgoto sanitário e dos resíduos sólidos, e ao manejo correto das águas das chuvas.

O saneamento básico é um direito assegurado pela Constituição, que determina como competência comum da União, dos estados, do Distrito Federal e dos municípios a promoção de programas de melhoria das condições de saneamento. Assim, essas responsabilidades são compartilhadas entre as três esferas de governo, sendo necessária e desejável a ação conjunta para que os serviços atendam a toda a população (BATISTA, 2012a).

Após duas décadas de tramitação no legislativo, a Lei 12.305 de 2010, regulamentada pelo Decreto nº 7.404 de 2010 (BRASIL, 2010 c), também entra em vigor. Esta Lei estabeleceu as diretrizes para a Política Nacional de Resíduos Sólidos e vem somar ao consistente e importante arcabouço legal brasileiro, onde são estabelecidas diretrizes não apenas para a gestão dos resíduos sólidos, como também para a prestação dos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos (Lei Federal de Saneamento Básico - Lei nº 11.445 de 2007) e também com a Lei de Consórcios Públicos (Lei nº 11.107 de 2005) (BRASIL, 2005a), que permite estabelecer relações de cooperação federativa para a prestação desses serviços, onde são estabelecidas as normas gerais de contratação de consórcios públicos.

A PNRS tem sua aplicação em conjunto com as normas do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS), do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária (SUASA) e do Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (SINMETRO) (COSTA, 2014 b).

A PNRS define princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes para a gestão integrada e gerenciamento dos resíduos sólidos, indicando as responsabilidades dos geradores, do poder público e dos consumidores. Define ainda, princípios importantes como o da prevenção e precaução, do poluidor-pagador, da ecoeficiência, da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, do reconhecimento do resíduo como bem econômico e de valor social, do direito à informação e ao controle social, entre outros (BRASIL, 2010c).

O Plano Nacional de Resíduos Sólidos mantém estreita relação com os planos de Recursos Hídricos (PNRH), de Saneamento Básico (Plansab), de Produção e Consumo Sustentável (PPCS) e o Plano Nacional de Mudanças do Clima (PNMC). Neste último Plano são estabelecidas ousadas metas para a recuperação do metano em instalações de tratamento de resíduos urbanos e para a ampliação da reciclagem de resíduos sólidos para 20% até o ano de 2015 (BRASIL, 2012 b).

A Lei nº 12.305 de 2010 também diferencia resíduos sólidos de rejeitos, admitindo o resíduo sólido como um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda e promotor de cidadania, e definindo como rejeito, os resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e tecnicamente viáveis não apresentem outra possibilidade se não a disposição final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010 c). E, estabelece como um dos objetivos fundamentais a ordem de prioridade para a gestão dos resíduos, que deixa de ser voluntária e passa a ser obrigatória.

É importante ressaltar que as etapas da gestão de resíduos sólidos, incluem o gerenciamento de resíduos, tais como: identificação, inventário, classificação, tratamento, validação do projeto pelos órgãos responsáveis, armazenamento, coleta, transporte, destinação e reuso.

3.2. Lodo de esgoto; conceito, identificação e classificação

A Resolução CONAMA nº 375, de 29 de agosto de 2006, define lodo de esgoto como o *“resíduo gerado nos processos de tratamento de esgoto sanitário”* (BRASIL, 2006 a). Já a Instrução Normativa nº 25/2009, publicada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, e focada no estabelecimento de “normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura”, define o “lodo de esgoto” como *“matéria-prima proveniente do sistema de tratamento de esgotos sanitários, possibilitando um produto de utilização segura na agricultura, atendendo aos parâmetros estabelecidos no Anexo III e aos limites máximos estabelecidos para contaminantes”*.

O lodo de esgoto é identificado de acordo com a “origem” como *resíduos dos serviços públicos de saneamento básico* (BRASIL, 2012 b) e definido como resíduo sólido pela norma NBR 10004 de 2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004 a).

Para o conhecimento do grau de periculosidade dos resíduos sólidos e sua posterior classificação, também utiliza-se a NBR 10005/ 2004 da ABNT. Esta Norma é baseada na EPA 1311 (USEPA, 1992) e fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos (teste de lixiviação), visando diferenciar os resíduos classificando-os em classe I – perigosos e classe II – não perigosos. Se classificados como classe II, podem ser II-A – não inertes e II-B – inertes.

De acordo com a periculosidade e seguindo a norma NBR 10004/2004 da ABNT, os lodos de esgoto normalmente são classificados em resíduo classe II-A (resíduos não perigosos e não inertes).

3.3. Armazenamento e transporte

A Resolução CONAMA nº 375/2006 (BRASIL, 2006 a) indica que a estocagem do lodo, numa unidade gerenciadora de resíduo, seja feita em local com declividade máxima de 15 %, com distância mínima de segurança de rios, poços, lagos, minas e afins (a distância varia entre 15 a 100 m) e por um período máximo de 15 dias. Esta Resolução também proíbe que a estocagem seja feita diretamente sobre o solo (GODOY, 2013 b).

A mesma Resolução CONAMA nº 375 /2006, determina que a unidade de gerenciamento do lodo seja responsável pelo carregamento e transporte do mesmo.

3.4. Destinação e reuso do lodo: principais marcos legais

No Brasil, a preocupação com a destinação correta do lodo de esgoto é relativamente recente. Em períodos anteriores, muitas vezes, os resíduos eram descartados em depósitos não licenciados pelo órgão ambiental competente. Atualmente, todo o descarte de resíduos no estado de São Paulo, tem ainda que cumprir as indicações da Lei Estadual 13.577, de 08 de julho de 2009 (SÃO PAULO, 2009), que dispõe sobre as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas.

Existem várias alternativas técnicas para o destino do lodo gerado nas estações de tratamento de esgoto. A mais comum é a disposição final em aterros sanitários, seguida de outras alternativas como a incineração, landfarming, lagoas de armazenagem e a reciclagem agrícola (FERREIRA & ANDREOLI, 1999). A descarga oceânica, processo no qual o descarte do lodo líquido é bombeado através de dutos até o alto-mar, não pode ser mais utilizada.

A reciclagem agrícola é a solução mais correta ambientalmente, porém são necessárias as regulamentações de uso para que sejam asseguradas a proteção à saúde humana e animal, a qualidade das colheitas, do solo e do meio ambiente. Por isso, o CONAMA, através da Resolução nº 375/2006, define critérios e procedimentos para uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados (BRASIL, 2006 a). A CETESB também publicou no Diário Oficial do Estado de São Paulo, de 24 de dezembro de 2012, uma decisão da Diretoria, que aprova premissas e diretrizes para aplicação de resíduos e efluentes em solos agrícolas no estado de São Paulo (CETESB, 2010d).

A poluição do meio ambiente, por metais pesados, tem merecido especial atenção. Por este fato, tanto na legislação brasileira quanto na internacional, existem valores máximos permitidos para determinados elementos químicos no meio ambiente; acima desses valores, os metais pesados podem vir a provocar riscos à biota e aos seres humanos, sendo necessário realizar um trabalho de remediação.

3.4.1. Legislação internacional

Existem duas Agências de Proteção Ambiental Reguladoras de maior credibilidade mundial, por isso são consultadas e usadas como referência por muitos países, inclusive o Brasil, são elas: **U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency)** Agência de Proteção Ambiental Reguladora do governo Federal dos Estados Unidos da América. A CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) utiliza os valores de referência desta agência reguladora. A outra é a **LEGISLAÇÃO HOLANDESA** (http://ec.europa.eu/atoz_en.htm) que possui, na maioria das vezes os valores de referência mais restritos da Comunidade Européia.

3.4.2. Legislação brasileira

A Legislação Ambiental Brasileira surge com a necessidade de preservar e recuperar a qualidade das águas, do ar e do solo. A legislação Federal (Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde - MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004; Resolução CONAMA nº 357 de 2005 e Resolução CONAMA nº 420 de 2009) e Estadual (CETESB) estabelecem os valores de referência para solo e águas, para o estado de São Paulo e para o Brasil.

- **DECISÃO DE DIRETORIA, Nº 045/2014/E/C/I - CETESB**

A DECISÃO DE DIRETORIA 045/2014/E/C/I, de 20 de dezembro de 2014 da CETESB, dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 (CETESB, 2014 a).

- **PORTARIA 2914 de 2011 - MINISTÉRIO DA SAÚDE**

A Portaria 2914 do Ministério da Saúde estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Esta portaria revoga a Portaria 518 de 2004 também do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

- **RESOLUÇÃO CONAMA 357 de 2005**

A Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005 b). Esta resolução foi alterada recentemente pela Resolução 410 de 2009 e Resolução 430 de 2011. Onde a Resolução 410 de 2009 altera o art. 44 da Resolução nº 357 de 2005 e a Resolução 430 de 2011 complementa e altera a mesma Resolução nº 357 de 2005.

- **RESOLUÇÃO CONAMA 420 de 2009**

A Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (BRASIL, 2009 a).

3.4.2.1. Uso do lodo como fertilizante e/ou condicionador de solo - especificidades na legislação brasileira

O lodo de esgoto deve atender às exigências do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) considerando que seu uso agrícola envolve a adição de nutrientes e matéria orgânica ao solo.

A principal diferença entre a Regulamentação do CONAMA e as Instruções Normativas do MAPA é no que se refere a rastreabilidade. O CONAMA exige um monitoramento das áreas em que o lodo de esgoto será aplicado. O gerador do resíduo, neste caso as Estações de Tratamento de Esgoto, por sua vez deverão ser capazes de identificar qual lote de lodo de esgoto foi aplicado em cada área agrícola. Desta forma, tem-se um controle maior do uso do resíduo, facilitando, inclusive, a identificação de falhas na aplicação e/ou avaliação da qualidade do lodo de esgoto utilizado (PIRES, 2006 c).

Por conseguinte, para se obter o registro do lodo de esgoto como fertilizante ou condicionador de solo junto ao MAPA, uma série de especificações deverão ser consideradas, tanto no que diz respeito à garantia dos benefícios, como teor de nutrientes, assim como também em relação à presença de contaminantes, como teor de metais pesados.

O Decreto nº 4954 de 2004 estabelece as normas gerais sobre registro, padronização, classificação, inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura (BRASIL, 2004 b). E para os fins deste Regulamento, no Art. 2º, considera e consequentemente distingue: fertilizante (substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas) de condicionador do solo (produto que promove a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo).

Já a Instrução Normativa nº 25 de 2009, aprova as normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura e no seu Art. 2º, os classifica de acordo com as matérias-primas utilizadas na sua produção (BRASIL, 2009 b). Sendo o lodo de esgoto classificado como Classe "D" (fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer

quantidade de matéria-prima oriunda do tratamento de despejos sanitários, resultando em produto de utilização segura na agricultura).

Outra observação importante nesta Instrução Normativa é que na embalagem deverão constar as restrições de uso de fertilizantes orgânicos classe “D”, conforme Anexo IV, o qual especifica as formas de aplicação e proíbe a utilização em pastagens e cultivo de olerícolas, tubérculos, raízes e culturas inundadas, bem como nas demais culturas cuja parte comestível entre em contato com o solo.

Todos estes trâmites de nada adiantam se os estabelecimentos de produção e armazenamento não estiverem de acordo com a Instrução Normativa nº 53 de 2013, que estabelece as disposições e critérios para: as definições, a classificação, o registro e renovação de registro de estabelecimento, o registro de produto, a autorização de comercialização e uso de materiais secundários, o cadastro e renovação de cadastro de prestadores de serviços de armazenamento, de acondicionamento, de análises laboratoriais, de empresas geradoras de materiais secundários e de fornecedores de minérios, a embalagem, rotulagem e propaganda de produtos, as alterações ou os cancelamentos de registro de estabelecimento, produto e cadastro e os procedimentos a serem adotados na inspeção e fiscalização da produção, importação, exportação e comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, biofertilizantes e materiais secundários (BRASIL, 2013 a).

É fato conhecido que as plantas devem obter do ambiente, os nutrientes indispensáveis às complexas reações bioquímicas necessárias à manutenção de suas células e ao seu crescimento e que, na sua ausência, as plantas podem apresentar anomalias de crescimento, problemas de reprodução, e consequentemente o comprometimento de sua produção, havendo, portanto, a necessidade de aplicação de fertilizantes. As garantias mínimas de macro e micronutrientes que os fertilizantes devem conter estão asseguradas pela Instrução Normativa nº 25 de 2009 (BRASIL, 2009 b) enquanto que a Instrução Normativa nº 28 aprova os Métodos Analíticos Oficiais para avaliação dos Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organo-Minerais e Corretivos (BRASIL, 2007 d).

