

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

THAYS DA SILVA MANDU

**Cádmio, cobre e zinco no sistema solo-eucalipto tratado com lodo de esgoto:  
fracionamento, disponibilidade, desenvolvimento e nutrição das plantas**

Piracicaba

2020



THAYS DA SILVA MANDU

**Cádmio, cobre e zinco no sistema solo-eucalipto tratado com lodo de esgoto:  
fracionamento, disponibilidade, desenvolvimento e nutrição das plantas  
Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011**

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior

Piracicaba  
2020

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Mandu, T. da S.

Cádmio, cobre e zinco no sistema solo-eucalipto tratado com lodo de esgoto: fracionamento, disponibilidade, desenvolvimento e nutrição das plantas / Thays da Silva Mandu; orientador Cassio Hamilton Abreu Junior. - - Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2020.

60 p. : il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

1. Adubo de lodo de esgoto 2. Adubos orgânicos 3. Biomassa 4. Nutrição vegetal 5. Nutrientes minerais do solo 6. Relação solo-planta 7. Uso de água de esgoto I. Título

CDU 631.879.2 (581.13 + 582.776)

**Elaborada por:**

Marilia Ribeiro Garcia Henyei

CRB-8/3631

Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

*Ao meu pai, Gerson.  
À minha mãe, Solange.  
À minha irmã, Bruna.*

**Dedico**



*“Aqui, no entanto, nós não olhamos para trás por muito tempo.  
Nós continuamos seguindo em frente, abrindo portas e fazendo coisas novas, porque somos  
curiosos...e a curiosidade continua nos conduzindo por novos caminhos.”*

*Walt Disney*



## AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora Aparecida, pelo fortalecimento espiritual sempre necessário.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, pela oportunidade ofertada.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e ao CNPQ – Processo Nº 133216/2019-5, pelas bolsas de mestrado.

Ao Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior, pela orientação, amizade, confiança e paciência durante este período de aprendizado.

Aos Professores Dr. Takashi Muraoka e Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pelo suporte laboratorial.

À equipe do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, Suzi, Ines, Everaldo e Cleusa, pela amizade, apoio e pelos momentos de descontração na “hora do café”.

À equipe técnica do CENA, em especial à Liz, por toda sua paciência e atenção durante o treinamento e execução da etapa de digestão das amostras; também à Fátima e “às meninas” (Marileuza e Sandra), pelo suporte durante a realização das análises.

Aos amigos do Laboratório: Josimar, Paulo, Thomas, Marcelo e Aníbal; e aos estagiários Dayana, Rhayra, Bruna, Ryan e Leonardo, pelos momentos compartilhados durante a jornada.

Ao Antonio Leite Florentino, pela amizade, acolhida e orientação constante desde minha chegada ao CENA, estendendo o agradecimento à Ilizete, sua esposa, por sua amizade durante este período.

Aos amigos da Esalq; das disciplinas e de moradia, pelos momentos, risadas e desesperos compartilhados. Em especial à Thaís; Isabella; Beatriz; Juliana, Júnior, Paula e Michelle.

À Cibelle, amizade de infância que Piracicaba reaproximou, e sua pequena Marianne, por nosso fortalecimento constante nos compartilhamentos durante a rotina diária.

Aos amigos de Pira, que me acolheram como família, durante este período: Val, Murilo, Adriano, Guaraci, Carol, Samuel e a pequena Catarina, com a risada mais acolhedora do mundo.

Ao Felipe Henrique, com quem pude aprender um pouco da arte de ensinar e que muito contribuiu durante o estágio de treinamento em parceria com o IFRO.

Aos novos amigos e colegas de trabalho que o IFAC me proporcionou, em especial aos Professores Paulo, Camila, Denis, Acácio, Delma, Alexandre e às amigas, Tamara e Bel. Todas pessoas cujas amizades são enriquecedoras e de muito aprendizado nesta nova jornada.

À Suzano Papel e Celulose pelo apoio fornecido à pesquisa, em especial na pessoa do Dileto Benedito Baú, pelo apoio técnico e por ser sempre tão solícito.

Ao Setor de Transportes do CENA, em especial nas pessoas do Sr. Claudio e Sr. Luiz (Luizinho) pela companhia constante nas viagens à “*Good Hope*”.

À Seção de Pós-Graduação do CENA, em especial a pessoa da Cleide Marques, por sempre ser tão solícita com as burocracias da “PG”.

À Seção de Biblioteca do CENA, principalmente à Marília, por ser sempre tão cordial.

Aos amigos de longe e de sempre: Flávia, Thandy, Karine, Joyce, Rony, Larissa e Deisy.

À minha família pelo apoio, em especial ao Vô Zeca, à Dona Gê e a pequena Laura, pela acolhida constante durante minhas paradas em Campinas.

Enfim, a todos os que contribuíram e alguma forma durante meu crescimento nesta caminhada, minha mais sincera expressão de GRATIDÃO.

## RESUMO

MANDU, T. da S. **Cádmio, cobre e zinco no sistema solo-eucalipto tratado com lodo de esgoto**: fracionamento, disponibilidade, desenvolvimento e nutrição das plantas. 2020. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020.

O lodo de esgoto apresenta elevados teores de matéria orgânica e nutrientes em sua composição, fatores estes que despertam interesse acerca de sua reciclagem agrícola como fertilizante ou condicionador das propriedades do solo. No entanto, ao considerar os teores de contaminantes presentes neste resíduo, surge a problemática acerca dos riscos ambientais vinculados à sua aplicação. Nesse contexto, destacam-se os plantios de eucalipto, ideais para aplicação do lodo, por não haver rota de exposição ao homem quanto aos patógenos. Porém, estudos considerando a dinâmica dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) no sistema solo-eucalipto, por meio do fracionamento destes elementos no solo durante o cultivo, após a aplicação do lodo, ainda são escassos. Neste sentido, objetivou-se a avaliação da dinâmica de Cd, Cu e Zn no sistema solo-planta em uma área de cultivo de eucalipto tratada com lodo de esgoto. O estudo realizou-se em experimento de campo instalado em fevereiro de 2015, em uma área de plantio comercial de *Eucalyptus urograndis* da companhia Suzano Papel e Celulose. Avaliou-se seis tratamentos constituídos por combinações de doses de adubo mineral NPK + B + Cu + Zn e de lodo + K, com ou sem P. Em amostras de solo obtidas aos 36 meses após a aplicação do lodo, foram determinados os teores semitotais de Cd, Cu e Zn, assim como realizou-se a extração sequencial destes elementos a fim de avaliar seus teores nas frações: trocável; carbonatada; ligada à matéria orgânica; ligada aos óxidos e à fração residual. Determinou-se os teores de Cd, Cu e Zn nos compartimentos das plantas e na serapilheira acumulada aos 42 meses de plantio, selecionando-se as árvores com base em inventário realizado no mesmo período. A estimativa da biomassa das plantas foi calculada por meio do ajuste de uma equação de regressão a partir dos dados do inventário florestal realizado aos 54 meses de plantio. As determinações elementares dos teores semitotais de Cd, Cu e Zn no solo e dos teores nas plantas foram realizadas por ICP-MS, enquanto as determinações dos teores obtidos nas frações do solo, foram realizadas por ICP-OES. Realizou-se análise de variância e os resultados foram comparados pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Os resultados mostraram que os teores de Cd, Cu e Zn no solo estão dentro dos valores de referência da qualidade do solo preconizados pela CETESB, não conferindo aspectos de contaminação ambiental por estes EPT, a partir das doses de lodo de esgoto. O fracionamento de EPT no solo mostrou influência significativa da dose de 100% de lodo para o teor de Cd associado à matéria orgânica; e da dose de 150% de lodo para os teores de Zn associados às frações ligadas à matéria orgânica e oxídica. A maior produção de biomassa de plantas foi obtida no tratamento com a dose de 100 % de lodo de esgoto complementada com P, mas as concentrações dos EPT nos compartimentos das plantas e na serapilheira, assim como seus estoques não apresentaram diferenças estatísticas significativas para nenhum dos tratamentos nas condições avaliadas. Desta forma, observou-se que a aplicação do lodo de esgoto pode contribuir com a maior biomassa de plantas em relação ao tratamento controle, sem prejudicar o estado nutricional das plantas e a qualidade do solo.

**Palavras-chave:** Elementos com potencial tóxico. Adubo orgânico. Biossólido. Plantio florestal.



## ABSTRACT

MANDU, T. da Silva. **Cadmium, copper and zinc in the soil-eucalyptus system treated with sewage sludge**: fractionation, availability, development and plant nutrition. 2020. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020.

Sewage sludge has high levels of organic matter and nutrients that improve the interest about its agricultural recycling as a fertilizer or conditioner of soil properties. However, when considering the levels of contaminants present in this waste, the problem arises about the environmental risks linked to its application. In this context, eucalyptus plantations are ideal for sewage sludge recycle, as there no route of exposure to man as to pathogens. However, studies considering the dynamics of potentially toxic elements (PTE) in the soil-eucalyptus system, through the fractionation of these elements in the soil after the application of sludge, are still scarce. In this sense, the aim of this study was to evaluate the dynamics of Cd, Cu and Zn in the soil-plant system, in a eucalyptus plantation area treated with sewage sludge. The study was carried out in a field experiment, installed in February 2015, in a commercial plantation area of *Eucalyptus urograndis*, from the company Suzano Pulp and Paper. Six treatments, consisting of combinations of doses of NPK + B + Cu + Zn and sludge + K, with or without P. In soil samples obtained at 36 months after the application of the sludge, the semitotal levels of Cd, Cu and Zn were determined, as well as the sequential chemical extraction of these elements, in order to evaluate their contents in fractions: exchangeable; carbonated; linked to organic matter; bound to oxides and the residual fraction. The contents of Cd, Cu and Zn were determined in the plant compartments and in the litter accumulated after 42 months of planting, selecting the trees based on an inventory carried out in the same period. To estimate the biomass of the plants, data from the inventory carried out after 54 months of planting were used for adjusting a regression equation. The semitotal concentrations of Cd, Cu and Zn in soil and the concentrations these PTE in plants were determined by ICP-MS. The determination of soil fractions were realized by ICP-OES. Analysis of variance was performed and the results were compared using Tukey's test ( $p \leq 0.05$ ). The results showed that the contents of Cd, Cu and Zn in the soil are within the reference values of the soil quality recommended by CETESB, not conferring aspects of environmental contamination by these PTE from the doses of sewage sludge. The fractionation of PTE in the soil showed a significant influence from the 100% sludge dose to the Cd content associated with organic matter; and the 150% sludge dose for Zn levels associated with fractions linked to organic matter and oxidic fraction. The highest production of plant biomass was obtained in the treatment with 100% dose of sewage sludge supplemented with P, but the concentrations of PTE in the plant compartments and in the litter, as well as their accumulations, did not present significant statistical differences for any of the treatments, under the conditions evaluated. Thus, it was observed that the application of sewage sludge can contribute to the greater biomass of plants in relation to the control treatment, without harming the nutritional status of the plants and the quality of the soil.

**Keywords:** Elements with toxic potential. Organic fertilizer. Biossolid. Forest planting.



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	REVISÃO DE LITERATURA .....	16
2.1.	Aproveitamento agrícola do lodo de esgoto no Brasil.....	16
2.2.	Uso do lodo de esgoto em plantio florestal.....	17
2.3.	Elementos potencialmente tóxicos em estudos do potencial de contaminação ...	17
2.4.	Cádmio, cobre e zinco .....	19
3.	TEORES SEMITOTAIS E FRACIONAMENTO QUÍMICO DE CÁDMIO, COBRE E ZINCO EM SOLO DE ÁREA DE CULTIVO DE EUCALIPTO TRATADA COM LODO DE ESGOTO CLASSE B .....	20
	Resumo .....	20
	Abstract .....	21
3.1.	Introdução .....	22
3.2.	Material e Métodos.....	23
3.2.1.	Caracterização da área experimental .....	23
3.2.2.	Caracterização do solo .....	23
3.2.3.	Preparo do solo e delineamento experimental .....	24
3.2.4.	Caracterização do Lodo de Esgoto.....	26
3.2.5.	Amostragem e preparo das amostras de solo.....	27
3.2.6.	Análises Químicas .....	27
3.2.6.1.	Teores semitotais.....	27
3.2.6.2.	Fracionamento químico do solo e determinação elementar.....	28
3.2.7.	Análise estatística .....	28
3.2.8.	Controle da qualidade analítica.....	28
3.3.	Resultados e Discussão.....	29
3.3.1.	Teores de recuperação de Cd, Cu e Zn para as amostras NIST SRM 2709a.....	29
3.3.2.	Determinação do pH e da matéria orgânica das amostras de solo .....	29
3.3.3.	Teores semitotais de cádmio, cobre e zinco.....	30
3.3.4.	Fracionamento químico de Cd, Cu e Zn nas amostras de solo .....	33
3.4.	Considerações Finais .....	36

4.	Cádmio, cobre e zinco em plantação de eucalipto após aplicação de lodo de esgoto Classe B .....	37
	Resumo .....	37
	Abstract .....	38
4.1.	Introdução .....	39
4.2.	Material e Métodos.....	40
4.2.1.	Caracterização da área experimental .....	40
4.2.2.	Caracterização do solo .....	40
4.2.3.	Preparo do solo e delineamento experimental .....	41
4.2.4.	Caracterização do Lodo de Esgoto .....	43
4.2.5.	Avaliação da produtividade .....	44
4.2.6.	Amostragem de biomassa vegetal .....	45
4.2.7.	Preparo das amostras de plantas.....	45
4.2.8.	Análise química das amostras de biomassa vegetal e determinação elementar..	46
4.2.9.	Análise estatística .....	46
4.2.10.	Controle da qualidade analítica.....	46
4.3.	Resultados e Discussão .....	47
4.3.1.	Teores de recuperação para as amostras NIST SRM 1515 e SRM 1547 .....	47
4.3.2.	Teores de cádmio, cobre e zinco nos compartimentos das plantas e na serapilheira acumulada aos 42 meses de plantio.....	47
4.4.	Considerações Finais .....	54
	REFERÊNCIAS .....	55

## 1. INTRODUÇÃO

O cenário atual no âmbito da preocupação ambiental acerca dos resíduos gerados pela sociedade e sua correta destinação é uma questão que deve ser debatida. Nesse contexto, a disposição agrícola do lodo de esgoto apresenta-se promissora, por fornecer destinação a este resíduo, promovendo aumento da produção aliado à redução nos custos de cultivo, uma vez que constitui-se em um material rico em matéria orgânica e nutrientes obtido a partir do tratamento de esgotos ou de águas servidas (ABREU-JUNIOR et al., 2017).

No Brasil, a regulamentação do uso agrícola do lodo de esgoto é realizada pela Resolução nº 375 do CONAMA (BRASIL, 2006), havendo restrições em seu uso principalmente devido a presença de contaminantes como os elementos potencialmente tóxicos (EPT) e agentes patogênicos, aliada à necessidade de avaliações e estudos acerca da aplicação deste resíduo. Nesse contexto, o aproveitamento do lodo de esgoto na silvicultura surge como alternativa viável, uma vez que estas culturas destinam-se geralmente à produção de madeira e não apresentam relação direta com a cadeia alimentar humana (POGGIANI; SILVA, 2005; ABREU-JUNIOR et al., 2017).