Alguns insumos agrícolas usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura também representam possível fonte de contaminação, constituindo-se assim, em contaminantes ou poluentes do solo e da água. A poluição do solo por esses elementos tem merecido especial

atenção, sendo mundialmente reconhecido como um problema que pode representar intoxicação de plantas, sérios riscos à saúde humana e à qualidade do meio ambiente. Por estes fatos, a Comunidade Europeia criou a Directiva 86/278, em 12 de Junho de 1986, que refere-se à proteção do ambiente, em especial dos solos, no que concerne a utilização agrícola de lodos de esgoto (CEE, 1986). Esta Diretiva tem por objetivo incentivar e regulamentar a correta utilização de lodo de esgoto, considerando que certos metais pesados são tóxicos para as plantas e para o homem, através da sua presença nas colheitas, e que, por isso fixa valores-limite obrigatórios para estes elementos no solo e no lodo de esgoto. Os Estados Unidos da América também adotam valores referência destes elementos no lodo de esgoto, os padrões para a utilização deste resíduo estão na EPA CFR 40, Part 503 e são determinados pela United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1993).

O MAPA em 2006 criou a Instrução Normativa nº 27. Esta Instrução Normativa declara que os fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos, no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas (BRASIL, 2006 b). É importante salientar também que existe a padronização dos métodos analíticos para determinação destes agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas, estabelecidos na Instrução Normativa nº 24 de 2007 (BRASIL, 2007 c).

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA

4.1. Apresentação geral

De modo a dialogarmos com nossa pergunta acerca dos “limites e possibilidades de uso do lodo de esgoto como insumo agrícola, considerando, de um lado, seu potencial enquanto fertilizante e condicionador de solos, e de outro, o risco de contaminação desses solos por metais pesados” a condução metodológica dessa Tese toma por base um extenso conjunto de análises de solo desenvolvidas nos laboratórios do Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Embrapa Solos), voltadas a avaliar tanto o impacto na fertilidade e melhorias das propriedades do solo, quanto o comportamento e mobilidade dos metais pesados ao longo do tempo.

As amostras de solo utilizadas nesta tese são oriundas de experimento que vem sendo conduzido desde 1998, no Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental – CNPMA (Embrapa Meio Ambiente), situado na cidade de Jaguariúna (SP) e faz parte de um projeto interdisciplinar, de longa duração, com a finalidade de avaliar o impacto do uso agrícola de lodo de esgoto ao longo de anos.

O delineamento experimental utilizado no CNPMA foi o de blocos casualizados, com parcelas de 20 x 10 m², onde plantou-se milho (*Zea mays*) em um solo classificado como Latossolo vermelho distroférico, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006). Aplicou-se no experimento o fatorial de 6 x 2, onde o solo recebeu a incorporação de dois tipos de lodo de esgoto gerados pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo): o lodo produzido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da cidade de Barueri (SP), que trata tanto esgoto industrial como doméstico e o lodo gerado na ETE da cidade de Franca (SP), que trata esgoto predominantemente doméstico e de poucas indústrias de pequeno porte.

Em cada tipo de lodo, utilizou-se 6 tratamentos:

- Controle (parcelas sem aplicação de fertilizante mineral e nem lodo de esgoto);
- Aplicação de fertilizante mineral NPK (N (nitrogênio), P (fósforo) e K (potássio) na quantidade recomendada para milho (RAIJ *et al.*, 1996);
- Solo condicionado com lodo de esgoto, na quantidade que tenha a mesma concentração de N utilizada na fertilização mineral, recomendada para o milho – 90 kg ha⁻¹ (RAIJ *et al.*, 1996) e obedecendo ao artigo 17 da Resolução CONAMA nº 375 (BRASIL, 2006 a).
- Solo condicionado com lodo de esgoto com 2 vezes a concentração de N do NPK recomendado para milho (2N);
- Solo condicionado com lodo de esgoto com 4 vezes a concentração de N do NPK recomendado para milho (4N);
- Solo condicionado com lodo de esgoto com 8 vezes a concentração de N do NPK recomendado para milho (8N).

As Estações de Tratamento de Esgoto de Barueri, Franca possuem as seguintes características:

ETE de Barueri

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri localiza-se na margem esquerda do rio Tietê, no município de Barueri, estado de São Paulo. Esta ETE foi projetada na década de 70, está em operação desde 1988 e atende a uma população de mais de 6.000.000 habitantes, pertencentes às regiões sul, oeste e parte das regiões norte e centro da cidade de São Paulo. Atende também os municípios de Barueri, Cotia, Jandira, Itapevi, Santana do Parnaíba, Osasco, Taboão da Serra, Carapicuíba, e parte das cidades de Embu e Itapeverica da Serra (CETESB, 2005).

A ETE de Barueri é administrada pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) e tem contribuição de efluentes domésticos e industriais, em proporções variadas. Após o tratamento do esgoto, os efluentes são lançados no rio Tietê e o lodo, subproduto mais significativo do processo de tratamento, é conduzido ao aterro Bandeirantes, que fica na Rodovia dos Bandeirantes, km 26 (SABESP, 2014).

ETE de Franca

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Franca também está localizada no Estado de São Paulo, mas na cidade de Franca, junto à margem esquerda do córrego dos Bagres, próximo à Rodovia Cândido Portinari. Esta ETE está em funcionamento desde março de 1998 e atende aproximadamente 80% da população da cidade de Franca (VANZO, 2000).

A ETE de Franca também está sob a administração da SABESP, ocupa uma área de 20 hectares e trata esgoto predominantemente doméstico, recebendo somente esgoto de poucas indústrias de pequeno porte (pequenos curtumes). (CETESB, 2005)

A **Tabela 4.1** mostra algumas características importantes das ETEs em estudo.

Tabela 4.1 – Características e dados das Estações de Tratamento de Esgotos em estudo

ETE	Processo de tratamento		Qa (Ls ⁻¹)	Lodo gerado (t dia ⁻¹)	Adiciona ao processo de condicionamento			Idade do lodo (dia)	Tempo de detenção no digestor (dia)
	Fase sólida	Fase líquida			Cal	FeCl ₃	Polímero		
Barueri	Lodo ativado convencional	Digestor (T 25°C) e filtro prensa	7000	300	B	sim	Sim	5	19
Franca	Lodo ativado convencional	Digestor (T 24°C) e filtro esteira	480	100	B	sim	Sim	4,4	25-30

T=temperatura; Qa=vazão afluente; b= não é efetuada adição do condicionante;

Fonte: CETESB, 2005

Foram realizadas aplicações anuais de lodo de esgoto entre os anos 1999 até 2003, com concomitante coleta de amostras do solo (que contém lodo de esgoto adicionado) e do milho (grãos e folhas). As amostras de milho e de solo deste período já foram analisadas pelo Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Embrapa Solos), no Rio de Janeiro e não são objetos de estudo deste trabalho.

Inserindo-se nessa pesquisa mais ampliada, o recorte da presente tese de Doutorado se concentra na análise do efeito residual do lodo de esgoto, no solo, no período que compreende os anos de 2006 a 2012. Não houve aplicações de lodo entre os anos de 2004 a 2006,

reaplicações foram feitas nos anos de 2007 a 2010, ocasiões nas quais somente o lodo de Franca foi utilizado.

O lodo de esgoto aplicado foi incorporado a uma profundidade de 20 cm, três a quatro dias antes da semeadura e os cálculos para quantificar o montante a ser utilizado foram realizados em função do N disponível para as plantas, considerando a taxa de mineralização de 30%. Doses complementares de K foram aplicadas nos tratamentos que receberam lodo de esgoto, quando necessário. O pH do solo foi corrigido em outubro de 2000.

As amostras de solo sempre foram coletadas antes da aplicação de lodo e de um novo plantio, o que geralmente, ocorreu entre os meses de outubro a dezembro. No ano de 2011, a área experimental não foi cultivada. Por questões metodológicas, os anos de 2010 e 2011 não foram considerados nesta pesquisa.

Três procedimentos centrais norteiam a metodologia a ser aplicada:

- a) Avaliação das características químicas do solo, após aplicações de lodo de esgoto e colheita do milho (*Zea mays*);
- b) Avaliação do teor de nutrientes encontrados no solo, após aplicações de lodo de esgoto e colheita do milho (*Zea mays*);
- c) Avaliação do teor de metais pesados encontrados no solo, após aplicações de lodo de esgoto e colheita do milho (*Zea mays*);

Analisou-se as amostras de solo, coletadas entre os anos de 2006 e 2012, nas profundidades de 0 à 20 cm, 20 à 40 cm e 40 à 60 cm. Foram utilizadas estas profundidades em conformidade com a maior área de absorção dos sistemas radiculares das plantas nesta região. Os atributos avaliados foram pH, CTC (Capacidade de Troca Catiônica), carbono orgânico, os macronutrientes: N (nitrogênio), P (fósforo) e S (enxofre), os micronutrientes: Fe (ferro), Mn (manganês), Zn (zinco), Ni (níquel) e Cu (cobre) e também os metais pesados Pb (chumbo), Cd (cádmio) e Cr (cromo). Os micronutrientes e os metais pesados foram analisados pelo método de extração simples, onde utilizou-se dois tipos de extratores: Mehlich 1 e DTPA e pelo método da extração sequencial. As análises estatísticas foram realizadas, utilizando-se o sistema SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 2003).

4.2. Detalhamento Metodológico.

4.2.1. Avaliação das características químicas do solo.

Nesse item foram analisados pH, Carbono Orgânico e Capacidade de Troca Catiônica (CTC), fatores que - isoladamente ou associados - influenciam diretamente os parâmetros relacionados tanto à fertilidade, quanto o comportamento dos metais pesados no solo;

4.2.1.1 Determinação do pH

A medição do pH do solo serve para avaliar as condições de um solo em: ácido, neutro ou alcalino. Estas características do solo, por sua vez, influenciam na disponibilidade de nutrientes e metais pesados, sendo a faixa ideal de pH para o desenvolvimento das plantas de 6,0 a 6,5. Exemplificando, quando um solo é ácido, possui alto teor de Al tóxico, excesso de Mn, alta deficiência de P e a disponibilidade de nutrientes é muito pequena para as plantas.

O pH também é um dos mais relevantes atributos que influenciam os principais processos, que controlam a compartimentalização de metais pesados entre as fases sólida e líquida, tais como: adsorção/dessorção e precipitação/dissolução (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001)

Utilizou-se nesta análise, a metodologia do manual da Embrapa (EMBRAPA, 1997), onde a medição do pH foi realizada através de eletrodo combinado, imerso em suspensão solo: líquido (água destilada), numa proporção de 1:2,5.

O potenciômetro foi ligado 30 minutos antes de começar a ser usado e aferido com as soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00, conforme a recomendação do método.

Foram colocados 10 mL de solo em copo plástico de 100 mL numerado. Adicionou-se 25 mL de água destilada, e em seguida agitou-se a amostra com bastão de vidro individual. As amostras foram deixadas em repouso por uma hora. Após o repouso, as amostras foram agitadas com bastão de vidro novamente. E mergulhou-se o eletrodo na suspensão homogeneizada, onde foram realizadas a leitura do pH.

4.2.1.2. Determinação do Carbono orgânico

O carbono orgânico está presente na matéria orgânica e sua determinação em amostras de solo é de grande importância porque nos permite estimar a capacidade do solo de adsorver ou se ligar quimicamente a contaminantes, que por sua vez influenciam na disponibilidade do contaminante do solo para a água subterrânea e, por conseguinte na qualidade das mesmas.

O método utilizado para esta determinação foi o do manual da Embrapa (Embrapa, 1997), onde o princípio é a oxidação da matéria orgânica via úmida, com dicromato de potássio em meio ácido (utilização do ácido sulfúrico), empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico e aquecimento. É importante salientar que a reação é muito mais rápida e a oxidação do carbono orgânico mais completa do que nos métodos sem fonte externa de calor. O excesso de dicromato após a oxidação é titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr).

Segue abaixo o procedimento utilizado:

Foram pesados 20 g da amostra de solo, macerou-se em gral e depois foram peneirados em uma peneira de 80 mesh. Pesou-se 0,5g desta amostra de solo macerado e peneirado e colocou-se em erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 10 mL (pipetados) da solução de dicromato de potássio $0,07 \text{ mol L}^{-1}$. Em cada determinação foram incluídos um branco com 10 mL da solução de dicromato de potássio, onde foram anotados o volume de sulfato ferroso amoniacal gastos.

Colocou-se um tubo de ensaio de 25 mm de diâmetro e 250 mm de altura, cheio de água, na boca de cada erlenmeyer. Estes tubos funcionaram como condensador. E posteriormente aqueceu-se em placa elétrica até a fervura branda, durante 5 minutos. Deixou-se esfriar e acrescentou-se 80 mL de água destilada, medida com proveta, 1 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina. E por fim, titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1N até que a cor azul mudasse para a cor verde. O número de mililitros gastos foram anotados e utilizados no cálculo:

$$C (\text{g kg}^{-1}) = [40 - (\text{volume gasto} \times f)] \times 0,6$$

Onde $f = 40 / \text{volume sulfato ferroso gasto na prova em branco}$

A percentagem de matéria orgânica também pode ser calculada, multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724. Este fator é utilizado porque admite-se que na composição média do húmus, o carbono participa com 58%.

$$\text{Matéria orgânica (g kg}^{-1}\text{)} = \text{C (g kg}^{-1}\text{)} \times 1,724$$

4.2.1.3. Determinação da CTC

As argilas minerais, o material orgânico e os óxidos de ferro e alumínio presentes na composição do solo, possuem superfície eletricamente carregadas (maior número de cargas negativas do que positivas) e consequentemente superfície de troca. Os íons e moléculas polarizadas são atraídos, ligando-se a estes componentes de forma reversível. Estes componentes são os principais coloides responsáveis pela capacidade de troca de cátions (CTC) dos solos sob condições tropicais. A planta absorve a água do solo e com ela, os nutrientes que estão adsorvidos. Outro fato importante é que a adsorção dos íons e moléculas polarizadas pelos coloides os impede que sejam facilmente carregados pelas águas das chuvas.

Procedimento analítico - Determinação de Ca+Mg, Ca e Al

Foram pesados 10 g de solo em erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 100 mL da solução extratora de cloreto de potássio (KCl) 1 M e agitou-se por cinco minutos, em agitador horizontal. As amostras foram deixadas em repouso, por pernoite. No dia seguinte, foram retiradas 3 alíquotas de 25 mL para a determinação de Ca+Mg, Ca e Al.

- **Determinação Ca+Mg**

Foram acrescentados à alíquota de 25 mL: 3 mL de um coquetel tampão, 1 pitada (~50 mg) de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) e 3 gotas de Negro de eriocromo T (4 mg de eriocromo/mL). As amostras foram tituladas com a solução de EDTA 0,0125M, sempre observando a viragem do vermelho arroxeado para azul puro. O coquetel tampão consiste na homogeneização de uma solução tampão pH 10 (mistura de cloreto de amônio (NH_4Cl), hidróxido de amônio (NH_4OH), sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e EDTA), trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$) e cianeto de potássio (KCN) 10% em uma proveta de 1L.

- Determinação Ca

Acrescentou-se à alíquota de 25 mL, 3 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 10 %, 1 pitada de ácido áscorbico (~50 mg) e 1 pitada (~30 mg) de ácido calcon carboxílico ($C_{21}H_{14}N_2O_7S$). Titulou-se com a solução de EDTA 0,0125M, observando a viragem do vermelho arroxeado para o azul.

- Determinação Al

Foi acrescentado à alíquota de 25 mL, três gotas de azul de bromotimol ($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$) e titulou-se com a solução de NaOH 0,025 M, observando a viragem, do amarelo para verde azulado.

- Determinação H+Al

Pesou-se 5 g de solo em erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 75 mL da solução extratora de acetato de cálcio monohidratado ($C_4H_6CaO_4.H_2O$) 0,5 M (com pH na faixa de 7,0 a 7,1) e agitou-se manualmente. As amostras foram deixadas em repouso, por pernoite. No dia seguinte retirou-se uma alíquota de 25 mL para a determinação de H+Al. Para fazer o branco – Tomou-se uma alíquota de 25 mL do acetato de cálcio 0,5 M, adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$). As amostras foram tituladas com NaOH 0,025 M até atingir a viragem - rosa claro. O volume de NaOH gasto foi anotado. Para as amostras, foram acrescentados na alíquota de 25 mL, 3 gotas de fenolftaleína e depois titulou-se com a solução de NaOH 0,025 M, observando a viragem, do amarelo para verde azulado.

Cálculos:

a) $Ca+Mg = Ca^{+2}+Mg^{+2}$ (cmol/kg) = leitura do volume de EDTA (mL) na bureta.

b) $Ca = Ca^{+2}$ (cmol/kg) = leitura do volume de EDTA (mL) na bureta.

c) $Al = Al^{+3}$ (cmol kg⁻¹) = leitura do volume de NaOH (mL) na bureta.

d) $H+Al = H^{+}+Al^{+3}$ (cmol kg⁻¹) = $1,65 \times (L_1-L_2)$

Onde:

L_1 - leitura do volume de NaOH (mL) gasto na amostra;

L_2 - leitura do volume de NaOH (mL) gasto no branco.

4.2.2. Determinação do Teor de Nutrientes

As plantas são organismos autotróficos capazes de usar a energia do sol para sintetizar todos os seus componentes, a partir do dióxido de carbono, água e nutrientes minerais. Estes últimos são todos os elementos essenciais, disponíveis para os vegetais na forma molecular ou iônica. Os elementos minerais essenciais devem estar em suas formas disponíveis na solução do solo para que possam ser absorvidos pelas plantas. Considera-se como disponível, o somatório da quantidade de nutriente existentes na solução do solo e que são capazes de chegar até a superfície da raiz mais a quantidade que se encontra na fase sólida que tem a capacidade de suprir prontamente a solução do solo à medida que o nutriente da fase líquida vai sendo absorvido (MONTEIRO, 2008).

Os nutrientes supridos pelo solo não são exigidos em iguais quantidades pelas plantas. Os nutrientes minerais essenciais são classificados como macronutrientes: N (nitrogênio), P (fósforo), K (potássio), Ca (cálcio), Mg (magnésio), S (enxofre) ou micronutrientes: Fe (ferro), Mn (manganês), B (boro), Mo (molibdênio), Cu (cobre), Zn (zinco), Ni (níquel) e Cl (cloro). Esta classificação é baseada nas quantidades exigidas e não do seu grau de importância. Além dos elementos essenciais, existem outros elementos benéficos que podem estimular o crescimento das plantas em concentrações muito baixas como o Al (alumínio), Co (cobalto), Se (selênio), Si (silício) e Na (sódio).

4.2.2.1. Determinação dos Macronutrientes (N, P, S)

4.2.2.1.1. Determinação de N (nitrogênio)

O N (nitrogênio) é um importante nutriente, essencial na formação de proteínas que constituem o tecido vegetal e também faz parte de compostos, que são importantes no metabolismo, tais como a clorofila, os alcaloídes, enzimas, vitaminas e muitos hormônios.

A falta ou insuficiência de N debilita e atrasa o desenvolvimento das plantas e o excesso deste elemento, torna os tecidos muito tenros, facilitando o ataque de pragas e doenças. A frutificação, que acontece muito tardia, é prejudicada. A parte aérea das plantas crescem muito e desproporcionalmente ao desenvolvimento das raízes, que em consequência, não atende bem as necessidades da parte aérea e a planta fica mais sensível às secas (PIMENTEL GOMES, 1985).

As determinações de Nitrogênio nas amostras de solo foram realizadas pelo método de Kjeldahl, com modificações descritas no Manual de Métodos da Embrapa Solos (EMBRAPA, 1997). A determinação de N-total requer a transformação prévia do N-orgânico em N-amoniacal, denominada mineralização. O método consiste de 3 fases: digestão, destilação e titulação.

A primeira fase consiste no aquecimento da amostra de solo, contendo matéria orgânica, com uma mistura oxidante (solução ácida de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), com acréscimo lento de ácido sulfúrico (H_2SO_4)). Em tubo digestor pesou-se 0,7g (com aproximação de 0,001g) de amostra macerada e passada na peneira de 80 mesh. Foram adicionados 15 mL da solução ácida de sulfatos em cada tubo, inclusive em um branco e as amostras foram colocadas em bloco digestor no interior da capela de exaustão, para o procedimento de digestão. Inicialmente a 160 °C por 30 minutos, subindo a temperatura em 50°C a cada 30 minutos até atingir 350°C, mantendo por aproximadamente 2 horas até a completa destruição da matéria orgânica. Após esfriar, foram adicionados 8 mL de água destilada e 3 gotas de solução de cloreto férrico (dilução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada), agitou-se para homogeneizar.

Na segunda fase, os tubos com as amostras digeridas foram levados ao destilador, onde foram colocados 20 mL de NaOH 40% em cada um. As chaves de aquecimento foram ligadas. Para cada tubo, conectou-se um erlenmeyer de 125 mL com 10mL de ácido bórico (H_3BO_3) 4% e 3 gotas de indicador misto (mistura de verde de bromocresol e vermelho de metila, dissolvidos em álcool etílico P.A) no bico do condensador, que fica na saída do destilador. Deixou-se destilar até completar 40 mL de solução para garantir o término da evaporação e condensação de toda a amônia presente na amostra e retirou-se o erlenmeyer. A coloração do ácido bórico passou de rosa para o azul.

Na terceira fase, titulou-se o borato de amônio com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,01N. O ponto final da titulação é a coloração rosa inicial. Os volumes gastos na titulação foram anotados.

Cálculos:

$$N \text{ (em g k}^{-1}\text{)} = (A-B)/5$$

A= volume (em mL) de ácido 0,01N na amostra

B= volume (em mL) de ácido da prova em branco

4.2.2.1.2. Determinação de P (fósforo)

O fósforo atua na respiração das plantas e em sua produção de energia, age na divisão das células, intensificando-a e também faz parte da composição de algumas substâncias de reserva. Propicia a floração, aumenta a frutificação e acelera a maturação. Aumenta a resistência das plantas às pragas e doenças. Auxilia no desenvolvimento do sistema radicular e na vitalidade da planta, contribuindo para uma colheita maior e melhor.

Na falta de P, as plantas ramificam menos e o desenvolvimento do sistema radicular é restrito. O excesso de P é pouco notável, podem reduzir a assimilação de Nitrogênio e consequentemente o volume das safras (PIMENTEL GOMES, 1985).

O método utilizado para determinação de P (fósforo) foi o do manual da Embrapa (EMBRAPA, 1997), com algumas pequenas modificações. Este método determina a fração do fósforo no solo, que é disponível pelas plantas. Neste processo, ocorre a formação de complexo fósforo-molíbico de cor azul, obtido após redução do molibdato com ácido ascórbico e determinação no espectrofotômetro em comprimento de onda de 660 nm.

Procedimento analítico

Foram colocados 10g de solo em erlenmeyer de 125 mL, onde adicionou-se 100mL de solução extratora Mehlich 1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) (MEHLICH, 1953). As amostras foram agitadas durante 5 minutos em agitador circular horizontal e deixadas decantar durante uma noite, tendo antes o cuidado de desfazer os montículos que se formam no fundo dos erlenmeyers. Após a decantação, pipetou-se, sem filtrar, 25 mL do extrato, que posteriormente foram transferidos para recipientes plásticos. Pipetou-se 5mL desse extrato e colocados em erlenmeyer de 125mL, onde adicionou-se 10mL de solução ácida de molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) diluída e aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) em pó, como redutor. Agitou-se novamente durante 2 minutos no agitador circular horizontal e esperou-se desenvolver a cor durante uma hora. Em seguida, fez-se a leitura da densidade ótica no espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm.

4.2.2.1.3. Determinação de enxofre (S)

O enxofre tem função importante na estrutura das plantas, é constituinte de algumas enzimas que participam do processo da fotossíntese, faz parte de vitaminas e coenzimas que atuam na respiração e de ésteres que, sintetizam gorduras e proteínas e fazem fixação simbiótica do nitrogênio (MALAVOLTA, 1989). Este elemento também encontra-se associado ao nitrogênio na composição das proteínas (PIMENTEL GOMES, 1985).

A deficiência de enxofre provoca atraso no desenvolvimento das plantas, que ficam raquíticas e há redução do florescimento. O excesso deste elemento proporciona também pequeno desenvolvimento do vegetal e senescência prematura de folhas.

Procedimento analítico

Para a obtenção dos teores de enxofre, fez-se a determinação do sulfato ($S-SO_4$) presente nas amostras de solo, porque o mesmo representa a maior fração do S (enxofre) orgânico e, em geral, são eles que estão prontamente disponíveis para as plantas.