Estudos realizados avaliaram a dinâmica dos EPT relacionados à aplicação de lodo de esgoto em áreas de cultivo de eucalipto (ANDRADE; MATTIAZZO, 2000; ABREU-JUNIOR et al., 2017; FLORENTINO et al., 2019). No entanto, ainda são necessários estudos que avaliem a disponibilidade dos EPT no sistema solo-eucalipto tratado com lodo, por meio do fracionamento sequencial destes elementos no solo, para melhor entendimento das frações em que os elementos estão associados em função do tempo e da dose de lodo, assim como da interação com adubo mineral e suas relações com a disponibilidade dos elementos para as plantas de eucalipto.

Dentre os EPT presentes no lodo de esgoto, o Cu e Zn apresentam-se geralmente em concentrações expressivas. Estes elementos são micronutrientes de plantas; no entanto, são considerados elementos com potencial tóxico pelo CONAMA (BRASIL, 2006). O Cd não apresenta funções benéficas às plantas e possui elevada disponibilidade, mesmo em baixas concentrações, podendo acumular-se nos tecidos vegetais, expressando efeitos fitotóxicos (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007).

Desta forma, objetivou-se a avaliação da dinâmica de Cd, Cu e Zn em um sistema de plantio de eucalipto tratado com lodo de esgoto, por meio da determinação dos teores destes elementos no solo, planta e serapilheira, assim como a realização do fracionamento químico destes elementos no solo.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Aproveitamento agrícola do lodo de esgoto no Brasil**

O lodo de esgoto é um resíduo sólido ou semi-sólido obtido como sub-produto do tratamento de esgotos e águas residuais, cuja composição é rica em matéria orgânica e nutrientes, o que desperta interesse acerca do uso agrícola devido o aporte de nutrientes e como condicionador do solo (CARVALHO et al., 2015; FIJALKOWSKI et al., 2017).

Sob a perspectiva do uso agrônômico do lodo de esgoto, sua composição química e a dinâmica de nutrientes após sua aplicação no solo devem ser considerados, uma vez que mesmo apresentando elementos essenciais, estes podem não estar em formas disponíveis para as plantas a curto prazo, possibilitando a ocorrência de problemas ambientais associados (BETTIOL; CAMARGO, 2006).

No Brasil, a coleta e o tratamento de efluentes ainda não é realidade em sua totalidade, sendo a geração e disposição de resíduos uma questão ambiental, sobretudo por grande parte do lodo produzido nas estações de tratamento ainda possuir como disposição final os leitos de rios e/ou aterros sanitários (KATAYAMA et al., 2015).

A Resolução nº 375 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2006) regulamenta a utilização agrônômica do lodo de esgoto e estabelece critérios, níveis de tratamento e classificação para este resíduo restringindo o aproveitamento agrícola do lodo Classe B desde 2011 por considerar a variabilidade sazonal de sua composição, bem como a necessidade de estudos que avaliem e garantam a segurança de seu uso.

Desta forma, são conduzidos estudos utilizando lodo de esgoto a fim de avaliar o potencial de uso para o desenvolvimento de plantas e a produção de madeira (ABREU-JUNIOR et al., 2017) e condicionamento do solo (MARIA; KOCSSI; DECHEN, 2007), assim como demais aspectos visando comprovar a eficácia do uso agrônômico do lodo de esgoto em diferentes sistemas de cultivo (SILVA et al., 2014; KUBÁTOVÁ et al., 2016; ABREU-JUNIOR et al., 2019; FLORENTINO et al., 2019).

No entanto, em relação à restrição ao uso agrônômico do lodo de esgoto imposta pelo CONAMA, seu aproveitamento na silvicultura desperta interesse, uma vez que tratam-se de culturas com pouca rota de exposição humana, assim como o promissor setor florestal brasileiro.

## **2.2. Uso do lodo de esgoto em plantio florestal**

O setor florestal brasileiro vem se destacando no cenário global por seu crescimento e produtividade. Entre 2014 e 2019 o total de área de árvores plantadas destinadas às atividades industriais cresceu de 7,74 para 7,83 milhões de hectares, com o aumento correspondendo principalmente à área de plantio de eucalipto, segundo dados da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2015, 2017, 2019).

Um dos desafios da produção florestal apontados pelos relatórios anuais da IBÁ (2016, 2017, 2019) refere-se aos custos da produção, uma vez que a instabilidade econômica do país tem dificultado a manutenção da competitividade do setor no âmbito mundial.

Neste aspecto, a aplicação do lodo de esgoto na silvicultura mostra-se como uma alternativa com viabilidade técnica e econômica em cenários com ausência de custos de transporte para a aplicação de lodo de esgoto (PIRES et al., 2018), reduzindo os gastos com fertilização mineral e apresentando também menor rota de exposição humana em relação às demais culturas (POGGIANI; SILVA, 2005; MORAES NETO; ABREU-JUNIOR; MURAOKA, 2007; MOSQUERA-LOSADA et al., 2016; ABREU-JUNIOR et al., 2017).

Dentre os resultados associados ao reaproveitamento silvicultural do lodo de esgoto, cita-se o aumento da produção aliado à redução no uso de fertilização nitrogenada (ABREU-JUNIOR et al., 2017), melhor desenvolvimento das plantas associada à maior disponibilidade nutricional do solo (XUE et al., 2015) e equivalência da produção florestal ao tratamento com adubo mineral (SILVA et al., 2008).

Assim, a eficácia do uso agrônômico do lodo de esgoto, quando em acordo com a legislação vigente, relaciona-se ao aprimoramento da qualidade dos solos agrícolas e à redução nos custos com fertilizantes minerais, apresentando benefícios socioeconômicos e ambientais para o aproveitamento deste resíduo (ABREU-JUNIOR et al., 2017).

## **2.3. Elementos potencialmente tóxicos em estudos do potencial de contaminação**

Na composição do lodo de esgoto, além de nutrientes e matéria orgânica, estão presentes os elementos potencialmente tóxicos, cujos teores podem variar de acordo com fatores sazonais e da região de obtenção do esgoto e do processo de tratamento do resíduo, sendo esta variação uma das preocupações acerca da viabilidade do uso agrícola do lodo de esgoto (MATTSSON; FINNISON; I'ONS, 2017; SUANON et al., 2017).

Estes elementos podem ser absorvidos e acumulados nos tecidos das plantas e na cadeia alimentar, possibilitando também perdas por lixiviação e erosão, assim como a liberação, ao longo do tempo, nos constituintes orgânicos e minerais do solo, conferindo assim um problema agrônômico e ambiental (ABREU-JUNIOR et al., 2005; SILVA et al., 2014).

Neste caso, a fim de avaliar os possíveis impactos ambientais, torna-se interessante a compreensão da mobilidade e absorção destes elementos no sistema solo-planta (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007; VILLANUEVA et al., 2008), permitindo que sejam realizadas avaliações do impacto ambiental da disposição deste resíduo em sistemas de plantio (FANG; WEI; LIU, 2016).

Frequentemente os elementos potencialmente tóxicos são referenciados, nas pesquisas, pelo termo “metais pesados”. No entanto, esta terminologia considera a densidade destes elementos e pouco diz respeito acerca de suas propriedades biológicas e toxicológicas, que são determinadas por suas características físico-químicas (DUFFUS, 2002).

Com base no exposto acima, optou-se pelo uso da terminologia “elementos potencialmente tóxicos” (EPT), ou o próprio nome, ou símbolo químico do analito, considerando que alguns elementos essenciais podem também apresentar efeitos negativos para o sistema, de acordo com seus teores disponíveis.

Diversos estudos avaliaram a dinâmica de EPT em sistemas tratados com lodo de esgoto. Em plantios de eucalipto foram observados aumento das concentrações de EPT no solo, com mobilidade destes elementos no perfil do solo (ABREU-JUNIOR et al., 2017) e efeitos residuais de EPT associados às doses de lodo de esgoto aplicadas a 17 anos (FLORENTINO et al., 2019), não apresentando contaminação do sistema solo-planta por EPT em nenhum dos casos avaliados.

A dinâmica de EPT foi avaliada, com determinação das frações extraíveis em solos de áreas tratadas com lodo de esgoto, em estudo da avaliação do efeito de condicionadores de solos na retenção de EPT em áreas de cultivo de cana-de-açúcar (SILVEIRA; ALLEONI; CHANG, 2008) e em sistema de cultivo de milho (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005; GONZÁLEZ-FLORES et al., 2011). No entanto, em sistemas florestais ainda é escassa a existência de trabalhos que visam compreender a dinâmica dos EPT associados às diferentes frações do solo.

Os EPT apresentam distintas formas de interação com a matéria orgânica do solo. Neste caso, a determinação dos seus teores semitotais e extraíveis torna-se a mais indicada a fim de realizar o estudo do potencial de contaminação e disponibilidade destes elementos no sistema solo-planta (LÃ et al., 2003; FUENTES et al., 2008; GONZÁLEZ-FLORES et al., 2011).

Em estudos ambientais, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) preconiza a determinação dos teores semitotais de EPT por meio dos métodos 3050B e 3051A (USEPA, 2007a; 2007b), uma vez que, por não possibilitarem a determinação dos teores totais de EPT, permitem a avaliação dos elementos mais disponíveis e constituem-se de métodos muito empregados em análises de potencial de contaminação (ABREU-JUNIOR; NOGUEIRA, 2010).

Devido às baixas concentrações na amostra, muitas vezes, a determinação dos EPT é prejudicada, como observado em situações em que os teores de alguns elementos estiveram abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado (ANDRADE; MATTIAZZO, 2000). Neste caso, torna-se interessante a determinação por meio de métodos de maior sensibilidade, como a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), capaz de determinar elementos químicos de interesse ao nível  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (ABREU-JUNIOR et al., 2009).

#### **2.4. Cádmiu, cobre e zinco**

O Cd não apresenta funções biológicas para as plantas. No entanto, possui elevada disponibilidade para formar compostos simples, apresentando grande mobilidade no solo, que pode ser influenciada por alterações no pH. A possibilidade do Cd formar ligações mais estáveis com o S também é um fator a ser considerado, uma vez que este pode competir com o Zn pela absorção na planta (ALLOWAY, 1995; PRASAD, 1995).

O Zn constitui-se elemento essencial para as plantas e possui elevada disponibilidade, sendo que no solo sua adsorção ocorre principalmente na fração mineral. O Cu também constitui micronutriente de planta, no entanto, sua mobilidade no solo pode ser reduzida devido a elevada capacidade de complexação pela matéria orgânica, tornando interessante a compreensão de seu comportamento no solo. Tanto o Zn quanto o Cu são nutrientes de plantas, no entanto, são tratados como potenciais tóxicos pelo CONAMA (BRASIL, 2006) devido à possibilidade de apresentarem efeitos negativos ao sistema (RAIJ, 1991; KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007).

### 3. Teores semitotais e fracionamento químico de cádmio, cobre e zinco em solo de área de cultivo de eucalipto tratada com lodo de esgoto Classe B

#### Resumo

O lodo de esgoto apresenta elevados teores de matéria orgânica e nutrientes que, quando aproveitado com finalidades agrícolas pode promover a qualidade dos agregados do solo e a produtividade. Porém, por conter elevados teores de contaminantes, seu uso agrônômico é restrito, principalmente considerando situações de aproveitamento em culturas com rota de exposição aos humanos. Neste aspecto, a disposição agrícola do lodo de esgoto em plantios florestais torna-se uma alternativa interessante, uma vez que a rota de exposição para os seres humanos é reduzida e, geralmente, estes sistemas de plantio estão situados em regiões de solo pouco fértil. Neste sentido, este trabalho objetivou a avaliação da dinâmica de EPT no solo de um sistema de plantio de eucalipto adubado com lodo de esgoto Classe B, por meio da determinação dos teores semitotais de Cd, Cu e Zn e realização do fracionamento químico sequencial destes elementos no solo, após 36 meses de aplicação do resíduo. O experimento foi instalado no campo em fevereiro de 2015, em uma área de plantio comercial de *Eucalyptus urograndis*, da companhia Suzano Papel e Celulose. Foram avaliados 6 tratamentos dispostos em 4 repetições de um delineamento em blocos ao acaso, constituídos por combinações de doses de adubo mineral NPK + B + Cu + Zn e de lodo + K, com ou sem P. O solo foi coletado aos 36 meses após a aplicação do lodo de esgoto, nas camadas de 0-20 e 20-40 cm de profundidade do solo. Determinou-se o pH e o teor de matéria orgânica nas amostras de solo amostradas, assim como os teores semitotais de Cd, Cu e Zn segundo o método 3051A da USEPA, realizando-se também o fracionamento químico sequencial do solo a fim de extrair os teores de Cd, Cu e Zn associados às frações: trocável; carbonatada; ligada à matéria orgânica; oxídica e residual. As determinações elementares dos teores semitotais de Cd, Cu e Zn foram realizadas por ICP-MS, enquanto as determinações dos teores obtidos nas frações do solo foram realizadas por ICP-OES. Todos os resultados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Aos 36 meses observou-se redução no pH para todos os tratamentos, enquanto o teor de matéria orgânica mostrou-se maior no tratamento com a dose de 100% de lodo de esgoto complementada com P. A extração dos teores semitotais de Cd, Cu e Zn no solo mostrou teores maiores em função da dose de lodo de esgoto aplicada, no entanto, apresentou-se abaixo dos valores de referência da qualidade do solo do estado de São Paulo estabelecidos pela CETESB, não conferindo potencial de contaminação por estes EPT a partir das doses de lodo, segundo as condições avaliadas. Os teores obtidos na extração sequencial mostraram-se com elevadas proporções associadas à fração residual para os três elementos avaliados. O Cd apresentou influência da dose de 100 % de lodo no teor associado à fração ligada à matéria orgânica; enquanto o teor de Zn mostrou-se expressivo na dose de 150% de lodo de esgoto associada à matéria orgânica e à fração oxídica. O cobre não apresentou diferença estatística significativa entre as médias para nenhum tratamento nas frações avaliadas.