O método utilizado foi CANTARELLA (2001), no qual baseia-se na extração de sulfato das amostras, através de uma solução de fosfato de cálcio. A quantificação é feita por turbidimetria, provocada pela presença de $BaSO_4$.

a) Preparo dos reagentes utilizados na determinação

- Solução extratora de $Ca (H_2PO_4)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Esta solução foi obtida a partir de ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de cálcio ($Ca (OH)_2$).

Dissolveu-se 0,74g de $Ca (OH)_2$ p.a. em 50 mL de água destilada. As amostras foram agitadas e aquecidas levemente. Depois foram acrescentados vagarosamente 40 mL de H_3PO_4 0,5 mol com pipeta e agitou-se até dissolver o sal. Completou-se o volume a 1000mL com água destilada. Ajustou-se o pH da solução a 4,62 com H_3PO_4 0,1 mol L^{-1} .

- Cristais de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Os cristais de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram macerados com pistilo no gral de porcelana e levados a estufa a 65°C para a retirada de umidade e posteriormente armazenado no dessecador.

- Solução contendo 1000 mg L^{-1} de S

Pesou-se precisamente $5,4374 \text{ g}$ de K_2SO_4 p.a, que foi devidamente seco à 105°C , dissolveu-se e completou o volume a 1000 mL com água Milli-Q.

- Solução-padrão contendo 100 mg L^{-1} de S

No preparo da solução padrão foram pipetados 10 mL da solução contendo 1000 mg L^{-1} de S em balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com a solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- Soluções-padrão diluídas

Foram transferidos $0, 1, 2, 4, 8, 12, 16$ e 20 mL da solução contendo 100 mg L^{-1} de S para balões de 100 mL . Os volumes foram completados com a solução extratora de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e depois agitados. Essas soluções contêm, respectivamente $0, 1, 2, 4, 8, 12, 16$ e 20 mg L^{-1} de S-SO_4^{2-} .

- Carvão ativado

Utilizou-se carvão ativado em pó p.a.

- Solução-semente ácida de S-SO_4^{2-} 20 mg L^{-1}

Para o preparo da solução semente-ácida foram transferidos 250 mL de HCl concentrado p.a para um balão volumétrico de 500 mL . Onde, posteriormente foram acrescentados $0,054 \text{ g}$ de K_2SO_4 . Agitou-se e completou-se o volume com água Milli-Q.

Curva-padrão e procedimento

Efetuar uma rigorosa calibração é de suma importância para a obtenção de resultados mais exatos. Após a preparação dos reagentes fez-se a curva de calibração. Onde pipetou-se 25 mL das soluções-padrão diluídas 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16 e 20 mg L⁻¹ de S-SO₄²⁻ e também utilizou-se 2 amostras de solo referência que fazem parte do programa de controle de qualidade de laboratórios com sistema IAC de análises de solos do Instituto Agronômico de Campinas, pertencentes ao boletim de dezembro de 2011. As duas amostras de solo referência escolhidas possuem valores baixo e mediano de S. Acrescentou-se 0,25g de carvão ativado em todas as amostras mencionadas acima e continuou-se o procedimento como para os extratos de solo.

Foram medidos 10 g de cada amostra devidamente homogeneizados e colocados em frascos plásticos com tampa. Adicionou-se 25 mL da solução extratora de Ca (H₂PO₄)₂ 0,01 mol L⁻¹ e 0,25g de carvão ativado. Utilizou-se o carvão ativado com o intuito de destruir a matéria orgânica solúvel presente no extrato, que geralmente interfere na determinação turbidimétrica do sulfato.

Os frascos plásticos foram agitados por 30 minutos na rotação de 176 rpm e em seguida filtrados com papel de filtro quantitativo, de filtragem média.

Foram pipetados 10 mL do extrato filtrado para o frasco plástico e acrescentados 1 mL da solução-semente ácida e 0,5g de BaCl₂.2H₂O.

Nesta etapa de acréscimo, foram adicionados BaCl₂.2H₂O somente de 8 em 8 amostras, para que o tempo da reação não excedesse a da leitura das amostras.

Esperou-se 1 minuto e em seguida as amostras foram agitadas manualmente até a dissolução dos cristais. A absorbância foi lida após 4 minutos da dissolução dos cristais em espectrofotômetro 600 S da FEMTO, no comprimento de onda de 420 nm. O aparelho foi zerado com a solução em branco (ponto 0 mg dm⁻³ de S-SO₄²⁻ da curva padrão).

Em alguns casos, as leituras dos extratos de solo excederam aquelas do ponto máximo da curva-padrão, repetiu-se a determinação, pipetando-se 2 mL do extrato e 8 mL da solução extratora, acrescentou-se 1 mL da solução semente ácida e 0,5 g de BaCl₂.2H₂O e continuou-se o procedimento, conforme para as outras amostras.

4.2.2.2. Determinação de micronutrientes

Os micronutrientes são elementos químicos essenciais para a nutrição e o crescimento das plantas, porém exigidos em quantidades bem menores que os macronutrientes. O teor inadequado de micronutrientes nas culturas pode acarretar grandes perdas na produtividade e também reduz a eficiência de uso dos fertilizantes contendo macronutrientes.

As análises foram centralizadas nos micronutrientes catiônicos Cu (cobre), Fe (ferro), Mn (manganês), Zn (zinco) e Ni (níquel). Estes são fundamentais para o crescimento e o desenvolvimento das plantas, porque atuam como constituintes das membranas celulares (Zn), compõem (Fe, Mn, Cu) e ativam enzimas (Mn, Zn) e também participam no processo da fotossíntese (Fe, Cu, Mn). O Ni foi o elemento químico reconhecido mais recentemente como essencial para as plantas superiores. A certeza de sua atuação na urease em plantas superiores, a sua exigência em leguminosas, independentemente do tipo de nutrição nitrogenada, e a sua essencialidade para não leguminosas (BROWN *et al.*, 1987, apud ABREU *et al.*, 2007) levaram ao reconhecimento do Ni como elemento essencial para as plantas superiores (MARSCHNER, 1995 apud ABREU *et al.*, 2007).

A determinação dos micronutrientes foi conduzida por extração simples e sequencial. A extração simples dos micronutrientes Cu, Fe, Mn, Zn e Ni nas amostras de solo foram feitas por dois métodos: Mehlich 1 (MEHLICH, 1978), que é uma solução mista de ácidos, e através de uma solução quelante (DTPA). Para a determinação dos elementos utilizou-se a espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

4.2.3. Determinação dos metais pesados

O teor de metais pesados nas amostras foram determinados por extração simples e sequencial. A extração simples dos metais pesados: Cr (cromo), Cd (cádmio) e Pb (chumbo) nas amostras de solo foram feitas por dois métodos: Mehlich 1 (MEHLICH, 1978), que é uma solução mista de ácidos, e através de uma solução quelante DTPA (LINDSAY, NORVELL, 1978). Para a determinação dos elementos utilizou-se a espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

4.2.4. Apresentação dos Métodos de Extração

4.2.4.1. Extração Simples

4.2.4.1.1. Extração com a solução de Mehlich 1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹)

Foram colocados 10 g de solo em erlenmeyer de 125 mL e adicionados 50 mL de solução extratora Mehlich. Esta mistura foi agitada em agitador horizontal circular, usando velocidade de 120 rpm, por cinco minutos. Após a agitação, filtrou-se a suspensão em papel de filtro de porosidade média. As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

4.2.4.1.2. Extração com a solução de DTPA

Foram colocados 10 g de solo em frascos plásticos e adicionou-se 20 mL da solução extratora DTPA (mistura de ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) 0,005 mol L⁻¹ + trietanolamina (TEA) 0,1 mol L⁻¹ + CaCl₂.2H₂O P.A., em pH 7,3) (LINDSAY; NORVELL, 1978). Os frascos foram tampados e a mistura foi levada a agitação por duas horas, em uma rotação de 220 rpm. Após a agitação, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo de porosidade média. As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

4.2.4.2. Extração sequencial

A poluição do solo por metais pesados não deve ser determinada somente pela concentração total dos metais, porque podem não representar a sua biodisponibilidade. O conhecimento da biodisponibilidade é importante porque esta propriedade está principalmente relacionada com a mobilidade dos metais pesados no solo e sua absorção pelas plantas.

A extração sequencial é uma técnica que pode medir seletivamente a distribuição de metais em sedimentos (SHANNO; WHITE, 1991) e tem sido utilizada particularmente para determinar as formas de metais, que foram inseridos ao solo através da ação antrópica (SHUMAN, 1982), fornecendo dados importantes quanto à mobilidade e biodisponibilidade de nutrientes e de poluentes metálicos (JORDÃO; NICKLESS, 1989).

A técnica de extração sequencial utiliza o fracionamento de metais em solos, sedimentos e outras matrizes ambientais. Porém não há padronização para esquemas de fracionamento e poucas foram as tentativas de desenvolver um fracionamento específico para solos tropicais (MA; UREN, 1998). Por isso, são encontrados na literatura, diferentes métodos para a avaliação das formas de associação de metais pesados em matrizes sólidas. No método da extração sequencial foi incluído, junto às amostras a serem analisadas, a amostra certificada pela Comunidade Européia, BCR 701. Em todas as etapas, as amostras foram agitadas na rotação de 30 ± 10 rpm e centrifugadas por 20 minutos, na rotação de 3.000 rpm. No final de cada fase, foram colocados 20 mL de água Milli-Q em cada tubo contendo o resíduo da amostra, e em seguida agitou-se novamente por 15 minutos na mesma rotação de 30 ± 10 rpm. Centrifugou-se por 20 minutos, na rotação 3.000 rpm e posteriormente, descartou-se o sobrenadante. Na última etapa, não foi utilizado este procedimento citado acima porque as amostras foram digeridas no microondas. O uso do microondas originou uma pequena modificação do método. Por isso, na digestão, aplicou-se as Normas da ISO/DIS 12.914 (2010), que define a proporção dos ácidos no preparo da água régia, temperatura e tempo utilizados no processo.

A extração sequencial desta tese, seguiu o protocolo de Wasserman *et al.* (2001), onde as etapas de extração encontram-se detalhadas no **diagrama** abaixo:

Figura 2. Diagrama. Etapas da extração sequencial com as análises de suas fases geoquímicas correspondentes adaptado de Wasserman *et al.*, 2001.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de lodo de esgoto influenciou muitas propriedades do solo e esta mudança foi estatisticamente significativa para quase todos os parâmetros de solo estudados.

Na camada de 0 a 20 cm, doses crescentes de lodo aplicadas causaram efeitos significativos sobre o teor de carbono orgânico, ao longo do período de 2006 a 2012, contribuindo com o seu aumento no solo (**Figura 5.1**). Resultados similares foram obtidos com relação às concentrações médias de nitrogênio total (N), o que já era esperado, devido a sua estreita relação com o carbono orgânico do solo (**Figura 5.1**). As doses de lodo também influenciaram, significativamente, a redução do pH do solo nos anos de 2006 a 2012, entretanto foram os tratamentos em que se aplicaram a maior dose de lodo (8N) os responsáveis pela diminuição significativa do pH (**Tabela 5.1**). Possivelmente, esse comportamento pode ser atribuído, principalmente, à presença de ácidos orgânicos produzidos durante a decomposição microbológica da matéria orgânica presente no lodo (BROFAS *et al.*, 2000 *apud* ALCANTARA, 2009).

Figura 5.1. – Resultados de carbono orgânico e nitrogênio em função do tipo e da dose de lodo aplicado no período de 2006 a 2012

VARIAÇÃO DO pH POR PROFUNDIDADE AO LONGO DOS CINCO ANOS ANALISADOS																
Lodo	Dose	pH														
		0 - 20 cm					20 - 40 cm					40 - 60 cm				
		2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012
Franca	Controle	5.9	5.6	6.0	6.0	5.5	5.3	4.7	5.2	5.3	5.4	5.1	4.6	4.9	5.0	5.1
	NPK	5.9	5.2	5.6	5.4	5.2	5.0	4.9	5.1	5.4	5.2	4.9	4.7	5.0	5.2	5.0
	N	6.1	5.6	5.7	5.7	5.6	5.3	5.1	5.3	5.4	5.5	5.0	4.9	5.0	5.2	5.2
	2N	6.3	5.7	5.7	5.6	5.5	5.4	4.8	5.2	5.1	5.4	5.1	4.8	4.8	5.3	5.1
	4N	5.7	5.4	5.1	5.2	5.4	5.1	5.1	4.9	5.3	5.3	4.9	4.8	4.7	4.8	5.0
	8N	5.4	5.0	4.6	4.7	5.0	4.8	4.6	4.7	4.9	4.9	4.7	4.5	4.5	4.6	4.8
Barueri	Controle	6.1	5.4	6.2	6.0	5.6	5.2	5.2	5.5	5.3	5.5	4.9	4.8	5.0	5.0	5.1
	NPK	5.7	5.6	5.8	5.9	5.5	5.2	4.9	5.2	5.1	5.3	4.9	4.6	4.8	5.1	4.9
	N	6.0	5.9	6.0	6.0	5.6	5.2	5.0	5.4	5.3	5.5	5.0	4.8	5.0	5.1	5.1
	2N	5.9	5.7	5.9	5.9	5.6	5.5	4.9	5.2	5.2	5.5	4.9	4.7	4.9	5.0	5.1
	4N	5.6	5.5	5.8	5.9	5.6	5.1	4.9	5.1	5.2	5.6	4.8	4.8	4.8	4.9	5.0
	8N	5.7	5.4	5.6	5.8	5.5	4.9	4.8	5.1	5.3	5.4	4.7	4.6	4.7	4.7	4.9

Tabela 5.1: Variação do pH do solo, por profundidade/ano e tipo de lodo aplicado

Ainda na camada de 0 a 20 cm, o aumento proporcional do conteúdo de matéria orgânica, em função das doses de lodo, apresentou reflexos diretos na Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo (**Figura 5.2**). A maior influência da matéria orgânica nas propriedades químicas do solo está na alteração do seu complexo coloidal. Ela se reflete, diretamente na CTC, promovendo o aumento de cargas superficiais negativas e, conseqüentemente, a maior retenção de cátions (ABREU Jr. *et al.*, 2001). O gráfico de correlação (**Figura 5.3**) demonstra essa estreita relação entre a CTC e o aumento de carbono no solo.

Figura 5.2 – Resultados da CTC na camada de 0-20 cm, em função do tipo e da dose de lodo aplicado no período de 2006 a 2012

Figura 5.3 – Relação entre carbono orgânico e CTC nas amostras coletadas na profundidade de 0 – 20 cm, no período de 2006 a 2012

As doses de lodo também influenciaram significativamente os teores de fósforo, aumentando sua disponibilidade no solo (**Figura 5.4**), o que já era esperado, pois o teor original de fósforo no solo era muito baixo, como pode ser visto na **Tabela 5.2**.

Figura 5.4 – Resultados de fósforo em função do tipo e da dose de lodo aplicado no período de 2006 a 2012

Lodo	Dose	Fósforo (P)														
		0 - 20 cm					20 - 40 cm					40 - 60 cm				
		2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012
Franca	Controle	1	2	2	2	2	2	1	1	1	6	2	1	1	1	1
	NPK	3	5	6	4	7	3	2	3	2	4	3	3	1	5	1
	N	6	11	12	19	15	2	7	2	2	8	2	2	2	2	3
	2N	16	26	25	57	38	3	2	5	3	25	2	2	2	2	8
	4N	48	39	55	118	70	3	8	17	7	55	3	3	8	4	13
	8N	72	142	110	181	141	10	6	17	19	99	2	4	11	5	31
Barueri	Controle	2	2	2	2	2	2	2	7	2	2	1	1	1	2	1
	NPK	6	14	5	17	11	2	2	3	3	5	2	1	1	2	4
	N	10	19	11	13	12	2	1	2	2	6	1	1	2	2	2
	2N	40	37	25	31	31	8	2	4	4	16	2	1	2	3	4
	4N	72	70	80	81	92	10	9	11	7	54	3	3	1	2	9
	8N	122	85	154	234	198	16	8	41	25	132	3	6	13	3	25

Tabela 5.2. Teores de P por profundidade (2006/2012)

Nas camadas de 20 a 40 cm e 40 a 60 cm, verifica-se uma tendência de equilíbrio, apesar de serem observadas algumas influências das doses aplicadas, principalmente da maior dose (8N). Isso fica notório no caso do pH (**Figura 5.5**), da CTC (**Figura 5.6**) e do fósforo (**Figura 5.7**). O carbono e o nitrogênio apresentaram comportamentos mais distintos, se comparados com a camada de 0 a 20 cm (**Figura 5.8**) e a relação entre carbono orgânico e CTC não é tão significativa quanto na camada de 0 a 20 cm, conforme pode ser visto na **figura 5.9**.

Figura 5.5 – Resultados de pH em água em função do tipo e da dose de lodo aplicado no período de 2006 a 2012

Figura 5.6 – Resultados de CTC em função do tipo e da dose de lodo aplicado, nos períodos de 2006 a 2012

Figura 5.7 – Resultados de fósforo em função do tipo e da dose de lodo aplicado no período de 2006 a 2012

Figura 5.8 Resultados de carbono orgânico e nitrogênio em função do tipo e da dose de lodo aplicado nos períodos de 2006 a 2012

Figura 5.8 – Resultados de carbono orgânico e nitrogênio em função do tipo e da dose de lodo aplicado nos períodos de 2006 a 2012 (cont.).

Figura 5.9 – Relação entre carbono orgânico e CTC nas amostras coletadas nas profundidades de 20 à 40 cm e 40 à 60 cm, no período de 2006 a 2012

Observou-se que as concentrações de S, mais precisamente sulfato, foram positivamente correlacionadas com as doses de lodo aplicadas no solo.

A quantidade de enxofre presente no lodo de esgoto é suficiente para suprir as necessidades da maioria das culturas, mesmo se aplicado em pequenas quantidades (FERREIRA e ANDREOLI, 1999). Conforme pode ser visto na **tabela 5.3**, os menores teores de sulfato são notados nas amostras que não receberam lodo (controle) e aumentam gradativamente, à medida que as doses de lodo aplicadas foram maiores, confirmando a

hipótese de que o aumento no teor de S do solo ocorreu pela aplicação de resíduo orgânico, consequência, principalmente, da mineralização da matéria orgânica adicionada e não daquela proveniente do solo (ABREU *et al.*, 2002). É importante salientar também que os teores de sulfato das amostras que foram fertilizadas com o NPK são elevados, devido à utilização do fertilizante mineral superfosfato simples, o qual possui em sua composição 8% de enxofre (S) (figuras 5.10 e 5.11.).

Figura. 5.10. Teores de sulfato x dose. Ano de 2009

Figura. 5.11. Teores de sulfato x dose. Ano de 2012

Confrontando os resultados de sulfato entre as amostras, os maiores teores foram observados nas amostras que receberam lodo 1, provenientes da ETE de Franca, o qual foi reaplicado entre os anos de 2007 a 2010. Este fato pode ser visualizado nas **Figuras 5.12 e 5.13**, onde os gráficos Box-plot evidenciam que os valores mínimo e máximo, percentil 75, percentil 25, média e mediana do conjunto de dados são maiores para o lodo 1, comparado ao lodo 2.

Figura. 5.12 . Teor de Sulfato onde foram aplicados os dois tipos de lodo. Ano de 2009; Lodo 1 – Franca; Lodo 2 – Barueri

Figura. 5.13. Teor de Sulfato onde foram aplicados os dois tipos de lodo. Ano de 2012; Lodo 1 – Franca; Lodo 2 – Barueri

A presença constante de enxofre na matéria orgânica, existente no lodo de esgoto, está vinculada parte às fezes, que são fontes de proteínas e, a outra proveniente dos resíduos de detergentes, sabões e produtos de higiene (sabonete, shampoos, cremes dentais, etc) que utilizam sulfatos, sulfetos inorgânicos e surfactantes como aditivos (JORDÃO E PESSOA, 1995). Lembrando também, que neste contexto, o enxofre está em constante transformação, envolvendo reações de oxi-redução promovidas por microrganismos (TSUTIYA, 2002).

Para se discutir melhor a mobilidade do sulfato nos perfis do solo, é preciso destacar que a maioria das argilas e da matéria orgânica humificada presentes no solo possuem propriedade coloidais, dentre estas propriedades, a que mais se destaca é o fato de possuírem carga elétrica na superfície. E, por este motivo, são as principais responsáveis pela reatividade do solo (MELLO e PEREZ, 2009). Os latossolos brasileiros apresentam grande diversidade de minerais em sua fração argila, porém sua predominância é da caulinita, a qual possui predomínio de cargas negativas em sua superfície (MELO e WYPYCH, 2009). O íon sulfato, o qual representa a maior fração do S (Enxofre) orgânico nos solos possui carga negativa e consequentemente são repelidos pelas cargas negativas da superfície da caulinita, e por este fato tendem a lixiviar no solo. Este íon, por sua vez, forma complexos de esfera externa (antiga nomenclatura: par iônico) com os metais de transição e lixiviam pelos perfis do solo. Por isso são encontrados maiores teores de sulfato nos perfis mais profundos (40 a 60 cm). Comportamento este, que pode ser demonstrado novamente com gráficos Box-plot dos anos de 2009 e 2012 (**Figuras 5.14 e 5.15**). Nestes gráficos, é possível constatar que os teores de sulfato são bem distintos entre as profundidades do solo, pelos valores mínimo e máximo, percentil 75, percentil 25, média e mediana do conjunto de dados.

Figura. 5.14. Teores de Sulfato x profundidade. Ano de 2009; Profundidade 1 – 0 à 20 cm; Profundidade 2 – 20 à 40 cm; Profundidade 3 – 40 à 60 cm

Figura. 5.15. Teores de Sulfato x profundidade. Ano de 2012; Profundidade 1 – 0 à 20 cm; Profundidade 2 – 20 à 40 cm; Profundidade 3 – 40 à 60 cm

Esse cenário preocupa, principalmente porque a formação de compostos de sulfato com metais pesados podem percolar até chegarem ao lençol freático e causar toxicidade. Sulfatos de chumbo, por exemplo, podem ser tóxicos quando cumulativos, e a exposição repetida a este composto pode levar a danos ao organismo, tais como anemia, problemas de visão, danos nos rins ou danos ao sistema nervoso central (principalmente em crianças). O contato com os olhos também pode provocar irritação severa ou queimaduras, já que também é corrosivo.

As figuras **5.16** e **5.17** resumem grande parte do exposto acima. Estes gráficos Box-plot apresentam a interação Sulfato x Lodo* Dose, na profundidade 3 (40-60 cm), onde se lê de 1 1 a 1 6 as amostras, nos quais aplicou-se o Lodo 1, com suas respectivas doses de 1 a 6 e os pontos do gráfico de 2 1 a 2 6 como as amostras onde foram aplicados o Lodo 2 e suas respectivas doses de 1 a 6.

É relevante notar que na figura **5.16**, ano de 2009, os pontos onde aplicou-se o lodo de Franca possuem maiores teores de sulfato se comparados com o lodo de Barueri. Provavelmente devido às reaplicações realizadas de 2007 a 2010. Ao contrário do que acontece no ano de 2012 (figura **5.17**), em que predomina o efeito residual das doses de lodo de Barueri, aplicadas até 2003, que possivelmente possuem maiores teores de metais pesados pelo fato de tratarem também resíduos industriais.