**Palavras-chave:** extração química sequencial; elementos traço; resíduo orgânico.

## Abstract

Sewage sludge has high levels of organic matter and nutrients that, when used for agricultural purposes, can promote the quality of soil aggregates and productivity. However, because the high levels of contaminants the agronomic use is restricted, especially considering situations of use in cultures with a route of exposure to humans. In this respect, the agricultural disposition of sewage sludge in forest plantations becomes an interesting alternative, since the exposure route for humans is reduced and, generally, these planting systems are located in regions of poorly fertile soil. In this sense, aimed to evaluate the dynamics of potentially toxic elements (PTE) in the soil of a eucalyptus planting system fertilized with Class B sewage sludge, by determining the semitotal levels of Cd, Cu and Zn and performing the sequential chemical fractionation of these elements in the soil, after 36 months of application of the residue. The experiment was installed in the field in February 2015, in a commercial plantation area of *Eucalyptus urograndis*, from the company Suzano Pulp and Paper. Six treatments were evaluated, arranged in 4 repetitions, in a randomized block design, consisting of combinations of doses of mineral fertilizer NPK + B + Cu + Zn and sludge + K, with or without P. The soil was collected at 36 months after the application of sewage sludge, in layers 0-20 and 20-40 cm deep in the soil. The pH and the organic matter content in the soil samples were determined, as well as the semitotal contents of Cd, Cu and Zn according to USEPA method 3051A, and the sequential chemical fractionation of the soil was also carried out in order to extract the Cd, Cu and Zn contents associated with fractions: exchangeable; carbonated; linked to organic matter; oxidic and residual. The semitotal concentration of Cd, Cu and Zn in soil were determined by ICP-MS, and the concentration of these PTE in soil fraction were determined by ICP-OES. All results were subjected to analysis of variance and the means were compared using Tukey's test ( $p \leq 0.05$ ). At 36 months, was observed reduction in pH for all treatments, while the content of organic matter was higher in the treatment with 100% dose of sewage sludge supplemented with P. The extraction of the semi-total contents of Cd, Cu and Zn in the soil showed higher levels due to the applied sewage sludge dose, however, it was below the reference values of the soil quality of the state of São Paulo, established by CETESB, not conferring potential for contamination by these PTE, from the sludge doses, according to the evaluated conditions. The levels obtained in the sequential extraction showed high proportions associated with the residual fraction for the three elements evaluated. Cadmium was influenced by the dose of 100% sludge on the content associated with the fraction bound to organic matter; while the Zn was expressive at a dose of 150% of sewage sludge associated with organic matter and the oxidic fraction. Copper showed no statistically significant difference between the means for any treatment, in the evaluated fractions.

**Keywords:** sequential chemical extraction; trace elements; organic waste.

### 3.1. Introdução

O lodo de esgoto é um sub-produto do tratamento de esgotos e águas residuais que possui elevados teores de matéria orgânica e nutrientes, cujo aproveitamento agrícola desperta interesse por ser uma alternativa sustentável em relação ao descarte, promovendo também a qualidade dos atributos do solo, além de fornecer nutrientes às plantas (SINGH; AGRAWAL, 2008; USMAN et al., 2012).

No entanto, por conter elevados teores de EPT, a avaliação periódica da qualidade do solo torna-se importante, sobretudo devido à mobilidade e disponibilidade destes elementos ao longo do tempo, em função dos fatores físico-químicos do solo (FANG; WEI; LIU, 2016).

Em estudos de contaminação ambiental por EPT preconiza-se o uso dos métodos 3050B e 3051A da USEPA, por não solubilizarem a fração silicatada, permitindo a avaliação dos teores mais biodisponíveis (USEPA, 2007a; 2007b; ABREU-JUNIOR; NOGUEIRA, 2010). Silva et al. (2014) observaram maior eficiência de extração quando utilizado o método 3051A em relação ao método 3050B, principalmente por reduzir a possibilidade de interferências nas análises e perdas de analito, por se tratar de um processo de digestão em sistema fechado de micro-ondas.

No Brasil, a Resolução nº 375 do CONAMA (BRASIL, 2006) regulamenta o uso agrícola do lodo de esgoto e classifica os metais presentes nesse resíduo como elementos com potencial tóxico, estabelecendo que a avaliação dos teores destes elementos no solo deve ser realizada seguindo os métodos 3050B e/ou 3051A da USEPA (2007b; 2007a). Estes mesmos métodos são adotados pela CETESB (2016) para avaliação da qualidade dos solos do Estado de São Paulo.

Métodos de extração química sequencial, também conhecidos por fracionamento químico, também são aplicados a fim de permitir melhor interpretação acerca do comportamento destes elementos no sistema, em estudos que visam avaliar a dinâmica dos EPT no solo e, principalmente, suas proporções associadas às frações da fase sólida (ABREU; ABREU; BERTON, 2002; SILVEIRA et al., 2006).

A avaliação das frações extraíveis do solo por meio do fracionamento químico depende de fatores como a matriz da amostra a ser trabalhada e o método e sequência dos extratores empregados (ABREU; ABREU; BERTON, 2002). Neste aspecto, deve-se compreender as características de sua amostra e utilizar o método mais adequado, considerando as frações a serem avaliadas e as condições ambientais do solo.

Desta forma, considerando que grande parte dos métodos de fracionamento são destinados aos solos temperados, Silveira et al. (2006) propuseram um esquema de extração química sequencial para solos tropicais, a fim de melhor representar suas características.

Neste contexto, a partir da hipótese de que a aplicação do lodo de esgoto em solo florestal não fornece risco de contaminação do solo por EPT, quando seguidos os critérios agronômicos, objetivou-se a determinação dos teores semitotais de Cd, Cu e Zn no solo de uma área de plantio de eucalipto adubada com lodo de esgoto Classe B, assim como a realização do fracionamento químico sequencial destes EPT na camada de 0-20 cm de profundidade do solo, a fim de avaliar o potencial de contaminação deste resíduo quando aplicado sobre o critério do N.

## **3.2. Material e Métodos**

### **3.2.1. Caracterização da área experimental**

O experimento foi instalado em uma área de cultivo de eucalipto pertencente a Suzano Papel e Celulose. A área experimental está situada na gleba 56P138 da Fazenda Flecha Azul, no município de Boa Esperança do Sul, região central do Estado de São Paulo (UTM 21°59'42" S, 48°23'29" O). O município apresenta altitude média de 490 m, temperatura média anual de 21,7° C e precipitação anual de 1338 mm, com clima do tipo Cwa, de acordo com a classificação de Koeppen (ALVARES et al., 2013). Os solos da fazenda recebem plantio de eucalipto há mais de 40 anos.

### **3.2.2. Caracterização do solo**

A caracterização do solo foi realizada antes da instalação do experimento, a partir de amostras coletadas aleatoriamente nas camadas de 0-5; 5-10; 10-20 e 20-40 cm de profundidade. As amostras foram homogeneizadas, secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm. Realizou-se a análise física, segundo Camargo et al. (2009), e análise química, segundo os procedimentos descritos por van Raij et al. (2001) (Tabela 1). O solo é classificado como Latossolo vermelho-amarelo distrófico.

Utilizou-se o método densimétrico para a análise do tamanho de partícula. O método potenciométrico foi utilizado para a mensuração do pH em solução 1:2,5 CaCl<sub>2</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>). A matéria orgânica do solo (MO) foi determinada pelo método Walkley Black. Realizou-se extração por resina de troca iônica para P, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, determinando-se as concentrações

de P pelo método colorimétrico. As concentrações de Ca e Mg foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), usando VARIAN SpectrAA 140 e o K foi determinado por meio do fotômetro de chama CORNING 400. O S lábil do solo foi extraído com  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$   $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2)$ , com adição de  $\text{BaCl}_2$  e a concentração foi determinada por meio de espectrofotometria. Determinou-se  $\text{H}^+$  Al por solução tampão SMP a pH 7,0. Extraiu-se  $\text{Al}^{+3}$  com  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A Capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada pelo somatório entre a soma de bases e o  $(\text{H}^+\text{Al})$ . Extraiu-se Cu, Fe, Zn e Mn por solução DTPA a pH 7,3, enquanto B foi determinado pelo método de extração com água quente, com as amostras de solo peneiradas em malha 0,5 mm.

**Tabela 1** - Caracterização química<sup>1</sup> e física<sup>2</sup> do solo antes da instalação antes da instalação do experimento.

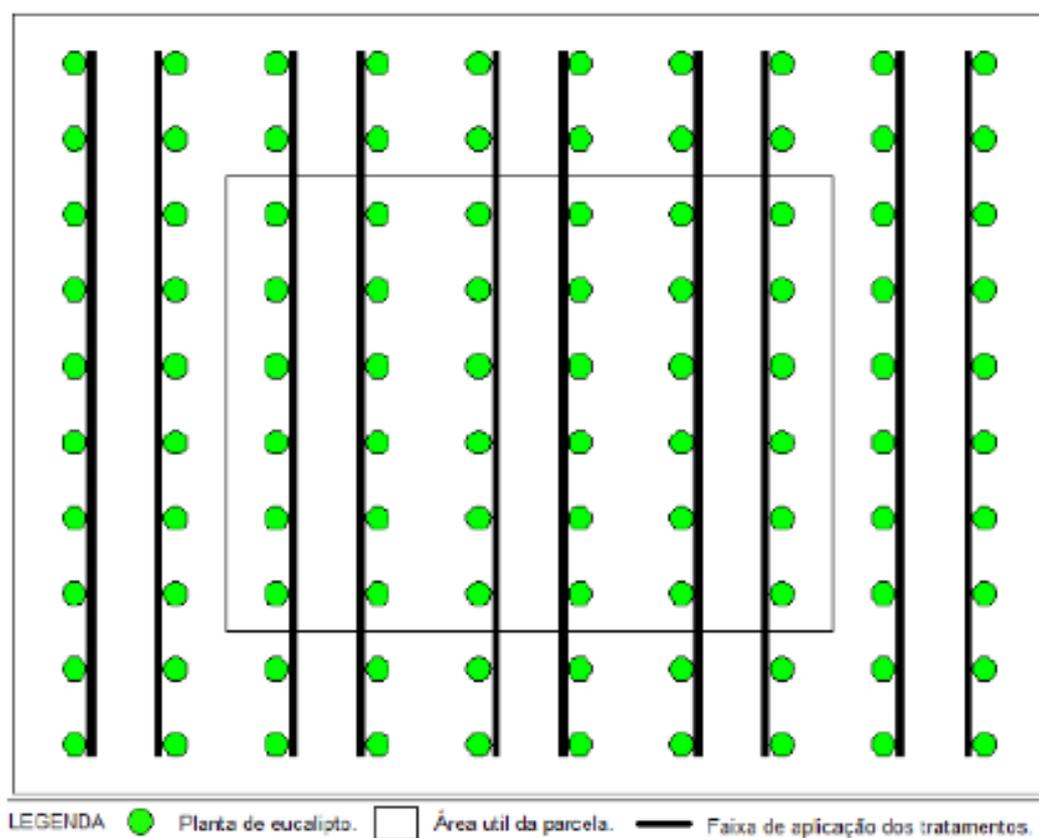
Atributos	Unit	Camada (cm)			
		0-5	5-10	10 - 20	20 – 40
pH <sub>(CaCl2)</sub>	-	5,3	5,4	5,7	4,9
Matéria Orgânica	$\text{g dm}^{-3}$	14	10	7	3
P <sub>resina</sub>	$\text{mg dm}^{-3}$	7	6	3	2
K	$\text{mmol dm}^{-3}$	0,3	0,3	0,5	0,4
$\text{Ca}^{+2}$	$\text{mmol dm}^{-3}$	23	18	16	9
$\text{Mg}^{+2}$	$\text{mmol dm}^{-3}$	2	2	2	1
$\text{Al}^{+3}$	$\text{mmol dm}^{-3}$	0,0	0,0	0,0	0,5
H+Al	$\text{mmol dm}^{-3}$	20	19	15	18
S-SO <sub>4</sub>	$\text{mg dm}^{-3}$	5	5	2	5
Capacidade de troca de cátions	$\text{mmol dm}^{-3}$	46	40	34	29
Saturação por bases	%	56	51	54	38
B	$\text{mg dm}^{-3}$	0,3	0,3	0,3	0,2
Cu	$\text{mg dm}^{-3}$	0,3	0,3	0,3	0,3
Fe	$\text{mg dm}^{-3}$	32	28	35	28
Mn	$\text{mg dm}^{-3}$	2,0	1,0	2,0	0,7
Zn	$\text{mg dm}^{-3}$	0,6	0,2	0,6	0,8
Areia (> 0.05 mm)	$\text{g kg}^{-1}$	900	900	900	900
Silte (> 0.002 and < 0.05 mm)	$\text{g kg}^{-1}$	10	10	20	20
Argila (< 0.002 mm)	$\text{g kg}^{-1}$	90	90	80	80

<sup>1</sup>van Raij et al. (2001) e <sup>2</sup>Camargo et al. (2009).

### 3.2.3. Preparo do solo e delineamento experimental

O preparo do solo foi realizado em janeiro de 2015, na forma de cultivo mínimo. Antes do plantio realizou-se a calagem, aplicando  $1,8 \text{ Mg ha}^{-1}$  de calcário na superfície do solo, ao longo da linha de plantio. As mudas de eucalipto foram transplantadas manualmente, em fevereiro de 2015. Utilizou-se mudas de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake x *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden (clone SP5727 desenvolvido pela Suzano, *Eucalyptus urograndis*), sendo alocadas em espaçamento de  $3,00 \times 2,25 \text{ m}$ , em um total de 1481 árvores por hectare.

O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com quatro blocos e seis tratamentos, totalizando 24 parcelas experimentais. Cada parcela experimental possuía uma área de 675 m<sup>2</sup> com 100 árvores (10 × 10), considerando-se bordadura dupla. Para a amostragem, considerou-se como área útil da parcela as 36 árvores centrais (6 × 6), em uma área de 243 m<sup>2</sup>. O lodo de esgoto foi aplicado em agosto de 2015; em uma linha contínua, de 0,6 m de largura, distante 0,2 m da linha de plantio, utilizando-se uma carreta aplicadora de duas canaletas, segundo o esquema indicado na Figura 1. A fertilização mineral foi realizada na forma de superfosfato triplo próxima à linha de plantio, conforme Tabela 2.



**Figura 1** - Esquema de aplicação do lodo de esgoto em cada parcela. Fonte: OLIVEIRA, (2017)

As doses de lodo de esgoto aplicadas seguiram o critério da recomendação técnica de N (192 kg N ha<sup>-1</sup>) da Suzano Papel e Celulose, sendo calculadas de acordo com a Resolução nº 375 do CONAMA (BRASIL, 2006) a fim de fornecerem 50, 100 e 150% de N para a cultura. Os tratamentos consistiram em: T1 – Controle, sem fertilização; T2 – Fertilização mineral para alta produtividade recomendada pela Suzano e, a partir de T3, diferentes combinações de doses de lodo de esgoto com B e K; complementadas, ou não, com P (Tabela 2).