Figura. 5.16. Interação Sulfato x lodo*dose na profundidade 3 (40 à 60 cm). Ano de 2009

Figura. 5.17. Interação Sulfato x lodo*dose na profundidade 3 (40 à 60 cm). Ano de 2012

Lodo	Dose	S (Sulfato) em mg kg ⁻¹											
		0 - 20 cm				20 - 40 cm				40 - 60 cm			
		2007	2008	2009	2012	2007	2008	2009	2012	2007	2008	2009	2012
Franca	Controle	3,8	2,3	7,62	7,21	7,6	11,6	15,27	8,78	11,7	32,3	20,58	19,71
	NPK	8,9	6,4	17,02	9,28	18,7	14,6	18,09	15,85	31,1	22,7	26,30	34,06
	N	4,7	4,2	14,04	8,14	12,5	17,3	31,72	14,28	22,0	27,1	41,92	25,56
	2N	6,1	8,4	19,89	9,57	25,4	32,3	41,08	17,28	33,8	39,2	60,72	35,63
	4N	8,1	15,0	32,43	11,42	15,9	36,9	43,10	19,13	35,6	49,6	120,21	37,84
	8N	18,1	40,0	64,78	40,84	52,6	74,0	68,36	36,20	60,3	82,2	170,97	57,47
Barueri	Controle	5,3	2,6	8,25	7,23	4,1	9,5	13,69	10,14	10,4	19,8	17,82	19,99
	NPK	6,5	3,8	8,51	11,28	14,6	22,2	26,21	15,99	23,9	44,1	49,51	34,13
	N	3,7	4,4	9,91	8,57	17,6	14,5	26,76	11,14	24,9	24,0	46,33	15,99
	2N	4,2	4,8	8,37	7,78	15,9	16,0	20,30	10,00	32,7	34,7	58,55	28,92
	4N	5,0	3,4	10,33	6,42	20,7	28,7	32,54	12,14	22,0	55,0	49,44	35,70
	8N	11,6	5,6	9,97	8,85	29,2	28,6	29,50	15,78	42,1	59,1	120,96	51,83

Tabela 5.3. Resultados de sulfato das amostras coletadas nas profundidades de 0 à 20 cm, 20 à 40 cm e 40 à 60 cm, no período de 2006 a 2012

Resultados da extração simples (Mehlich 1 e DTPA)

Contrapondo os resultados das duas extrações simples realizadas, Mehlich 1 e DTPA, na profundidade de 0 – 20 cm, observou-se que, independente do ano de coleta: a) os resultados de Mn, Zn e Cr sempre foram maiores pelo Mehlich 1 do que pelo DTPA; b) os resultados de Fe e Pb sempre foram maiores pelo DTPA e, c) os resultados de Cu foram similares entre os dois métodos. Salientando que os resultados obtidos para Cr, pelo DTPA, e para o Pb, pelo Mehlich 1 apresentaram baixa sensibilidade e recomenda-se não considerá-los (**Figuras 5.18 a 5.25**).

Nota-se que, independente do método de extração, os resultados de Mn, Fe, Zn, Cu, Ni e Cd, ao longo do período de 2006 a 2012, variaram significativamente com o tipo do lodo, com a dose aplicada e com a interação desses dois fatores.

Figura 5.18 – Resultados de manganês em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e, para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.19. Resultados de ferro em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012, e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.20. Resultados de zinco em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012, e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.21. Resultados de cobre em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012, e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.22. Resultados de cromo em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012, e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.23. Resultados de níquel em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012, e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.24. Resultados de cádmio em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012, e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.25. Resultados de chumbo em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012, e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Independente do tipo de extrator utilizado, diferenças significativas estão associadas com grandes quantidades de metais no lodo de esgoto de Barueri, que está sob maior influência industrial, se comparado ao lodo de esgoto de Franca, que é predominantemente doméstico.

O aumento do conteúdo dos metais foi diretamente proporcional à dose de lodo aplicada. Nas profundidades de 20 a 40 cm e 40 a 60 cm, as doses, principalmente a maior (8N), afetam positiva e significativamente, independente do extrator, os teores de Zn, Cu, Ni, Cr e Cd e, em menor grau, o Mn, Fe e o Pb (**figuras 5.26 a 5.33**).

Figura 5.26.. Resultados de manganês em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.27. Resultados de ferro em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.28. Resultados de zinco em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.29. Resultados de cobre em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.30. Resultados de cromo em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.31. Resultados de níquel em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.32. Resultados de cádmio em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Figura 5.33. Resultados de chumbo em função do tipo e da dose de lodo aplicado, no período de 2006 a 2012 e para os extratores Mehlich 1 e DTPA

Mehlich 1 e DTPA são técnicas de extração simples onde o conjunto de reagentes, extrai, de uma só vez, os metais ligados a uma ou mais formas geoquímicas no solo, por isso fazem uma extração parcial, não existindo valores de referência na legislação brasileira e internacional para que se possa fazer uma avaliação adequada. Diante do fato exposto, utilizou-se como referência para essas extrações, os valores sugeridos por ABREU *et al*, (2005). Estes autores reuniram resultados de 13.416 análises de solo de terras agrícolas no Brasil, na profundidade de 0 – 20 cm, coletadas de 1993 a 1999, e que foram realizadas pela metodologia de extração simples com DTPA. Estes resultados serviram como base de dados para indicar o potencial de deficiência de micronutrientes em solos agricultáveis (**tabela 5.4**).

Conteúdo no solo	Extração simples dos micronutrientes com DTPA pH 7.3			
	Profundidade de 0 - 20 cm			
	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg dm ⁻³			
baixo ¹	0.0 - 0.2	0 - 4	0.0 - 1.2	0.0 - 0.5
médio ¹	0.3 - 0.8	5 - 12	1.3 - 5.0	0.6 - 1.2
alto ¹	0.9 - 1.5	13 - 24	5.1 - 9	1.3 - 2.3
muito alto ²	1.6 - 15	25 - 60	10 - 50	2.4 - 15
toxicidade ³	*	*	*	> 130

Fonte: ABREU *et al*, 2005. ¹Raij *et al*. (1996) ²Abreu *et al*., (2005) ³Alloway (1995).

Tabela 5.4. Interpretação dos limites de micronutrientes em solos obtidos pela análise de extração simples DTPA

Comparando os teores encontrados nas amostras de lodo desta pesquisa (**Tabela 5.5**) e as médias obtidas por ABREU *et al* (2005), que estão na tabela 5.4, entende-se que os teores de Cu variam de médio a muito alto; Fe varia de alto a muito alto; Mn possui valores de baixo a médio e Zn compreende os maiores intervalos, variando de baixo a muito alto, porém sem causar toxicidade.

Lodo	Dose	Extração simples dos micronutrientes com DTPA pH 7.3																			
		Profundidade de 0 - 20 cm																			
		Cu					Fe					Mn					Zn				
		2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012
Franca	Controle	0,50	0,58	0,55	0,52	0,55	20,03	24,96	15,53	27,53	20,50	1,25	0,62	0,77	0,95	1,71	0,39	0,36	0,51	0,35	0,36
	NPK	0,63	0,70	0,80	0,68	0,75	25,55	32,77	25,80	33,76	31,60	1,63	1,10	1,71	1,10	2,62	0,70	0,45	1,15	0,54	0,84
	N	0,88	0,94	1,08	1,20	1,30	35,95	45,83	44,63	84,89	62,77	1,89	1,53	1,80	1,44	3,50	2,16	1,70	2,52	2,66	3,11
	2N	1,13	1,33	1,60	2,34	2,02	43,97	68,76	64,93	160,29	98,67	1,93	1,56	2,49	2,87	3,74	4,23	3,75	5,18	7,56	6,51
	4N	1,71	1,57	2,46	3,98	3,27	82,79	96,63	115,90	271,01	152,87	2,13	1,28	3,70	3,58	4,65	7,67	4,80	10,74	13,55	11,66
	8N	2,75	3,50	4,22	5,68	5,86	131,06	211,95	192,94	392,77	263,47	3,45	3,20	7,13	5,88	7,69	13,49	13,56	20,04	19,00	21,06
Barueri	Controle	0,57	0,65	0,58	0,64	0,69	23,24	25,84	15,61	31,22	26,10	1,58	0,56	0,63	1,46	2,23	0,40	0,27	0,53	0,38	0,47
	NPK	0,57	0,62	0,64	0,74	0,69	23,11	30,18	20,86	40,48	28,87	1,50	0,93	1,10	1,83	2,51	0,71	0,89	0,80	0,99	0,94
	N	2,66	2,56	2,40	3,04	2,72	38,26	42,36	30,77	55,06	38,93	1,54	1,05	1,11	0,66	2,58	9,32	7,24	7,75	8,12	6,68
	2N	4,97	3,94	4,32	4,19	4,53	50,47	55,08	43,60	69,43	52,43	1,98	1,06	1,18	1,40	2,08	18,86	11,98	14,50	10,46	13,22
	4N	9,52	6,43	8,77	9,50	9,22	74,24	75,84	67,11	116,05	79,13	2,49	1,51	1,31	1,60	2,50	38,51	21,83	31,95	28,11	29,48
	8N	16,29	8,14	17,59	19,71	15,63	98,64	89,81	98,25	176,10	100,47	2,84	1,36	2,05	2,35	2,36	60,50	28,41	59,06	53,81	46,18

Tabela 5.5 – Resultados dos micronutrientes obtidos pela extração simples com DTPA, nas amostras coletadas em profundidade de 0 -20 cm, no período de 2006 a 2012

Resultados da extração sequencial (metodologia WASSERMAN *et al.*, 2001)

Conceitualmente, a forma de ligação dos metais na fase sólida do solo está relacionada com a intensidade de sua liberação para a fase líquida, e, conseqüentemente, a probabilidade de sua mobilização e biodisponibilidade (PEREZ *et al.* 2007).

Uma das ferramentas utilizadas para avaliar o comportamento dos metais (micronutrientes e metais pesados) no solo é a metodologia de extração sequencial. Nesta metodologia, os metais contidos em um material sólido, podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, sendo seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados (TESSIER *et al.*, 1979).

A metodologia de extração sequencial utilizada nesta tese possui 5 fases de extração, onde possivelmente as fases 1, 2 e 3 representam mais o equilíbrio entre a fase líquida e sólida que as fases 4 e 5. Todos os metais tiveram comportamento semelhante nas amostras com aplicação de lodo de esgoto das ETEs de Barueri e Franca. Porém a maioria deles mostraram comportamentos distintos com relação às diferentes doses de lodo de esgoto.

Observou-se (**Figura 5.34**) que o Cu está presente em diferentes fases do solo, mas com o aumento da dose de lodo aplicada tende a ligar-se com a fase trocável (fase 1), com a fase 2 (ambiente de redução) e à matéria orgânica (fase 3). O Cr (**Figura 5.35**) tem tendência a se concentrar na fase residual (fase 5), porém também pode ser visto nas fases 1, 3 e 4 conforme o aumento das doses de lodo de esgoto. Originalmente, o elemento Ni (**Figura 5.36**) concentra-se na fase 5. No entanto, aumentando as doses de lodo de esgoto aplicadas, elevou sua concentração nas fases 1 e quando doses muito altas para a fase 2. O aumento da dose de lodo aplicada também provocou um grande aumento na concentração de Zn (**Figura 5.37**) na fase 1 e um pequeno aumento na fase 2. As doses mais elevadas de aplicação de lodo, elevaram a concentração de Fe na fase 2 (**Figura 5.38**). O Mn (**Figura 5.39**) tende a se concentrar na fase residual (fase 5), mas também pode ser encontrado em quantidades consideráveis na fase 2, independente da dose de lodo aplicada. O Cd (**Figura 5.40**) tem propensão em se concentrar também na fase residual (fase 5), somente na dose mais elevada

de aplicação do lodo (8N) pode ser visto na fase 1. O Pb apresentou comportamento errático nesta metodologia de extração sequencial, por isso não foi possível mensurá-lo.

Em linhas gerais, a aplicação de doses mais elevadas de lodo de esgoto no solo, promoveram o aumento das concentrações biodisponíveis de Zn, Cu, Cr e Ni, Fe, Mn e Cd nas fases 1, 2 e 3, indicando um potencial risco de contaminação.

Figura 5.34. . Resultados de Cu obtidos via extração sequencial

Figura 5.35. Resultados de Cr obtidos via extração sequencial

Figura 5.36. Resultados de Ni obtidos via extração sequencial

Figura. 5.37. Resultados de Zn obtidos via extração sequencial

Figura 5.38. Resultados de Fe obtidos via extração sequencial

Figura 5.39. Resultados de Mn obtidos via extração sequencial

Figura 5.40. Resultados de Cd obtidos via extração sequencial

Os teores pseudo-totais dos metais, resultantes da soma das 5 fases, obtidas pela metodologia de extração sequencial, ao longo dos cinco anos (**Tabelas 5.8 e 5.9**) foram comparados aos limites estabelecidos pela legislação brasileira, através da Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009a), que encontra-se resumida na **Tabela 5.6** e também pela legislação do Estado de São Paulo por meio dos valores orientadores, publicados pela CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2014).

Limites dos metais pesados	Base seca	Legislação (BRASIL, 2009a)				
		Referência de Qualidade	Prevenção	Investigação		
				Agrícola	Residencial	Industrial
Cd	mg kg ⁻¹	E	1,3	3	8	20
Pb	mg kg ⁻¹	E	72	180	300	900
Cu	mg kg ⁻¹	E	60	200	400	600
Cr	mg kg ⁻¹	E	75	150	300	400
Ni	mg kg ⁻¹	E	30	70	100	130
Zn	mg kg ⁻¹	E	300	450	1000	2000

E – Valores a serem definidos pelo Estado.

Tabela 5.6. Valores orientadores para solos de acordo com a Resolução CONAMA nº 420/2009

Verifica-se que nas parcelas fertilizadas com maiores quantidades de lodo de esgoto, os teores dos metais Zn, Cu, Ni, Cr e Cd estão acima dos valores de referência de qualidade e em muitos casos chegando aos valores de prevenção. Constatou-se também que na maioria dos casos, as parcelas que receberam lodo de esgoto da ETE de Barueri possuem os maiores teores de metais mesmo tendo sido cessadas as aplicações em 2004.

Limites dos metais pesados	Base seca	Legislação (CETESB, 2014).				
		Valor de Referência Qualidade (VRQ)	Valor de Prevenção (VP)	Valor de Intervenção (VI)		
				Agrícola	Residencial	Industrial
Cd	mg kg ⁻¹	< 0,5	1,3	3,6	14	160
Pb	mg kg ⁻¹	17	72	150	240	4400
Cu	mg kg ⁻¹	35	60	760	2100	10000
Cr	mg kg ⁻¹	40	75	150	300	400
Ni	mg kg ⁻¹	13	30	190	480	3800
Zn	mg kg ⁻¹	60	86	1900	7000	10000

Tabela 5.7. Valores orientadores para solos de acordo com a Decisão da Diretoria da CETESB nº 045/2014/E/C/1 de 2014

Teores dos metais, resultantes da soma das fases, as quais foram obtidas pela metodologia de extração sequencial, ao longo dos cinco anos analisados																
Lodo	Dose	0 - 20 cm														
		mg kg ⁻¹														
		Cu					Zn					Ni				
		2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012
Franca	Controle	7,80	3,64	4,18	5,35	6,51	12,12	21,32	7,62	14,26	14,73	7,84	6,30	6,10	26,34	2,99
	NPK	9,02	3,74	7,36	6,92	7,26	15,09	12,22	11,80	14,69	17,23	6,72	4,56	4,68	25,80	4,03
	N	9,56	4,20	7,73	8,18	9,47	17,83	20,81	17,24	24,33	23,39	7,20	5,68	6,66	24,12	4,49
	2N	13,77	6,07	11,15	12,30	11,11	27,94	20,58	25,77	37,38	30,87	8,64	5,40	6,42	27,96	5,25
	4N	13,65	7,18	14,31	17,08	13,75	39,89	22,44	39,99	46,19	43,61	7,32	5,28	6,33	37,10	5,53
	8N	18,41	12,39	21,18	22,76	19,22	81,12	48,88	65,41	65,85	59,22	6,82	4,88	5,78	26,26	7,30
Barueri	Controle	9,05	3,46	6,01	6,90	9,58	14,86	14,52	28,37	16,12	21,69	7,42	5,31	5,58	26,02	7,32
	NPK	8,59	3,69	5,85	6,62	7,75	14,61	18,19	12,01	18,76	18,71	6,75	3,78	4,86	23,22	4,82
	N	16,83	8,31	13,18	13,36	14,10	40,04	24,34	43,14	27,35	36,60	7,94	4,95	6,72	23,66	6,98
	2N	24,56	12,24	19,99	18,64	16,75	69,94	33,53	48,29	41,45	46,45	11,97	5,54	6,54	26,88	5,63
	4N	39,36	15,09	36,18	34,62	27,33	106,32	45,66	88,29	99,42	80,88	19,33	8,10	12,66	25,36	9,27
	8N	65,70	19,64	67,93	59,05	42,68	164,90	62,30	159,04	140,53	116,12	27,24	11,25	26,61	40,68	13,89

Tabela 5.8. Teores dos metais, resultantes da soma das fases, que foram obtidas pela metodologia de extração sequencial, no período de 2006 a 2012

Teores dos metais, resultantes da soma das fases, as quais foram obtidas pela metodologia de extração sequencial, ao longo dos cinco anos analisados																
Lodo	Dose	0 - 20 cm														
		mg kg ⁻¹														
		Cr					Cd					Pb				
		2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012	2006	2007	2008	2009	2012
Franca	Controle	24,93	23,70	26,02	24,45	30,06	1,52	0,86	nd	1,50	0,89	nd	nd	nd	nd	5,87
	NPK	20,52	19,51	23,66	21,28	27,91	1,48	0,86	nd	1,36	0,89	nd	nd	nd	nd	4,18
	N	25,11	26,24	31,41	25,58	33,75	1,58	0,98	nd	1,42	1,03	nd	nd	nd	nd	2,39
	2N	31,47	26,48	33,46	31,92	31,06	1,82	0,96	nd	1,46	1,19	nd	nd	nd	nd	0,00
	4N	29,16	31,83	36,66	37,02	40,70	1,48	0,86	nd	1,36	1,75	nd	nd	nd	nd	2,98
	8N	45,51	38,77	46,83	46,75	45,80	1,99	0,56	nd	1,52	1,88	nd	nd	nd	nd	3,87
Barueri	Controle	22,66	24,56	21,58	22,17	35,01	1,50	0,94	nd	1,48	0,97	nd	nd	nd	nd	4,73
	NPK	19,95	21,67	22,37	20,43	31,41	1,50	0,84	nd	1,38	0,90	nd	nd	nd	nd	2,21
	N	28,63	25,16	32,07	27,25	39,31	1,62	0,84	nd	1,36	0,49	nd	nd	nd	nd	6,21
	2N	37,18	28,19	39,93	35,98	35,76	1,60	0,62	nd	1,50	0,88	nd	nd	nd	nd	1,56
	4N	49,52	33,93	52,40	42,03	44,66	1,38	0,80	nd	1,40	1,44	nd	nd	nd	nd	3,87
	8N	65,28	38,08	80,19	61,00	60,52	2,07	0,86	nd	1,40	1,22	nd	nd	nd	nd	1,49

nd – dado não disponível

Tabela 5.9. Teores dos metais, resultantes da soma das fases, que foram obtidas pela metodologia de extração sequencial, no período de 2006 a 2012

CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Demonstrou-se que, após 5 anos de monitoramento da área que recebeu aplicações periódicas de lodo:

- Os resultados obtidos para Cr, pelo DTPA, e para Pb, pelo Mehlich 1, não devem ser considerados para fins de interpretação do comportamento desses elementos no solo;
- As propriedades químicas relacionadas à fertilidade do solo, como teores de P, N, CTC e micronutrientes, melhoraram com a utilização de lodo de esgoto como condicionador e fertilizante;
- É mais seguro e recomendado, obedecer as quantidades de lodo de esgoto à serem aplicadas na área, estabelecidas pela legislação brasileira. Uma vez que quantidades excessivas podem desencadear um desequilíbrio na dinâmica de disponibilidade de nutrientes e comportamento de metais pesados;
- Na metodologia de extração sequencial, a maioria dos metais estudados, mostraram um significativo aumento nas fases lábeis (Fases 1, 2 e 3) devido ao aumento das taxas de lodo aplicadas;
- É necessário um monitoramento frequente dos níveis de metais pesados, nitratos e outros contaminantes, nas áreas que receberam lodo de esgoto, bem como o controle de qualidade periódico dos lodos para a utilização agrícola a fim de evitar impactos negativos.

Verificou-se que o uso de lodo de esgoto influenciou as propriedades do solo, que tiveram significativas mudanças em quase todos os parâmetros analisados. O estudo aponta, entre outras conclusões, que o uso de lodo é importante para o aumento do teor de P (fósforo) em solos tropicais. Observou-se também que o conteúdo de metais pesados foram maiores nas parcelas fertilizadas com lodo de esgoto da ETE de Barueri (esgoto doméstico e industrial) em relação às áreas tratadas com esgoto da ETE de Franca (esgoto predominantemente doméstico). Notou-se que as parcelas que receberam aplicações superiores à estabelecida pela legislação apresentaram alterações significativas na concentração de enxofre, nitrogênio, fósforo e metais pesados, aumentando os riscos ambientais associados a tal prática. Tal conjunto de resultados ratifica a hipótese de que o uso do lodo de esgoto como fertilizante e condicionador de solo pode ser uma prática adequada e segura, desde que os procedimentos atendam aos requisitos legais, principalmente em relação à taxa de aplicação máxima permitida. Assim como, o monitoramento frequentemente a fim de evitar impactos negativos e possíveis efeitos à saúde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.

ABREU, C. A.; de RAIJ, B., van.; ABREU, M. F.; de GONZÁLEZ, A. P. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron. **Science in Agriculture**, 62, p.564–571. 2005.

ABREU, C. A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G. C. G. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007. 1017p.

ABREU Jr., C.H.; MURAOKA, T.; OLIVEIRA, F.C. Cátions trocáveis, capacidade de troca de cátions e saturação por bases em solos brasileiros adubados com composto de lixo urbano. **Scientia Agricola**, 58: p.813-824, 2001.

ABREU Jr., C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J. C. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos em ciência do solo**, 4, p.391-470, 2005.

ALCANTARA, S.; PEREZ, D. V.; ALMEIDA, M. R.A.; SILVA, G. M.; POLIDORO, J. C.; BETTIOL, W. Chemical changes and heavy metal partitioning in an oxisol cultivated with maize (*Zea mays* L.) after 5 years disposal of a domestic and an industrial sewage sludge, **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 203, p. 3–16, 2009.

ANDREOLI, C.V.; BONNET, B.R.P.(coord.) **Manual para análise microbiológicas e parasitológicas em reciclagem agrícola de lodo de esgoto**. Curitiba: Sanepar, 1998a.

ANDREOLI, C. V., LARA, A. I., FERREIRA, A. C., BONNET, B.R.P., PEGORINI, E. S.; A Gestão dos Biossólidos Gerados em Estações de Tratamento de Esgoto Doméstico In. **Engenharia e Construção**, Curitiba, set. n. 24. 1998b.

ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Org.) **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG; Curitiba: SANEPAR, 2001. 484 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 6.) cap. 2, p. 17-67. 2001.

ANDREOLI, C. V., TAMANIN, C. R., HOLSBACH, , PEGORINI, E. S., NEVES, P. S.; Uso de lodo de esgoto na produção de substrato vegetal. In: **Biossólidos - alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: Editora ABES 2006.

ARNON, D. I.; STOUT, P. R. The essentially of certain elements in minute quantity for plants with special reference to Cooper. **Plant Physiology**: 14. p. 371-75. 1939.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10.004**:. resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10.005**. procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

BAATH, E. Effects of heavy metals in soil on microbial process and population (a review). **Water Air and Soil Pollution**, v.47, p.335-379. 1989.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W.H. Ferman and Company, 1995.

BATISTA, M. **Manual do Saneamento Básico**: entendendo o saneamento básico ambiental no Brasil e sua importância socioeconômica. Instituto Trata Brasil, 2012.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; Dinâmica e função da matéria orgânica In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Porto Alegre: Gênese, 1999. cap.2, p.9-26.

BECK, U. **Risk society**: towards a new modernity. Londres: Sage. 2005.

BETTIOL, W.; CAMARGO, A. DE C. A disposição de lodo de esgoto em solo agrícola. In: **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Wagner Bettiol, Otávio Antonio de Camargo (editores técnicos). Jaguariúna:Embrapa Meio Ambiente, 2006. 349p.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1998**. Brasília.1988.

BRASIL, Decreto Nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 de janeiro de 2004.2004b.

BRASIL. Lei nº 11.107, de 06 de abril de 2005. Dispõe sobre normas gerais de contratação de consórcios públicos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 06 abr. 2005a.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357** de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2005b.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 375** de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Retificada pela Resolução nº 380, de 31 de outubro de 2006. 2006 a.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA nº 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 09 jun. 2006 b.

BRASIL. Lei nº 11.445, de 05 de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento. **Diário Oficial da União**, Brasília, 08 jan. 2007a.

BRASIL. Decreto nº 6.017, de 17 de janeiro de 2007. Regulamenta a Lei nº 11.107, de 6 de abril de 2005, que dispõe sobre normas gerais de contratação de consórcios públicos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 jan. 2007b.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA nº 24, de 20 de junho de 2007. Reconhecer os métodos analíticos constantes do anexo desta Instrução Normativa, conforme o art. 71 do anexo do Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, 21 jun. 2007.2007c.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprovar os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organo-Minerais e Corretivos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 31 jul. 2007.2007d.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à

presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. 2009 a.

BRASIL, Instrução Normativa SDA nº 25, de 23 de julho de 2009. Aprova as normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura, na forma dos anexos à presente Instrução Normativa. **Diário Oficial da União**, 28 e jul. 2009 b.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 03 ago. 2010 a.