**Tabela 2** - Descrição dos tratamentos aplicados

Tratamentos		Fórmula NPK+B+Zn+Cu	kg/ha	kg/parcela
T1 - CONTROLE - NPK - B - Cu - Zn - LODO		-----	-----	-----
T2- Recomendação adubação Suzano	Plantio	10-20-10+0,5%B+0,5%Zn+0,5%Cu	300	20,25
	Cobertura 1	10-00-30+0,4%B+0,3%Zn+0,3%Cu	450	30,375
	Cobertura 2	18-00-00+0,5%B	300	20,25
	Cobertura 3	18-00-00+0,5%B	350	23,625
T3- LODO (50%) + P (83%) + B + K	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	14,5 Mg/ha	0,98 Mg
		Superfosfato triplo (46%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	108,7	7,4
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	50	3,4
		Ulexita (15,5%B)	20,6	1,4
	Cobertura 1	Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	225	15,2
		Ulexita (15,5%B)	21,3	1,4
T4- LODO (100%) - P + B + K	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	29 Mg/ha	1,97 Mg
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	50	3,4
		Ulexita (15,5%B)	20,6	1,4
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	225	15,2
	Cobertura 1	Ulexita (15,5%B)	21,3	1,4
T5- LODO (100%) + P (66%) + B + K	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	29 Mg/ha	1,97 Mg
		Superfosfato triplo (46%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	86,9	5,8
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	50	3,4
		Ulexita (15,5%B)	20,6	1,4
	Cobertura 1	Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	225	15,2
T6- LODO (150%) - P + B + K	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	43,5 Mg/ha	5,87 Mg
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	50	3,4
		Ulexita (15,5%B)	20,6	1,4
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	225	15,2
	Cobertura 1	Ulexita (15,5%B)	21,3	1,4
	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	43,5 Mg/ha	5,87 Mg

### 3.2.4. Caracterização do Lodo de Esgoto

O lodo de esgoto foi obtido na Companhia de Saneamento do município de Jundiaí, Estado de São Paulo. Esta estação de tratamento possui um sistema de lagoas aeradas de mistura completa e lagoas de decantação, onde o resíduo é tratado por um tempo médio de 12 meses. Após este período o lodo é tratado com polímeros sintéticos, e então é feita a secagem em leitos com revolvimento mecânico periódico, em um período de 120 dias, em etapa complementar (CARVALHO et al., 2015). A caracterização do lodo foi realizada antes da aplicação no campo, quanto às suas propriedades físicas, químicas, assim como quanto aos teores de EPT, de acordo com o método 3051A da USEPA (2007), cujos dados são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Caracterização física, química e determinação de EPT no lodo de esgoto proveniente da companhia de Saneamento de Jundiá

Atributos	Lodo de esgoto – CSJ	Atributos	Lodo de esgoto – CSJ
pH-H <sub>2</sub> O	6,8		----- mg kg <sup>-1</sup> -----
	----- % -----	B	1,00
Umidade	62,0	As	3,26 (41) <sup>1</sup>
Sólidos voláteis	49,4	Ba	629,00 (1,30)
Cinzas	50,6	Cd	2,40 (39)
pH-H <sub>2</sub> O	6,8	Pb	45,40 (300)
	----- g kg <sup>-1</sup> -----	Cu	308,00 (1,50)
Carbono orgânico	166,4	Cr	60,90 (1,00)
N <sub>(total)</sub>	22,0	Hg	< 0,05 <sup>2</sup> (17)
P <sub>(total)</sub>	29,5	Mo	8,03(50)
K	1,7	Ni	30,60 (420)
Na	1,8	Se	< 0,05 <sup>2</sup> (100)
S	23,8	Zn	667,00 (2,80)
Ca	21,2		
Mg	5,0		

Determinação de EPT no lodo de esgoto, segundo método 3051A (USEPA, 2007a). <sup>1</sup>Limites estabelecidos para o uso agrônomico do lodo de esgoto, pela Resolução 375 do CONAMA (BRASIL, 2006). <sup>2</sup>Não detectado (concentrações <0,1 mg kg<sup>-1</sup>).

O lodo de esgoto apresentou elevadas concentrações de carbono orgânico, N e P, enquanto os teores de EPT estiveram abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução n° 375 do CONAMA (BRASIL, 2006), o que permitiu seu aproveitamento com finalidades agrícolas.

### 3.2.5. Amostragem e preparo das amostras de solo

A amostragem do solo foi realizada 36 meses após a aplicação do lodo, sendo amostradas as camadas de 0-20 e 20-40 cm de profundidade, utilizando um trado holandês. Foi realizada uma amostra composta, a partir de quatro amostras simples coletadas nas linhas e entrelinhas do plantio. As amostras foram homogeneizadas e levadas para o laboratório, onde foram secas ao ar, passadas em peneira de malha de 0,5 mm e armazenadas para as análises químicas.

### 3.2.6. Análises Químicas

#### 3.2.6.1. Teores semitotais

Os teores semitotais de Cd, Cu e Zn foram extraídos por meio do método 3051A (USEPA, 2007a), utilizando-se digestão com ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em sistema fechado de micro-ondas (TC plus labstation, Milestone.).

As determinações elementares dos extratos digeridos foram realizadas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, utilizando o ICP-MS Agilent 7500ce series.

O teor de matéria orgânica e o pH das amostras foram determinados, segundo os procedimentos descritos em van Raij et al. (2001).

### **3.2.6.2. Fracionamento químico do solo e determinação elementar**

O fracionamento químico do solo foi realizado segundo o procedimento descrito por Silveira et al. (2006), seguindo as modificações realizadas por Colzato, Alleoni e Kamogawa (2018).

Avaliou-se as frações: F1 – solúvel e/ou trocável (extração com  $\text{CaCl}_2$ ); F2 – Fração carbonatada (extração com NaOAC a pH 5); F3 – Fração ligada à matéria orgânica (extração com NaOCl a pH 8,5); F4 – Fração oxídica (extração com oxalato de amônio e ácido oxálico a pH 3,0); F5 – Fração residual, determinada pelo método 3050B (USEPA, 2007b). Os teores de Cd, Cu e Zn em cada fração foram determinados por ICP-OES.

### **3.2.7. Análise estatística**

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo teste F e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância ( $p < 0,05$ ). Todas as análises foram realizadas no software R (R Core Team, 2019). Os gráficos foram elaborados utilizando-se o software SigmaPlot versão 14.0 (Systat Software, 2020).

### **3.2.8. Controle da qualidade analítica**

A precisão e exatidão dos métodos e técnicas da análise foram avaliados por meio da análise de materiais de referência certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Concomitante à digestão e análise do material amostrado, foram determinados os teores extraíveis de Cd, Cu e Zn pelo método 3051A (USEPA, 2007a) em amostras de solo *Standard Reference Material* (SRM) 2709a, *San Joaquin Soil*, material de referência para concentrações de elementos traço em solos agrícolas (NIST, 2018).

Durante as análises utilizou-se material plástico em Teflon® PTFE para o forno micro-ondas, descontaminados previamente com solução 50% de HNO<sub>3</sub>. Durante as digestões utilizou-se água ultrapura Milli-q (água tipo 1: resistividade >18 MΩ cm e carbono orgânico <10 µg L<sup>-1</sup>). Todos os reagentes utilizados apresentavam grau analítico e os ácidos foram previamente purificados, utilizando-se um purificador duoPUR-subPUR, Millestone Srl.

### 3.3. Resultados e Discussão

#### 3.4. Teores de recuperação de Cd, Cu e Zn para as amostras NIST SRM 2709a

Amostras SRM 2709a, *San Joaquin Soil*, foram analisadas em triplicata, concomitante às análises do solo amostrado em campo, a fim de avaliar a precisão e exatidão do método analítico. Os resultados são apresentados na Tabela 4, juntamente com os teores certificados para avaliações dos teores semitotais e a taxa de recuperação da determinação elementar.

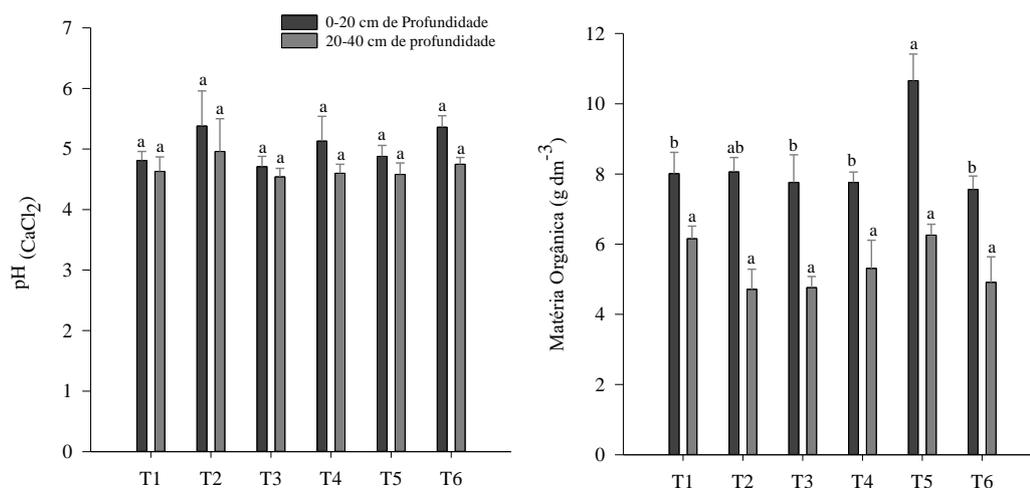
**Tabela 4** - Teores de Cd, Cu e Zn em amostra SRM 2709a (*San Joaquin Soil*), determinados por meio do método 3051A da USEPA, com leitura no ICP-MS e teores certificados

Teor	Unidades	Cd	Cu	Zn
Certificado <sup>1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,4 ±0,33-0,66	27 ±24-28	79 ±69-87
Determinado <sup>2</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,38 ±0,22	21,96 ±1,50	82,0 ±4,53
Recuperado <sup>3</sup>	%	94,49	81,33	103,80

Média ± Desvio padrão. <sup>1</sup>Valores certificados conforme método 3050b da USEPA (NIST, 2018). <sup>2</sup>Valores determinados segundo método 3051A da USEPA (2007). <sup>3</sup>Taxa de recuperação.

Observa-se que a taxa de recuperação para os teores de Cd, Cu e Zn estão dentro dos valores aceitáveis, uma vez que recomenda-se teores entre 80 e 120 % para avaliações da biodisponibilidade de EPT em amostras de solo (NOGUEIRA, 2012), indicando que o procedimento analítico executado atende aos preceitos de exatidão e precisão. Determinação do pH e da matéria orgânica das amostras de solo

Os resultados da caracterização química do pH e da matéria orgânica do solo amostrado aos 36 meses após a aplicação do lodo de esgoto são apresentados na Figura 2.



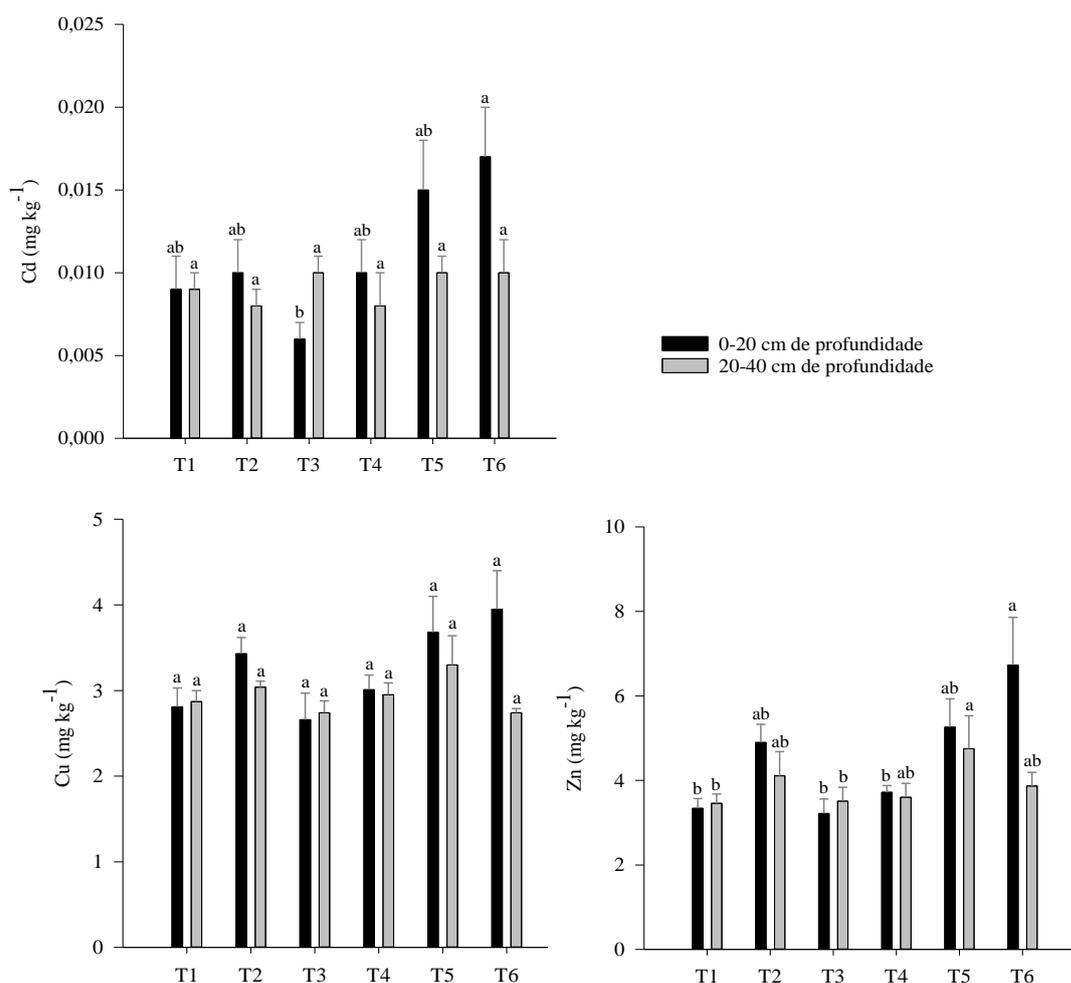
**Figura 2** –  $pH_{(CaCl_2)}$  e teor de matéria orgânica do solo, nas camadas de 0-20 cm e 20-40 cm de profundidade, aos 36 meses após a aplicação do lodo de esgoto. Tratamentos: T1- Controle (-NPK-B-Cu-Zn-Lodo); T2- Recomendação adubação Suzano; T3- Lodo (50%) + P(83%) + B + K; T4- Lodo (100%) – P + B + K; T5- Lodo (100%) + P (66%) + B + K; T6- Lodo (150%) – P + B + K. Letras iguais para a mesma camada indicam ausência de diferença significativa entre os tratamentos, pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Linhas verticais nas barras representam o erro padrão ( $n=4$ ).

Ao longo dos 36 meses de aplicação do lodo observou-se relativa acidificação do solo para ambas as camadas avaliadas em relação aos valores de pH obtidos na análise de caracterização (Tabela 1), não diferenciando-se entre os tratamentos para ambas as camadas avaliadas. Os teores de matéria orgânica apresentaram-se maiores na camada de 0-20 cm em relação à camada de 20-40 cm.

A aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas favorece o condicionamento do solo, além de fornecer matéria orgânica e nutrientes. Neste aspecto, a redução do  $pH_{(CaCl_2)}$  e o aumento do teor de matéria orgânica são resultados esperados considerando-se os tratamentos aplicados e são indicativos de provável aumento da atividade microbiana do solo e maior teor de ácidos fúlvicos e húmicos, além de estarem relacionados diretamente com a disponibilidade de nutrientes (USMAN et al., 2012).

### 3.4.1. Teores semitotais de cádmio, cobre e zinco

Os resultados das determinações dos teores de Cd, Cu e Zn extraídos por digestão pelo método 3051A da USEPA (2007a) estão expressos na Figura 3.



**Figura 3** - Teores de Cd, Cu e Zn no solo, nas camadas de 0-20 cm e 20-40 cm de profundidade. Tratamentos: T1- Controle (-NPK-B-Cu-Zn-Lodo); T2- Recomendação adubação Suzano; T3- Lodo (50%) + P(83%) + B + K; T4- Lodo (100%) – P + B + K; T5- Lodo (100%) + P (66%) + B + K; T6- Lodo (150%) – P + B + K. Determinação em ICP-MS, com digestão pelo método 3051A (USEPA, 2007a). Letras iguais para a mesma camada indicam ausência de diferença significativa entre os tratamentos, pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Linhas verticais nas barras representam o erro padrão ( $n=4$ ).