BRASIL. Decreto nº 7.217, 21 de junho de 2010. Regulamenta a Lei Federal nº 11.445/2007. **Diário Oficial da União**, Brasília, 22 jun. 2010 b.

BRASIL. Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 dez. 2010 c

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS nº 2914/2011**. estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Editora do Ministério da Saúde. 2011.

BRASIL. Planos de Gestão de Resíduos Sólidos (PGRS): **manual de orientação – apoiando a implementação da política nacional de resíduos sólidos: do nacional ao local do MMA** (Ministério do Meio Ambiente). Brasília, 2012.

BRASIL, Instrução Normativa nº 53, de 23 de outubro de 2013. Estabelece, na forma desta Instrução Normativa, as disposições e critérios para: I - as definições, a classificação, o registro e renovação de registro de estabelecimento, o registro de produto, a autorização de comercialização e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 out. 2013. 2013 a.

BRITTO, N. **Oswaldo Cruz**: a construção de um mito na ciência brasileira. Rio de Janeiro. Editora FIOCRUZ, 144p. 1995. Disponível em: <<http://books.scielo.org>> . Acesso: 10 jul. 2014.

BROFAS, G.; MICHPOULOS, P.; ALIFRAGIS, D. Sewage sludge as an amendment for calcareous bauxite mine spoils reclamation. **Journal of Environment Quality**, 29,p.811-816, 2000.

BROOKES, P. C. The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**, v.19. p.269-279. 1995.

BROWN, P. H.; WELCH, R. M.; CARY, E. E. Nickel: A micronutrient essential for all higher plants. **Plant Physiology** v. 85, p. 801-803, 1987.

CANTARELLA, H.; PROCHNOW, L. I. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**: determinação de sulfato em solos. 2001a. cap. 14

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO). **Relatório técnico – caracterização físico-química, microbiológica, parasitológica e ecotoxicológica de lodos de estações de tratamento de esgoto do estado de São Paulo**. 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/tecnologia-ambiental/camara-saneamento/Eventos.>> Acesso em: 10 jul. 2014.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO) . **Decisão de Diretoria, Nº DD 388/2010/P**. Aprova as premissas e diretrizes para a aplicação de resíduos e efluentes em solo agrícola no Estado de São Paulo. São Paulo. Decisão de Diretoria, Nº DD 388/2010/P – CETESB. 2010.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO) . São Paulo. **Decisão de Diretoria, Nº 045/2014/E/C/I** – Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005. CETESB. 2014.

COMUNIDADE ECONÓMICA EUROPEIA. **European Union law. diretiva 86/278/CEE do conselho de 12 de junho de 1986, relativa à protecção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração**. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT-ES-EN/TXT/?uri=CELEX:31986L0278&from=EN> . Acesso : 10 jun. 2014.

COSTA, E. R. **Uma visão comentada sobre a lei da PNRS**. Revista Petrus. Disponível em: <http://www.revistapetrus.com.br/uma-visao-comentada-sobre-a-lei-da-pnrs> . Acesso em : 10 jul. 2014.

DIAS, J. C. **Raízes da Fertilidade**. . São Paulo: Calandra Editorial, 2005. 129p.

DICK, R. P. Soil enzyme assays as indicators of soil quality. In: DORAN, J. W. L; COLEMAN, D. C.; BEZDICEK, D. F.; STEWART, B. A. (ED). **Defining soil quality for a sustainable environment**. Madison: Soil Science Society of America, p. 107-124. 1994.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. – Rio de Janeiro : EMBRAPA-SPI, 2006.306 p.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA). Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de métodos de análises de solo** 2.ed.. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1997. 212p.

EUROPEAN COMMISSION. Directorate-General for the Environment. 2000. Disponível em http://ec.europa.eu/dgs/environment/index_en.htm.> Acesso em: 10 jun. de 2014.

FERREIRA, A. C.; ANDREOLI, C. V. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Curitiba: Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, 1999.

GILLER, K.E.; WITTER, E.; MCGRATH, S. P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial process in agricultural soils: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, v.30, p. 1389-1414. 1998.

GODOY, L., C. A logística na destinação do lodo de esgoto. **Revista Científica Tecnologia, Gestão e Humanismo**. v 2. 2013 b.

GUEDES, G. A. A. ; VALE, F. R.; GUILHERME, L. R. G. **Fertilidade do solo: dinâmica e disponibilidade de nutrientes**. ESALQ. 171p. 1996.

GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: Efeitos poluidores em sedimentos e em espécies biomonitora** – Rio Ribeira de Iguape – SP. 2007. 160p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

GÜNTHER, W. M. R.; ARAUJO, J. M. Riscos à saúde em áreas contaminadas: contribuições da teoria social. São Paulo, **Saúde e Sociedade**., Jun 2009, vol.18, no.2, p.312-32

IAC (INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS). Centro de solos e recursos agroambientais. programa de controle de qualidade de laboratórios como sistema IAC de análises de solos. **Boletim de dezembro de 2001**. 2001b.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Censo 2010:** população do Brasil é de 190.732.694 pessoas. 2010b. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1766> Acesso em : 10 jan. 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/DIS 12914.** Soil quality. microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements. 2010.

JORDÃO, C. P.; NICKLESS, G. Chemical associations of Zn, Cd, Pb and Cu in soils and sediments determined by sequential extraction technique. **Environmental Technology Letters**, Bristol, v. 10, p. 743-752, 1989.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES.1995. 720 p.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KIEHL, E. J.; **Fertilizantes Orgânicos** 32^a ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1985, 492p.

LIMA, G. F. C. “Crise ambiental, educação e cidadania: os desafios da sustentabilidade emancipatória”. In: LAYRARGUES, P. P.; Castro, R. S; LOUREIRO, C. F. B. (orgs.) **Educação ambiental: repensando o espaço da cidadania**, São Paulo: Cortez.2002.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.42, p.421-428, 1978.

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

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. de. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989. 201p.

MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; SILVA, C. A.; GONÇALVES, V. C. **Elementos-traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil**. Embrapa Cerrado. Planaltina – DF, 2009. 44p. Documentos 252

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2^a ed. London, Academic Press, 1995. 889p.

MAZIVIERO, G.T. **Avaliação do potencial citotóxico, genotóxico e mutagênico de lodo de esgoto por meio dos sistemas – teste allium cepa e tradescantia pallida**. 2011. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). UNESP/Rio Claro/SP/2011 b.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances Soil Science**, New York, v. 10, p. 1-56. 1989.

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh: University of North Carolina, 1953. (mimeografado), *apud* EMBRAPA (1997). Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de métodos de análises de solo** (2^a Ed.). Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1997.

MELLO, J. W.V.; PEREZ, D. V. Equilíbrio químico das reações no solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. **Química e mineralogia do solo**; Conceitos básicos. Parte 1. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.1. p.427-504.

MELO, V.F.; WYPYCH, F. Caulinita e Halosita. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. **Química e mineralogia do solo**; Conceitos básicos. Parte 1. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.1. p.427-504.

MONTEIRO, J. R. R. Plano Nacional de Saneamento (PLANASA): análise de desempenho. 1995. Disponível em: . <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/e/fulltext/planasa/planasa.pdf>> . Acesso em: 10 maio 2014.

MONTEIRO, M. T. **Fitorremediação de rejeito contaminado proveniente do canal do fundo, na Baía da Guanabara** . 2008. 314 f.. Tese (Doutorado) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro 2008. 314p.

OBBARD, J. P. Ecotoxicological assessment of heavy metals in sewage sludge amended soils. **Applied Geochemistry**, 16: 1405-1411, 2001.

PEREZ, D. V.; ALCANTARA, S.; RIBEIRO, C. C.; PEREIRA, R. E.; FONTES, G. C.; WASSERMAN, M. A., et al. Composted municipal waste effects on chemical properties of a Brazilian soil. **Bioresource Technology**, 98(3), 525–533. (2007).

PIMENTEL GOMES. **Adubos e Adubações**. 12ª Ed. São Paulo. Ed. Nobel, 1985.

PIRES, A. M. M. **Uso agrícola do lodo de esgoto: aspectos legais**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006 c.

PONTE, C. F.; LIMA, N. T.; KROPF, S. P. O sanitarismo Re-descobre o Brasil. In: Na corda Bamba de Sombrinha; a saúde no fio da história. Ponte, C. F.; FALEIROS, I. (Orgs). Fundação Oswaldo Cruz. 2010. Disponível em: <http://www.epsjv.fiocruz.br/upload/d/cap_3.pdf>. Acesso em: 10 maio 2014.

PONTES, W. L. Mineralização de um biossólido industrial no solo e efeito desse na biomassa e atividade microbiana. 2002. 73p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2002.

RAIJ, B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de Adubação e Calagem para o Estado de São Paulo**. Instituto Agrônomo e Fundação IAC. Campinas, 1996.

RAMIRES, J. Z. S. A Modernização e os riscos ambientais: o caso das áreas contaminadas em São Paulo. In: ENCONTRO NACIONAL DA ANPPAS, 4., 2008. **Anais**. Brasília, 2008.

RIBEIRO, W. C. Riscos e Vulnerabilidade Urbana no Brasil. COLOQUIO INTERNACIONAL DE GEOCRITICA, 11., 2014, Buenos Aires. **Anais**. Universidad de Buenos Aires - Facultad de Filosofía y Letras, Buenos Aires. 2010. Disponível em: <<http://eventos.filo.uba.ar/index.php/geocritica/2010/paper/viewFile/641/299>>. Acesso em: 10 maio 2014.

SABESP (COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO). Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/Default.aspx>>. Acesso em: 10 junho 2014.

SANEPAR (COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ). **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Curitiba: SANEPAR/FINEP, 1999. 110p.

SÃO PAULO, Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. **Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas.** 2009.

SHANNO, R. D.; WHITE, J. R. The selectivity sequential extraction procedure for the determination of iron hydroxides and iron sulfites in lake sediment. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 14, p. 193-208, 1991.

SHUMAN, L. M. Separating soil iron and manganese – oxide fractions for microelement analysis. **Soil Science Society American Journal**, v. 46, p. 1099–1102. 1982.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). Disponível em: <<http://www.snis.gov.br>> . Acesso em: 10 junho 2014.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM. *SAS System for Windows*, v. 9.1.3 Service Pack 3. Cary: SAS Institute. 2003.

TAVARES, T.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Revista Química Nova**. 15 (2), p. 147 – 154, 1992.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. **Analytical Chemistry**, 51, 844. 1979.

TOMAZELLI, A. C. **Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo**. 2003. 124p. Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2003.

TSUTIYA, M. T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. (Eds.). **Biossólidos na agricultura**. 2. ed. São Paulo: ABES/SP. p. 89-131, 2002.

UNESCO. **Capacitação em política e gestão dos serviços de saneamento básico: guia para qualificação de agentes locais**. – Brasília: Fundação Vale, UNESCO, 90 p. 2013.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). EPA 1311. **Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)**. Revision, July 1992.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **40 CFR - Parts 503. final rules:** standards for the use of sewage sludge. Federal Register, Washington, v.58, p.9248-9415, 1993.

VANZO, J. E.; MACEDO, L. S.; TSUTIYA, M. T. ETE – Franca: uma estação que além de tratar os esgotos, produz insumos agrícolas. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27., 2000, Porto Alegre . **Anais.** Porto Alegre, 2000.

VEYRET, Y. **Os Riscos: o homem como agressor e vítima do meio ambiente.** Editora Contexto, 2007.

VON SPERLING, M. **Lodo de esgotos:** tratamento e disposição final. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 484p.

WASSERMAN, M. A.; PÉREZ, D. V. ; BARTOLY, F. ; POQUET, I. **Assessment of the mobility and bioavailability of ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs in contaminated soils.** In: REGIONAL CONGRESS ON RADIATION PROTECTION AND SAFETY, 5, 2001, Recife. **Proceedings.** Recife: Sociedade Brasileira de Proteção Radiológica, CD-ROM. 2001.

ZANIRATO, S. H.; RAMIRES, J. Z. S.; AMICCI, A. G. N.; ZULIMAR, M. R. RIBEIRO, W. C. Sentidos do risco: interpretações teóricas. *Biblio 3W*, **Revista Bibliográfica de Geografía y Ciencias Sociales** , Universidad de Barcelona, Vol. XIII, nº 785, 25 de mayo de 2008. <<http://www.ub.es/geocrit/b3w-785.htm>. 2008.