Em linhas gerais, observa-se diferenças significativas nos teores de Cd e Zn, principalmente na camada superficial do solo, enquanto na camada de 20-40 cm houve variação significativa apenas para Zn. Não foram observadas diferenças para Cu em ambas as camadas do solo analisadas.

Na camada de 0-20 cm, o T6 (150% de lodo de esgoto) apresentou os maiores teores para os três elementos avaliados, diferindo estatisticamente apenas do T3 (50% de lodo + 83% de P), para o Cd; e do tratamento Controle e T3 para o Zn, não diferindo estatisticamente de nenhum tratamento para o Cu. Na camada de 20-40 cm observou-se que apenas o Zn apresentou diferença estatística entre os tratamentos, apresentando os menores teores de Zn para o

tratamento Controle e a dose de 50% de lodo, em relação ao T5, com 100% de lodo, complementado com 66% de P (Figura 3).

A mobilidade dos elementos catiônicos no solo é influenciada diretamente pelas características físico-químicas dos atributos do solo. Fatores como o pH e a matéria orgânica influenciam diretamente a disponibilidade de Cd, Cu e Zn. Cádmio e zinco apresentaram maior mobilidade entre as camadas, em relação ao Cu (Figura 3), fator que pode estar relacionado às condições de pH ácido (Figura 2); enquanto a sorção do Cu é dependente da sua forte interação com a matéria orgânica e o ferro amorfo do solo (BRADY; WEIL, 2013).

A lixiviação dos EPT e sua acumulação no solo são questões frequentemente abordadas acerca dos aspectos ambientais sobre a disposição de resíduos na agricultura (FANG; WEI; LIU, 2016). Neste contexto, apesar da maior mobilidade de Cd e Zn em relação ao Cu, observou-se ausência de variações expressivas observadas em relação ao tratamento controle para a camada de 20-40 cm de profundidade indicando baixa mobilidade destes elementos no perfil do solo durante o período avaliado (Figura 3).

No entanto, é importante ressaltar que a lixiviação está diretamente relacionada às características físico-químicas do solo, sobretudo o pH, conforme observado por Fang, Wei e Liu (2016). Neste aspecto, é interessante observar que estes fatores são alterados com o tempo e uma avaliação contínua torna-se necessária, principalmente em condições de aplicações sucessivas de lodo de esgoto, em que efeitos residuais podem ser observados tanto para a variação dos teores de EPT no solo quanto para suas características físico-químicas, implicando na alteração da mobilidade destes elementos no solo, afetando sua qualidade (FLORENTINO et al., 2019).

Os teores obtidos para Cd, Cu e Zn encontraram-se dentro dos valores de referência de qualidade do solo preconizados pela CETESB (2016), que apresenta valores para Cd  $<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ; e valores para Cu e Zn até 35 e 60  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Estes teores também apresentaram-se abaixo dos valores de prevenção e de intervenção para os solos do estado de São Paulo (CETESB, 2016), assim como apresentam-se dentro dos valores de *background* para EPT nos solos do estado de SP (NOGUEIRA et al., 2018), indicando não contaminação ambiental por estes elementos, a partir das doses de lodo de esgoto aplicadas.

Teores de EPT em pesquisas envolvendo aplicações de lodo de esgoto também indicaram ausência de contaminação ambiental do solo e adequação aos valores de referência de qualidade do solo (XUE et al., 2015; ABREU-JUNIOR et al., 2017; FLORENTINO et al., 2019).

Desta forma, constatou-se que a aplicação do lodo de esgoto no solo, segundo os critérios agrônômicos e a recomendação preconizada na Resolução nº 375 do CONAMA (BRASIL, 2006), não apresentou riscos de contaminação do solo.

### 3.4.2. Fracionamento químico de Cd, Cu e Zn nas amostras de solo

Os resultados do fracionamento químico de Cd, Cu e Zn nas amostras de solo correspondentes à camada de 0-20 cm de profundidade estão expressos na Tabela 5 e na Figura 4.

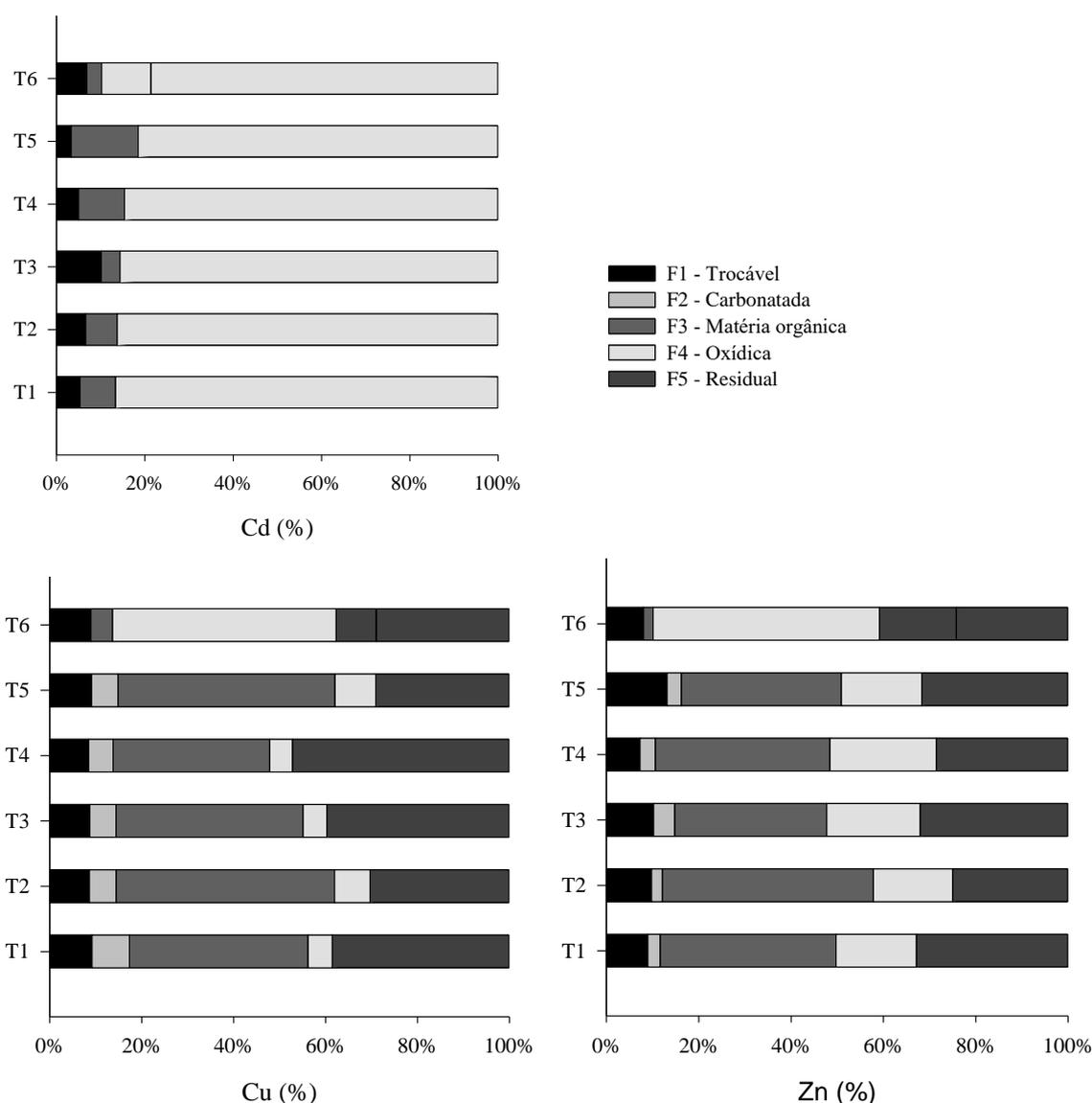
**Tabela 5** - Concentrações de Cd, Cu e Zn associadas às frações do solo, aos 36 meses após a aplicação do lodo de esgoto

Tratamentos	F1-Trocável	F2 – Carbonatos	F3 – Matéria Orgânica	F4 – Oxídica	F5 – Residual	Soma das Frações
----- Cd (mg kg <sup>-1</sup> ) -----						
T1	0,021 (0,003) a	< 0,01	0,032 (0,003) ab	0,340 (0,015) a	< 0,01	0,393
T2	0,023 (0,002) a	< 0,01	0,025 (0,015) ab	0,303 (0,027) a	< 0,01	0,351
T3	0,036 (0,014) a	< 0,01	0,015 (0,011) b	0,303 (0,039) a	< 0,01	0,353
T4	0,019 (0,003) a	< 0,01	0,040 (0,002) ab	0,325 (0,011) a	< 0,01	0,384
T5	0,013 (0,008) a	< 0,01	0,060 (0,006) a	0,323 (0,011) a	< 0,01	0,396
T6	0,026 (0,002) a	0,013 (0,007)	0,042 (0,005) ab	0,294 (0,0018) a	< 0,01	0,374
CV (%)	55,96	-	50,41	11,4	-	-
----- Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) -----						
T1	0,84 (0,02) a	0,74 (0,03) a	3,56 (0,29) a	0,48 (0,09) a	3,53 (0,46) a	9,16
T2	0,81 (0,04) a	0,55 (0,08) a	4,46 (0,08) a	0,72 (0,23) a	2,85 (1,00) a	9,39
T3	0,84 (0,04) a	0,55 (0,04) a	3,90 (0,20) a	0,49 (0,11) a	3,80 (0,29) a	9,57
T4	0,92 (0,09) a	0,58 (0,09) a	3,72 (0,31) a	0,54 (0,14) a	5,14 (0,45) a	10,90
T5	1,02 (0,03) a	0,65 (0,10) a	5,31 (0,75) a	1,00 (0,25) a	3,27 (0,73) a	11,25
T6	1,02 (0,08) a	0,53 (0,09) a	5,51 (0,76) a	0,98 (0,14) a	3,28 (0,40) a	11,32
CV (%)	15,36	25,4	21,08	49,79	27,77	-
----- Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) -----						
T1	0,98 (0,22) a	0,30 (0,05) a	4,18 (0,90) ab	1,91 (0,02) ab	3,61 (0,40) a	10,98
T2	1,14 (0,17) a	0,28 (0,04) a	5,33 (0,39) ab	2,01 (0,09) ab	2,92 (0,19) a	11,67
T3	0,93 (0,15) a	0,42 (0,15) a	2,99 (0,23) b	1,84 (0,09) b	2,91 (0,45) a	9,09
T4	0,65 (0,05) a	0,30 (0,06) a	3,41 (0,32) b	2,08 (0,09) ab	2,58 (0,23) a	9,02
T5	1,67 (0,66) a	0,40 (0,10) a	4,40 (1,04) ab	2,21 (0,11) ab	4,03 (0,56) a	12,70
T6	1,19 (0,20) a	0,31 (0,09) a	7,26 (1,26) a	2,47 (0,20) a	3,59 (0,45) a	14,81
CV (%)	56,08	52,57	30,44	11,62	20,66	-

Extração sequencial de Cd, Cu e Zn na camada de 0-20 cm de profundidade do solo, conforme procedimento descrito por Silveira et al., (2006) e adaptações de Colzato et al., (2018) e determinação elementar em ICP-OES. Tratamentos: T1- Controle (-NPK-B-Cu-Zn-Lodo); T2-Recomendação adubação Suzano; T3- Lodo (50%) + P(83%) + B + K; T4- Lodo (100%) – P + B + K; T5- Lodo (100%) + P (66%) + B + K; T6- Lodo (150%) – P + B + K. Médias seguidas de letras iguais para a mesma fração não apresentaram diferença estatística significativa no teste de Tukey, ao nível de 5%. Os valores entre parênteses representam o erro padrão. (n=4).

O Cd apresentou teores associados às frações trocável, ligada à matéria orgânica e oxídica, na seguinte ordem: oxídica > matéria orgânica > trocável, apresentando teores nas frações carbonatada e residual abaixo do limite de detecção da técnica utilizada (Tabela 5).

O Cd é considerado ser um dos elementos mais ecotóxicos e exibe efeitos adversos para os animais, os seres-humanos e plantas. Este elemento apresenta elevada mobilidade no solo e em torno de 55 a 90% do Cd na solução do solo está presente na forma iônica  $Cd^{2+}$ . As formas de Cd no solo são dependentes do pH, pois este fator pode controlar a complexação do metal pela matéria orgânica do solo, assim como influenciar na sua forma iônica (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007).



**Figura 4** - Fracionamento de Cd, Cu e Zn na camada de 0-20 cm de profundidade do solo. Tratamentos: T1- Controle (-NPK-B-Cu-Zn-Lodo); T2- Recomendação adubação Suzano; T3- Lodo (50%) + P(83%) + B + K; T4- Lodo (100%) - P + B + K; T5- Lodo (100%) + P (66%) + B + K; T6- Lodo (150%) - P + B + K. Extração sequencial pelo método de Silveira et al., (2006) e determinação elementar em ICP-OES. ( $n=4$ ).

Na Figura 4 observa-se que aproximadamente 60% do Cd está retido na fração oxídica, em todos os tratamentos, enquanto a fração trocável e ligada à matéria orgânica sofrem pequenas variações de acordo com o tratamento avaliado. Em relação ao teor associado à matéria orgânica, observa-se que o tratamento com a dose de 100% de lodo complementada com 66% de P (T5) apresentou diferença significativa em relação ao tratamento com a menor dose de lodo (T3), indicando que o lodo de esgoto está contribuindo para o fornecimento de Cd para o solo e que parte deste teor pode ser disponibilizada para o sistema, com a degradação da matéria orgânica (Tabela 5).

O cobre apresentou-se associado a todas as frações do solo, inclusive no tratamento controle e na adubação mineral, não apresentando diferença estatística significativa entre os tratamentos para nenhuma das frações, nas condições avaliadas (Tabela 5). No entanto, em linhas gerais observa-se concentrações expressivas de Cu associadas à matéria orgânica e à fração residual (Figura 4).

Sob influência do pH do solo, o Cu pode apresentar distintas espécies no solo. A biodisponibilidade e solubilidade deste elemento dependem diretamente de alguns atributos do solo, dentre eles o pH e a matéria orgânica, além da composição mineral e regime hídrico, sendo sua mobilidade reduzida em condições da presença de grandes coloides minerais com Fe e Al e pela matéria orgânica (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007).

O zinco apresentou teores associados a todas as frações avaliadas no solo, apresentando diferença entre os tratamentos para as frações 3 e 4 (Tabela 5). O T3, com a menor dose de lodo (50% de lodo e 83% P) apresentou menor concentração de Zn ligada à fração matéria orgânica e oxídica, em comparação ao T6, com a maior quantidade de lodo de esgoto (dose de 150% de lodo). As proporções de zinco associadas às frações do solo correspondem à seguinte ordem: residual  $\approx$  matéria orgânica > oxídica > trocável > carbonatada (Figura 4).

O zinco geralmente apresenta elevada mobilidade no solo, mas em condições de pH neutros ou alcalinos, pode formar estruturas estáveis com argilas e a matéria orgânica, influenciando na sua retenção (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007). Em estudo avaliando as frações de um solo sob aplicações sucessivas de lodo de esgoto, observou-se maior retenção de Zn associado à fração residual, justificando a baixa fitodisponibilidade deste elemento (NOGUEIRA et al., 2010).

### **3.5. Considerações Finais**

Quando a aplicação do lodo de esgoto é realizada seguindo o critério agrônomo da recomendação de nitrogênio preconizado pela Resolução 375 do CONAMA (BRASIL, 2006), não há contaminação do solo por Cd, Cu e Zn.

A aplicação do lodo de esgoto não provocou alterações significativas nas concentrações de Cu associadas às frações avaliadas do solo, mas apresentou diferença significativa nos teores de Cd associado à matéria orgânica e de Zn, para as frações associadas à matéria orgânica e oxídica.

Em situações de aplicações sucessivas de lodo de esgoto no solo, deve-se observar as características físico-químicas do solo e a possibilidade da existência de teores residuais de EPT que podem vir a afetar a qualidade do solo avaliado.

#### 4. Cádmio, cobre e zinco em plantação de eucalipto após aplicação de lodo de esgoto Classe B

##### Resumo

O setor florestal brasileiro apresenta-se como destaque no âmbito mundial por sua produtividade. Geralmente, as áreas destinadas ao plantio florestal são regiões de solos de baixa fertilidade e/ou em situações de degradação. Neste contexto, o aproveitamento agrícola do lodo de esgoto torna-se viável por promover uma destinação adequada ao resíduo aliada ao aprimoramento da qualidade do solo. No entanto, o uso agrônômico do lodo de esgoto sofre restrições por conter elevados teores de EPT em sua composição, além de demais possíveis contaminantes. Nesse cenário, esta pesquisa objetivou a determinação dos teores de Cd, Cu e Zn em amostras de partes de plantas de eucalipto cultivadas em área de plantio com adubação com doses de lodo de esgoto. O experimento foi instalado no campo em fevereiro de 2015, em uma área de plantio comercial de *Eucalyptus urograndis* da companhia Suzano Papel e Celulose. Foram avaliados 6 tratamentos, dispostos em 4 repetições, de um delineamento em blocos ao acaso, constituídos por combinações de doses de adubo mineral NPK + B + Cu + Zn e de lodo + K, com ou sem P. Com base em inventário dendrométrico realizado aos 42 meses de plantio, selecionou-se uma árvore por parcela para amostragem não destrutiva de tronco, galhos e folhas, assim como amostrou-se a serapilheira acumulada no período. Para a estimativa de biomassa no momento da amostragem, utilizou-se um ajuste da equação de regressão a partir dos dados do inventário florestal realizado aos 54 meses de plantio. As amostras foram digeridas com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, em sistema fechado de micro-ondas e as determinações elementares foram realizadas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. As médias obtidas foram avaliadas estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. O tratamento com 100 % de lodo de esgoto complementado com P e o tratamento de 150% de lodo de esgoto sem P mostraram maiores produções de biomassa de plantas, diferindo estatisticamente do tratamento controle. No entanto, nas condições avaliadas, os teores de Cd, Cu e Zn obtidos para os compartimentos das plantas e serapilheira não apresentaram diferença estatística significativa entre si, assim como seus respectivos acúmulos nas partes das plantas. Contudo, os resultados não indicaram aspectos de fitotoxicidade para o povoamento de eucalipto pelas concentrações e acúmulo destes EPT nas plantas. O Cd e Cu mostrou elevada proporção de acúmulo nos troncos o que favorecer o aspecto ambiental da utilização do lodo de esgoto, por minimizar a ocorrência da ciclagem destes elementos no solo, após a retirada da madeira.

**Palavras-chave:** adubo orgânico; elementos potencialmente tóxicos; biomassa florestal.

## Abstract

The Brazilian forestry sector stands out in the world for its productivity. Generally, the areas destined for forest planting are regions of low fertility soils and/or in situations of degradation. In this context, the agricultural use of sewage sludge becomes viable, as it promotes an appropriate destination for the waste combined with the improvement of soil quality. However, the agronomic use of sewage sludge is restricted because it contains high levels of potentially toxic elements (PTE) in its composition, in addition to other possible contaminants. In this scenario, this research aimed to determine the levels of Cd, Cu and Zn in samples of parts of eucalyptus plants grown in a plantation area with fertilizer with doses of sewage sludge. The experiment was installed in the field in February 2015, in a commercial plantation area of *Eucalyptus urograndis*, from the company Suzano Pulp and Paper. Six treatments were evaluated, arranged in 4 repetitions, of a randomized block design, consisting of combinations of doses of mineral fertilizer NPK + B + Cu + Zn and sludge + K, with or without P. Based on a dendrometric inventory at 42 months of planting, one tree was selected per plot for non-destructive sampling of trunk, branches and leaves, as well as the litter accumulated in the period. To estimate biomass at the time of sampling, an adjustment of a regression equation was used based on data from the forest inventory carried out after 54 months of planting. The samples were digested with nitric acid and hydrogen peroxide, in a closed microwave system and elementary determinations were performed by mass spectrometry with inductively coupled plasma. The averages obtained were statistically evaluated by Tukey's test at the level of 5% of significance. The treatment with 100% of sewage sludge supplemented with P and the treatment of 150% of sewage sludge without P showed higher production of plant biomass, differing statistically from the control treatment. However, under the conditions evaluated, the levels of Cd, Cu and Zn obtained for the compartments of the plants and litter did not show any statistically significant difference between them, as well as their respective accumulations in the parts of the plants. However, the results did not indicate phytotoxicity aspects for the eucalyptus stand due to the concentrations and accumulation of these PTE in the plants. Cd and Cu showed a high proportion of accumulation in the trunks, which favors the environmental aspect of the use of sewage sludge, as it minimizes the occurrence of the cycling of these elements in the soil, after the removal of the wood.

**Keywords:** organic fertilizer; potentially toxic elements; forest biomass.

#### 4.1. Introdução

O setor florestal brasileiro é o mais produtivo do mundo, gerando uma variedade de produtos que incluem madeira serrada, papel, celulose, pisos, painéis de madeira e carvão vegetal, apresentando um crescimento de 13,1 % em 2018, em relação ao ano anterior (IBÁ, 2019).

Em geral, as áreas de florestas plantadas estão sob solos de baixa fertilidade, degradados ou em processo de degradação (VELASCO-MOLINA et al., 2006). Neste contexto, a aplicação de lodo de esgoto em áreas de plantio florestal pode promover a qualidade do solo contribuindo com a produtividade florestal (VAZ; GONÇALVES, 2002). Entretanto, a viabilidade econômica desta prática é uma questão a ser considerada, uma vez que o transporte do resíduo e a necessidade, ou não, de complementação são fatores que implicam diretamente nesta questão (PIRES et al., 2018).

Um dos debates frequentes acerca da aplicação agrônômica do lodo de esgoto corresponde aos teores de elementos com potencial tóxico em sua composição, que podem ser disponibilizados para as plantas e/ou acumulados no solo, provocando problemas ambientais (ABREU-JUNIOR et al., 2017).

A Resolução n° 375 do CONAMA (BRASIL, 2006) considera a necessidade de estudos que permitam entender melhor a dinâmica dos elementos com potencial tóxico em sistemas com aplicação de lodo de esgoto para finalidades agrícolas.

Neste contexto, o eucalipto apresenta elevada capacidade de acúmulo de elementos em seus compartimentos, sendo muito visado por ser um potencial fitorremediador do solo de áreas contaminadas, apresentando significativa vantagem quando cultivado com interesse na produção de madeira, por minimizar a ciclagem dos EPT e o retorno de elementos com potencial tóxico ao sistema (GUIDI NISSIM et al., 2018; KAUR et al., 2018).

Desta forma, objetivou-se avaliar as concentrações e estoque de Cd, Cu e Zn nos compartimentos aéreos e na serapilheira de uma plantação de eucalipto (*Eucalyptus urograndis*) cultivada em solo após a aplicação de lodo de esgoto Classe B.

## 4.2. Material e Métodos

### 4.2.1. Caracterização da área experimental

O experimento foi instalado em uma área de cultivo de eucalipto pertencente a Suzano Papel e Celulose. A área experimental está situada na gleba 56P138 da Fazenda Flecha Azul, no município de Boa Esperança do Sul, região central do Estado de São Paulo (UTM 21°59'42" S, 48°23'29" O). O município apresenta altitude média de 490 m, temperatura média anual de 21,7° C e precipitação anual de 1338 mm, com clima do tipo Cwa, de acordo com a classificação de Koeppen (ALVARES et al., 2013). Os solos da fazenda recebem plantio de eucalipto há mais de 40 anos.

### 4.2.2. Caracterização do solo

A caracterização do solo foi realizada antes da instalação do experimento, a partir de amostras coletadas aleatoriamente nas camadas de 0-5; 5-10; 10-20 e 20-40 cm de profundidade. As amostras foram homogeneizadas, secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm. Realizou-se a análise física, segundo Camargo et al. (2009), e a análise química, segundo os procedimentos descritos por van Raij et al. (2001) (Tabela 6). O solo é classificado como Latossolo vermelho-amarelo distrófico.

Utilizou-se o método densimétrico para a análise do tamanho de partícula. O método potenciométrico foi utilizado para a mensuração do pH em solução 1:2,5 CaCl<sub>2</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>). A matéria orgânica do solo (MO) foi determinada pelo método Walkley Black. Realizou-se extração por resina de troca iônica para P, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, determinando-se as concentrações de P pelo método colorimétrico. As concentrações de Ca e Mg foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), usando VARIAN SpectrAA 140 e o K foi determinado por meio do fotômetro de chama CORNING 400. O S lábil do solo foi extraído com 0,01 mol L<sup>-1</sup> (Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), com adição de BaCl<sub>2</sub> e a concentração foi determinada por meio de espectrofotometria. Determinou-se H<sup>+</sup> Al por solução tampão SMP a pH 7,0. Extraiu-se Al<sup>3+</sup> com NH<sub>4</sub>Cl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A Capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada pelo somatório entre a soma de bases e o (H+Al). Extraiu-se Cu, Fe, Zn e Mn por solução DTPA a pH 7,3, enquanto B foi determinado pelo método de extração com água quente, com as amostras de solo peneiradas em malha 0,5 mm.

**Tabela 6** - Caracterização química<sup>1</sup> e física<sup>2</sup> do solo antes da instalação do experimento.

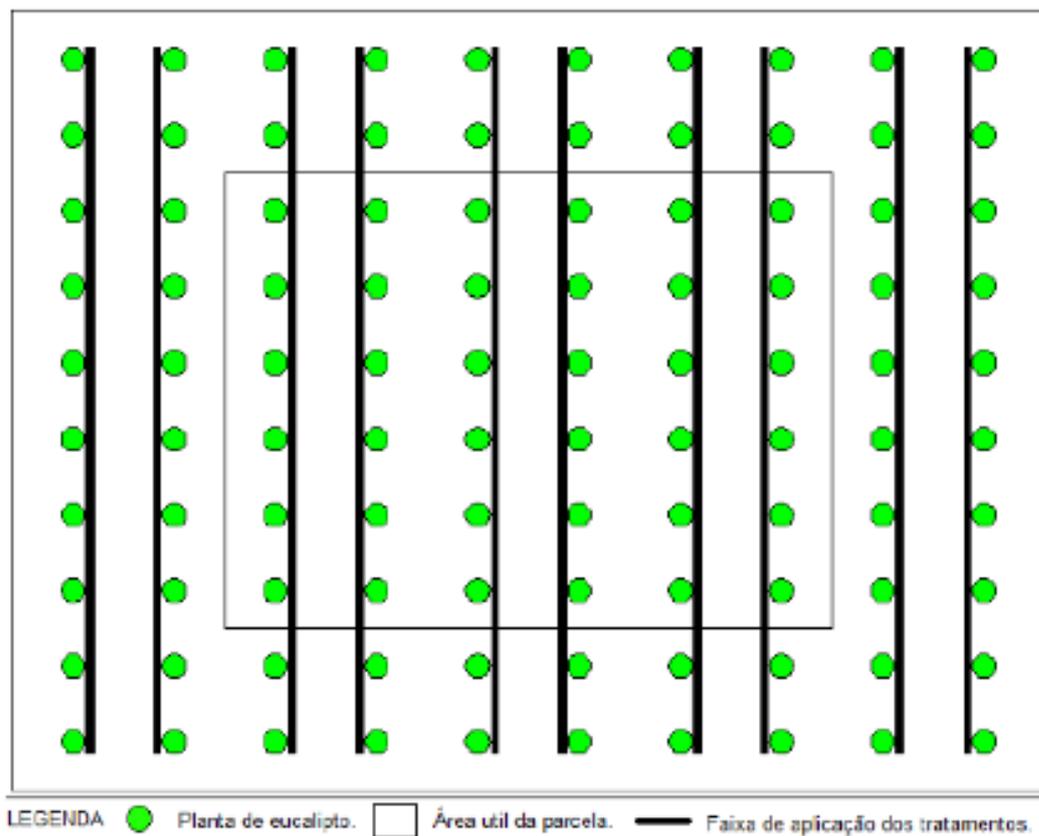
Atributos	Unit	Camada (cm)			
		0-5	5-10	10 - 20	20 - 40
pH <sub>(CaCl2)</sub>	-	5,3	5,4	5,7	4,9
Matéria Orgânica	g dm <sup>-3</sup>	14	10	7	3
P <sub>resina</sub>	mg dm <sup>-3</sup>	7	6	3	2
K	mmol dm <sup>-3</sup>	0,3	0,3	0,5	0,4
Ca <sup>+2</sup>	mmol dm <sup>-3</sup>	23	18	16	9
Mg <sup>+2</sup>	mmol dm <sup>-3</sup>	2	2	2	1
Al <sup>+3</sup>	mmol dm <sup>-3</sup>	0,0	0,0	0,0	0,5
H+Al	mmol dm <sup>-3</sup>	20	19	15	18
S-SO <sub>4</sub>	mg dm <sup>-3</sup>	5	5	2	5
Capacidade de troca de cátions	mmol dm <sup>-3</sup>	46	40	34	29
Saturação por bases	%	56	51	54	38
B	mg dm <sup>-3</sup>	0,3	0,3	0,3	0,2
Cu	mg dm <sup>-3</sup>	0,3	0,3	0,3	0,3
Fe	mg dm <sup>-3</sup>	32	28	35	28
Mn	mg dm <sup>-3</sup>	2,0	1,0	2,0	0,7
Zn	mg dm <sup>-3</sup>	0,6	0,2	0,6	0,8
Areia (> 0.05 mm)	g kg <sup>-1</sup>	900	900	900	900
Silte (> 0.002 and < 0.05 mm)	g kg <sup>-1</sup>	10	10	20	20
Argila (< 0.002 mm)	g kg <sup>-1</sup>	90	90	80	80

<sup>1</sup>van Raij et al. (2001) e <sup>2</sup>Camargo et al. (2009).

#### 4.2.3. Preparo do solo e delineamento experimental

O preparo do solo foi realizado em janeiro de 2015, na forma de cultivo mínimo. Antes do plantio realizou-se a calagem, aplicando 1,8 Mg ha<sup>-1</sup> de calcário na superfície do solo, ao longo da linha de plantio. As mudas de eucalipto foram transplantadas manualmente, em fevereiro de 2015. Utilizou-se mudas de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake x *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden (clone SP5727 desenvolvido pela Suzano, *Eucalyptus urograndis*), sendo alocadas em espaçamento de 3,00 × 2,25 m, em um total de 1481 árvores por hectare.

O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com quatro blocos e seis tratamentos, totalizando 24 parcelas experimentais. Cada parcela experimental possuía uma área de 675 m<sup>2</sup> com 100 árvores (10 × 10), considerando-se bordadura dupla. Para a amostragem, considerou-se como área útil da parcela as 36 árvores centrais (6 × 6), em uma área de 243 m<sup>2</sup>. O lodo de esgoto foi aplicado em agosto de 2015; em uma linha contínua, de 0,6 m de largura, distante 0,2 m da linha de plantio, utilizando-se uma carreta aplicadora de duas canaletas, segundo o esquema indicado na (Figura 5). A fertilização mineral foi realizada na forma de superfosfato triplo próxima à linha de plantio, conforme Tabela 7.



**Figura 5** - Esquema de aplicação do lodo de esgoto em cada parcela. Fonte: Oliveira, (2017)

As doses de lodo de esgoto aplicadas seguiram o critério da recomendação técnica de N ( $192 \text{ kg N ha}^{-1}$ ) da Suzano Papel e Celulose, sendo calculadas de acordo com a Resolução nº 375 do CONAMA (BRASIL, 2006) a fim de fornecerem 50, 100 e 150% de N para a cultura. Os tratamentos consistiram em: T1 – Controle, sem fertilização; T2 – Fertilização mineral para alta produtividade recomendada pela Suzano e, a partir de T3, diferentes combinações de doses de lodo de esgoto com B e K; complementadas, ou não, com P (Tabela 7).

**Tabela 7 - Descrição dos tratamentos aplicados**

Tratamentos		Fórmula NPK+B+Zn+Cu	kg/ha	kg/parcela
T1 - CONTROLE - NPK - B - Cu - Zn - LODO		-----	-----	-----
T2- Recomendação adubação Suzano	Plantio	10-20-10+0,5%B+0,5%Zn+0,5%Cu	300	20,25
	Cobertura 1	10-00-30+0,4%B+0,3%Zn+0,3%Cu	450	30,375
	Cobertura 2	18-00-00+0,5%B	300	20,25
	Cobertura 3	18-00-00+0,5%B	350	23,625
T3- LODO (50%) + P (83%) + B + K	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	14,5 Mg/ha	0,98 Mg
		Superfosfato triplo (46%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	108,7	7,4
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	50	3,4
		Ulexita (15,5%B)	20,6	1,4
	Cobertura 1	Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	225	15,2
		Ulexita (15,5%B)	21,3	1,4
T4- LODO (100%) - P + B + K	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	29 Mg/ha	1,97 Mg
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	50	3,4
		Ulexita (15,5%B)	20,6	1,4
		Cobreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	225	15,2
	Cobertura 1	Ulexita (15,5%B)	21,3	1,4
T5- LODO (100%) + P (66%) + B + K	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	29 Mg/ha	1,97 Mg
		Superfosfato triplo (46%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	86,9	5,8
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	50	3,4
		Ulexita (15,5%B)	20,6	1,4
	Cobertura 1	Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	225	15,2
T6- LODO (150%) - P + B + K	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	43,5 Mg/ha	5,87 Mg
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	50	3,4
		Ulexita (15,5%B)	20,6	1,4
		Cloreto de potássio (60% K <sub>2</sub> O)	225	15,2
	Cobertura 1	Ulexita (15,5%B)	21,3	1,4
	Plantio	Lodo (22 g/kg N, 30% N mineralizável)	43,5 Mg/ha	5,87 Mg

#### 4.2.4. Caracterização do Lodo de Esgoto

O lodo de esgoto foi obtido na Companhia de Saneamento do município de Jundiaí, Estado de São Paulo. Esta estação de tratamento possui um sistema de lagoas aeradas de mistura completa e lagoas de decantação, onde o resíduo é tratado por um tempo médio de 12 meses. Após este período o lodo é tratado com polímeros sintéticos, e então é feita a secagem em leitos com revolvimento mecânico periódico, em um período de 120 dias, em etapa complementar (CARVALHO et al., 2015). A caracterização do lodo foi realizada antes da aplicação no campo, quanto às suas propriedades físicas, químicas, assim como quanto aos teores de EPT, de acordo com o método 3051A da USEPA (2007), cujos dados são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Caracterização física, química e determinação de EPT no lodo de esgoto proveniente da companhia de Saneamento de Jundiaí

Atributos	Lodo de esgoto – CSJ	Atributos	Lodo de esgoto – CSJ
pH-H <sub>2</sub> O	6,8		----- mg kg <sup>-1</sup> -----
	----- % -----	B	1,00
Umidade	62,0	As	3,26 (41) <sup>1</sup>
Sólidos voláteis	49,4	Ba	629,00 (1,300)
Cinzas	50,6	Cd	2,40 (39)
pH-H <sub>2</sub> O	6,8	Pb	45,40 (300)
	----- g kg <sup>-1</sup> -----	Cu	308,00 (1,500)
Carbono orgânico	166,4	Cr	60,90 (1,000)
N <sub>(total)</sub>	22,0	Hg	< 0,05 <sup>2</sup> (17)
P <sub>(total)</sub>	29,5	Mo	8,03(50)
K	1,7	Ni	30,60 (420)
Na	1,8	Se	< 0,05 <sup>2</sup> (100)
S	23,8	Zn	667,00 (2,800)
Ca	21,2		
Mg	5,0		

Determinação de EPT no lodo de esgoto, segundo método 3051A (USEPA, 2007a). <sup>1</sup>Limites estabelecidos para o uso agrônômico do lodo de esgoto, pela Resolução 375 do CONAMA (BRASIL, 2006). <sup>2</sup>Não detectado (concentrações <0,1 mg kg<sup>-1</sup>).

O lodo de esgoto apresentou elevadas concentrações de carbono orgânico, N e P, enquanto os teores de EPT estiveram abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução n° 375 do CONAMA (BRASIL, 2006), o que permitiu seu aproveitamento com finalidades agrícolas.

#### 4.2.5. Avaliação da produtividade

Aos 54 meses após o plantio realizou-se um inventário com medição da circunferência a altura do peito (CAP), a 1,3 m do nível do solo e altura das árvores. Aferiu-se os CAPs das 36 árvores da área útil de cada parcela, com o auxílio de uma fita métrica metálica com precisão de 0,1 cm, assim como a altura de um terço das árvores das parcelas úteis utilizando um clinômetro Haglöf com precisão de 0,1 m. Com base nos dados obtidos, ajustou-se o modelo de regressão, proposto por Curtis (1967) e recomendado por Ribeiro et al. (2010), para se estimar a altura total de todas as árvores das parcelas.

Para o ajuste dos dados e estimativa da biomassa de madeira, utilizou-se o modelo logarítmico de Schumacher e Hall (1939). Este modelo, realizado aos 54 meses após o plantio, foi utilizado para a estimativa de madeira aos 42 meses de idade, segundo as equações de 1 a 4.

$$\ln(H) = (3,669328 - 6,892874 * DAP^{-1}) \quad (1)$$

$$\ln(\text{tronco}) = (-4,551 + 1,9076 * \ln DAP + 1,1934 * \ln H) \quad (2)$$

$$\ln(\text{galhos}) = (-2,0643 + 3,4372 * \ln DAP - 1,7353 * \ln H) \quad (3)$$

$$\ln(\text{folhas}) = (-5,4535 + 2,7007 * \ln DAP + 0,1057 * \ln H) \quad (4)$$

onde H corresponde à altura (m) da árvore e DAP é o diâmetro à altura do peito (cm).

#### **4.2.6. Amostragem de biomassa vegetal**

A amostragem das plantas foi realizada aos 42 meses de plantio (36 meses após a aplicação de lodo de esgoto) por meio de amostragem não destrutiva de folhas, galhos, tronco e serapilheira. Selecionou-se uma árvore por parcela, considerando-se um desvio de 5% do CAP mediano de todas as árvores da parcela, a partir dos dados de um inventário dendrométrico realizado no mesmo período (aos 42 meses de plantio). As folhas e os galhos foram coletados por escaldadores, na altura do terço médio da copa da árvore e o tronco foi amostrado por uma furadeira com broca de 2 cm de diâmetro.

A serapilheira foi coletada utilizando-se um gabarito feito de ferro fundido, com área interna de 0,25 m<sup>2</sup>, sendo realizada uma amostra composta a partir de quatro subamostras de serapilheira coletadas nas linhas e entrelinhas de plantio. As amostras de serapilheira foram pesadas no campo, homogeneizadas e retiradas uma porção para envio ao laboratório.

#### **4.2.7. Preparo das amostras de plantas**

Ao chegar ao laboratório, as amostras de plantas tiveram suas massas aferidas para os cálculos de equivalência de peso de matéria seca e úmida. Antes da secagem as amostras foram lavadas com água destilada e foram retirados os insetos e demais organismos que eventualmente estavam presentes no material amostrado, a fim de evitar interferências na análise e/ou superestimação dos resultados.

Após a lavagem e retirada de possíveis interferentes, as amostras foram acondicionadas em sacos de papel devidamente identificados e secas em estufa de circulação forçada de ar, em temperatura de 65 °C até peso constante, quando foram pesadas novamente, para a obtenção da massa de matéria seca. Após a pesagem, as amostras foram moídas em moinho de facas tipo Willey e acondicionadas em recipientes de polietileno, devidamente identificadas, até a digestão.

#### 4.2.8. Análise química das amostras de biomassa vegetal e determinação elementar

As amostras de biomassa vegetal foram digeridas em sistema fechado de micro-ondas, conforme procedimento descrito por Araújo et al. (2002), com adaptações. Pesou-se 250 mg de material vegetal, que foi digerido em solução com 7,5 mL de HNO<sub>3</sub> 3,11 mol.L<sup>-1</sup> e 2,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em sistema fechado de micro-ondas. Os teores de Cd, Cu e Zn foram determinados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, utilizando o ICP-MS Agilent 7500ce series.

#### 4.2.9. Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo teste F e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância ( $p < 0,05$ ). Todas as análises foram realizadas no Software R (R CORE TEAM, 2019). Os gráficos foram elaborados utilizando-se o software SigmaPlot versão 14.0 (Systat Software, 2020).

#### 4.2.10. Controle da qualidade analítica

A precisão e exatidão dos métodos e técnicas da análise foram verificadas por meio da análise de amostras de materiais de referência certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), concomitantemente à digestão e análise do material amostrado em campo. Foram analisadas amostras de plantas SRM 1515 (*Apple leaves*) e SRM 1547 (*Peach leaves*); material de referência para validação de métodos analíticos e determinação de elementos traço, macro e micronutrientes em amostras vegetais.

Durante as análises utilizou-se material plástico em Teflon® PTFE, para o forno micro-ondas, descontaminados previamente com solução 50% de HNO<sub>3</sub>. Durante as digestões utilizou-se água ultrapura Milli-q (água tipo 1: resistividade >18 MΩ cm e carbono orgânico < 10 µg L<sup>-1</sup>). Todos os reagentes utilizados apresentavam grau analítico e os ácidos foram previamente purificados, utilizando-se um purificador duoPUR-subPUR, Millestone Srl.

### 4.3. Resultados e Discussão

#### 4.3.1. Teores de recuperação para as amostras NIST SRM 1515 e SRM 1547

A fim de avaliar a confiabilidade do procedimento analítico, amostras certificadas de material de referência foram analisadas concomitantemente às amostras de eucalipto e os resultados são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Valores certificados para as amostras SRM 1515 e SRM 1547 e taxas de recuperação do material vegetal analisado

	Unidades	Cd	Cu	Zn
<b>SRM 1515 – Apple leaves</b>				
Certificado <sup>1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,0132 ±0,0015	5,69 ±0,13	12,45 ±0,43
Determinado <sup>2</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,0105 ±0,0012	3,87 ±0,09	10,12 ±0,04
Recuperado <sup>3</sup>	%	79,52	68,08	81,30
<b>SRM 1547 – Peach leaves</b>				
Certificado <sup>1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,0261 ±0,0022	3,75 ±0,37	17,97 ±0,53
Determinado <sup>2</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,0235 ±0,0019	2,54 ±0,05	15,68 ±0,39
Recuperado <sup>3</sup>	%	90,13	67,64	87,23

Média ± desvio padrão ( $n=3$ ). <sup>1</sup>Valores certificados NIST (2019a; 2019b). <sup>2</sup>Valores determinados por ICP-MS, e digestão com HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em sistema fechado de micro-ondas. <sup>3</sup>Taxa de recuperação em %.

Observa-se taxas de recuperação entre 65 e 95 %, sendo os teores mais baixos os obtidos para Cu. A ocorrência de teores baixos para esta análise pode ser justificada pelo procedimento de digestão, uma vez que houve dificuldade na adequação do método, assim como na adaptação da curva de desempenho do micro-ondas, que pode ter influenciado em perdas de analito e/ou digestão incompleta das amostras.

#### 4.3.2. Teores de cádmio, cobre e zinco nos compartimentos das plantas e na serapilheira acumulada aos 42 meses de plantio

Os teores de Cd, Cu e Zn nos compartimentos das plantas de eucalipto e na serapilheira acumulada foram avaliados aos 42 meses após o plantio e são apresentados na Tabela 10, não sendo observadas diferenças estatísticas significativas no teste de Tukey ao nível de 5% em relação aos teores dos analitos nos compartimentos das plantas e serapilheira em nenhum dos tratamentos avaliados.

Os teores de Cu e Zn para fins de avaliação do estado nutricional das plantas de eucalipto devem apresentar-se entre 7-10 mg kg<sup>-1</sup> para Cu e 35-50 mg kg<sup>-1</sup> para Zn, na matéria seca de folhas de eucalipto, em plantas adultas (GONÇALVES; van RAIJ; GONÇALVES, 2013).

**Tabela 10** - Concentração de Cd, Cu e Zn nos compartimentos das plantas de eucalipto e na serapilheira

Tratamentos	Galhos	Tronco	Folhas	Serapilheira	
					----- Cd (mg.kg <sup>-1</sup> ) -----
T1 - Controle - NPK - B - Cu - Zn - LODO	0,006 (0,000) a	0,003 (0,000) a	0,005 (0,001) a	0,010 (0,001) a	
T2- Recomendação adubação Suzano	0,006 (0,000) a	0,002 (0,000) a	0,004 (0,000) a	0,019 (0,003) a	
T3- LODO (50%) + P (83%) + B + K	0,008 (0,002) a	0,002 (0,000) a	0,005 (0,000) a	0,013 (0,002) a	
T4- LODO (100%) - P + B + K	0,012 (0,002) a	0,002 (0,000) a	0,006 (0,001) a	0,016 (0,001) a	
T5- LODO (100%) + P (66%) + B + K	0,008 (0,001) a	0,002 (0,000) a	0,007 (0,002) a	0,014 (0,002) a	
T6- LODO (150%) - P + B + K	0,008 (0,001) a	0,002 (0,000) a	0,006 (0,000) a	0,017 (0,004) a	
CV (%)	38,81	41,41	34,8	37,45	
	----- Cu (mg.kg <sup>-1</sup> ) -----				
T1 - Controle - NPK - B - Cu - Zn - LODO	4,78 (0,74) a	0,41 (0,10) a	2,70 (0,13) a	1,90 (0,26) a	
T2- Recomendação adubação Suzano	3,96 (0,48) a	0,37 (0,05) a	2,62 (0,09) a	1,83 (0,12) a	
T3- LODO (100%) + P (66%) + B + K	3,71 (0,73) a	0,40 (0,29) a	3,03 (0,22) a	1,93 (0,15) a	
T4- LODO (100%) - P + B + K	3,50 (0,48) a	0,43 (0,03) a	2,71 (0,22) a	2,08 (0,19) a	
T5- LODO (150%) - P + B + K	3,72 (0,46) a	0,33 (0,03) a	2,62 (0,17) a	1,98 (0,23) a	
T6- LODO (50%) + P (83%) + B + K	4,21 (0,39) a	0,33 (0,02) a	2,80 (0,13) a	2,09 (0,12) a	
CV (%)	25,18	26,09	10,27	19,1	
	----- Zn (mg.kg <sup>-1</sup> ) -----				
T1 - Controle - NPK - B - Cu - Zn - LODO	5,90 (0,75) a	1,17 (0,31) a	11,43 (0,71) a	11,02 (0,56) a	
T2- Recomendação adubação Suzano	5,24 (0,38) a	0,53 (0,23) a	12,74 (0,55) a	17,61 (2,03) a	
T3- LODO (100%) + P (66%) + B + K	5,84 (0,81) a	1,30 (0,54) a	15,03 (1,18) a	14,30 (0,40) a	
T4- LODO (100%) - P + B + K	6,34 (1,05) a	0,98 (0,20) a	14,21 (0,79) a	15,15 (1,68) a	
T5- LODO (150%) - P + B + K	6,38 (0,53) a	1,05 (0,23) a	12,65 (0,83) a	15,94 (2,16) a	
T6- LODO (50%) + P (83%) + B + K	5,67 (1,13) a	1,01 (0,16) a	12,60 (0,43) a	13,61 (0,71) a	
CV (%)	23,97	30,91	12,65	18,85	

Valores médios seguidos pelo erro padrão, em parênteses ( $n=4$ ). Letras iguais representam ausência de diferença estatística pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Os teores obtidos para Cu e Zn encontraram-se abaixo dos valores recomendados para a avaliação do estado nutricional. Firme (2009) apresentou resultados semelhantes aos obtidos, principalmente para Zn, em folhas de eucaliptos aos 43 meses de idade, cultivado sob doses de lodo de esgoto, enquanto Florentino (2016) avaliando teores de EPT em folhas de eucalipto aos 42 meses de idade, cultivados sobre solo com efeito residual de lodo de esgoto aplicado há 12 anos encontrou teores de Cu e Zn próximos aos expressos por van Raij et al. (2010).

Ao avaliar os trabalhos apresentados por Firme (2009) e Florentino (2016), torna-se importante ressaltar que os teores destes EPT estavam maiores no lodo de esgoto aplicado por estes autores, em relação ao lodo de esgoto utilizado nesta pesquisa, assim como a técnica de determinação elementar empregada por Florentino (2016), por meio de ICP-OES apresentar menor sensibilidade que o ICP-MS, permitindo maior ocorrência de sinais *background*, que podem influenciar na superestimação dos teores. Este fator pode estar relacionado com a obtenção de resultados discrepantes em análises de matrizes semelhantes, por técnicas distintas.

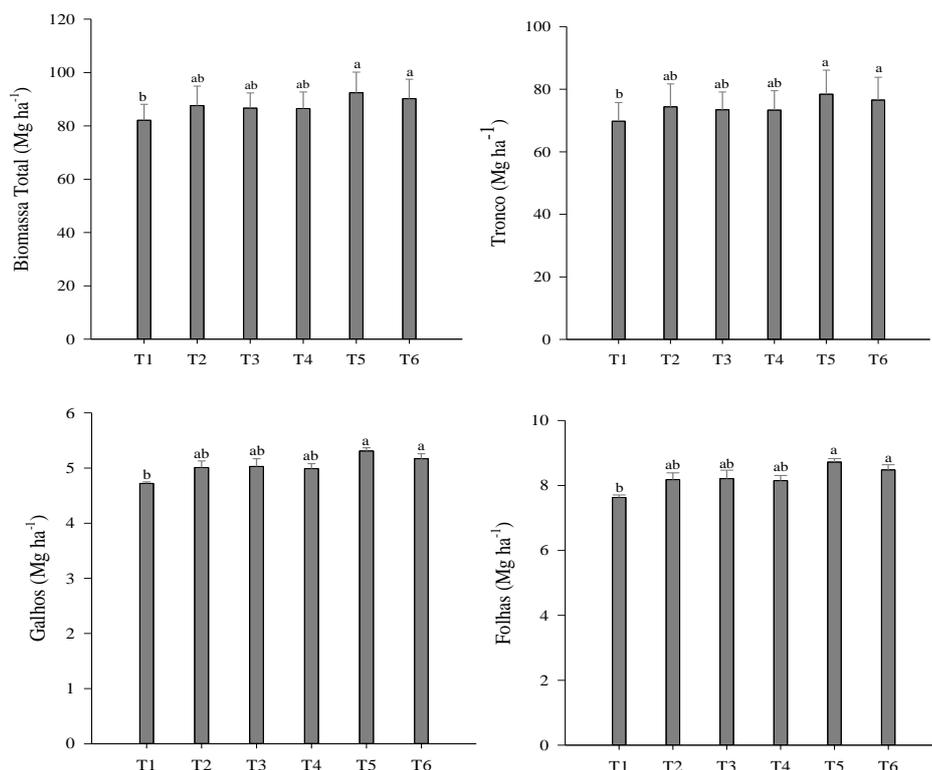
Embora o Cd não seja um elemento que apresenta efeitos benéficos para as plantas, este é absorvido pelas raízes, quando disponível no solo (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007). Neste aspecto, observou-se baixas concentrações de Cd para os tecidos das plantas e para a serapilheira, não representando aspectos de fitotoxicidade por este elemento.

Em linhas gerais observa-se teores de Cd, Cu e Zn baixos em relação aos obtidos em trabalhos avaliando a disposição agrícola do lodo de esgoto em áreas de plantio de eucalipto, apresentando indícios de ausências de fitotoxicidade e comprometimento do crescimento das plantas por teores elevados de EPT no solo.

A biomassa total das plantas de eucalipto e de seus compartimentos estão expressas na Figura 5. Observa-se que as diferenças significativas entre as médias foram semelhantes para cada compartimento avaliado em relação à biomassa total, assim como aos tratamentos. O tratamento controle apresentou a menor produção de biomassa, enquanto o tratamento 5, com 100% de dose de lodo de esgoto complementado com P, apresentou maior produção de biomassa total, assim como para todos os compartimentos avaliados.

O tratamento 6 (150% de lodo de esgoto) não apresentou diferença estatística com o tratamento 5. Oliveira (2017) avaliando P no solo na mesma área experimental, aos 18 meses de plantio, observou significativa labilidade de P no solo para o tratamento 5, fato que pode indicar provável suprimento no fornecimento deste nutriente para as plantas, explicando a maior biomassa produzida nestes tratamentos.

Deboni Neto (2018) avaliando a produtividade de biomassa na mesma área experimental, aos 35 meses de idade das plantas, observou maior produção de biomassa para o tratamento 5, no entanto, não encontrou diferença estatística entre os tratamentos. Vaz e Gonçalves (2002) atribuem as respostas para o crescimento das plantas jovens de eucalipto à fertilização fosfatada, fato este que concorda com a maior resposta do tratamento com 100% da dose de lodo, com complementação de P, obtido no presente trabalho e nos trabalhos observados pelo grupo (OLIVEIRA, 2017; DEBONI NETO, 2018).



**Figura 6** - Biomassa total e dos compartimentos: tronco, galhos e folhas das plantas de eucalipto aos 42 meses de plantio. Tratamentos: T1- Controle (-NPK-B-Cu-Zn-Lodo); T2-Recomendação adubação Suzano; T3- Lodo (50%) + P(83%) + B + K; T4- Lodo (100%) – P + B + K; T5- Lodo (100%) + P (66%) + B + K; T6- Lodo (150%) – P + B + K. Determinação por ICP-MS e digestão segundo Araújo et al., (2002), com adaptações. Letras diferentes para o mesmo compartimento da planta representa diferença estatística pelo teste de Tukey, ao nível de 5%. Linhas verticais nas barras representam o erro padrão ( $n=4$ )

O estoque de Cd, Cu e Zn nos compartimentos das plantas são apresentados na Figura 7. O estoque de Cd e Cu, apesar de diferirem entre os tratamentos, não apresentaram diferenças estatísticas significativas para nenhum compartimento das plantas. Enquanto para Zn, o tratamento 2 (fertilização mineral) e o tratamento 4 (100% de lodo) apresentaram os menores estoques deste elemento no compartimento tronco, principalmente em relação ao tratamento 5 (100% de lodo + 66% de P); que apresentou os maiores teores de Cd e Zn no mesmo compartimento tronco.

Plantas cultivadas sobre áreas com elevados teores de metais podem apresentar concentrações significativas desses metais em seus compartimentos (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007). Nesse contexto, o eucalipto é frequentemente avaliado sobre seu potencial como fitorremediador de áreas contaminadas (MARQUES et al., 2011; PIETRINI et al., 2015; GUIDI NISSIM et al., 2018; BANDYOPADHYAY; MAITI, 2019), apresentando elevada capacidade de fitoextração e estoque de EPT em seus compartimentos.

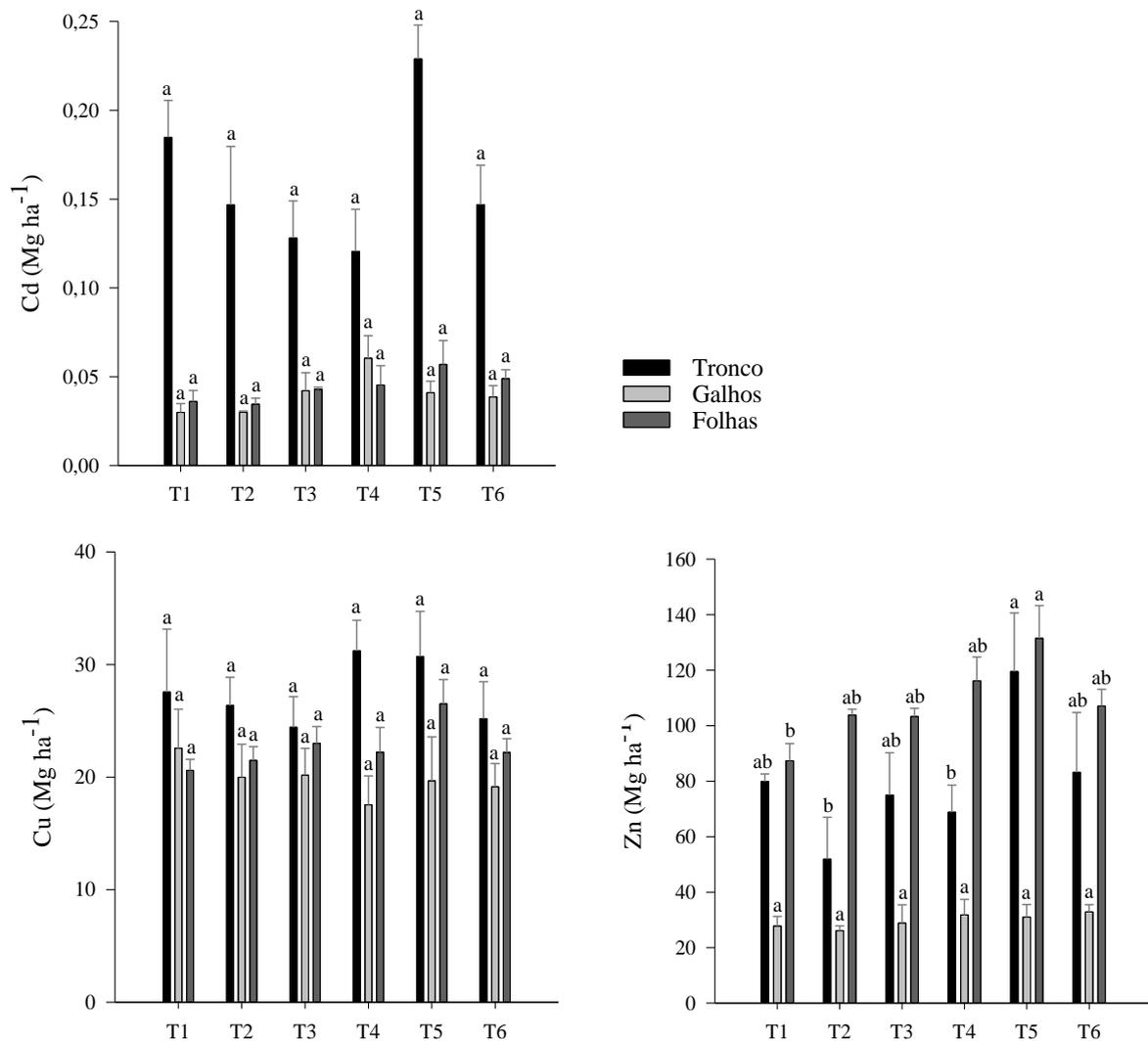


Figura 7 - Estoque de Cd, Cu e Zn nos compartimentos das plantas de eucalipto aos 42 meses após o plantio. Tratamentos: T1- Controle (-NPK-B-Cu-Zn-Lodo); T2- Recomendação adubação Suzano; T3- Lodo (50%) + P(83%) + B + K; T4- Lodo (100%) – P + B + K; T5- Lodo (100%) + P (66%) + B + K; T6- Lodo (150%) – P + B + K. Determinação por ICP-MS e digestão segundo Araújo et al., (2002), com adaptações. Letras diferentes para o mesmo compartimento da planta representa diferença estatística pelo teste de Tukey, ao nível de 5%. Linhas verticais nas barras representam o erro padrão (n=4).

Bandyopadhyay e Maiti (2019) observaram acúmulo de Zn principalmente nos tecidos das folhas de eucalipto, em avaliação da distribuição de metais nos tecidos das plantas. Este resultado assemelha-se com o observado no presente trabalho, uma vez que o Zn apresentou concentração expressiva nas folhas de eucalipto para todos os tratamentos avaliados.

O acúmulo de zinco nas folhas está associado à essencialidade deste elemento para as atividades biológicas da planta, como síntese proteica; regulação do crescimento; fotossíntese e respiração (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007; BANDYOPADHYAY; MAITI, 2019). A deficiência deste elemento é geralmente observada quando a planta apresenta

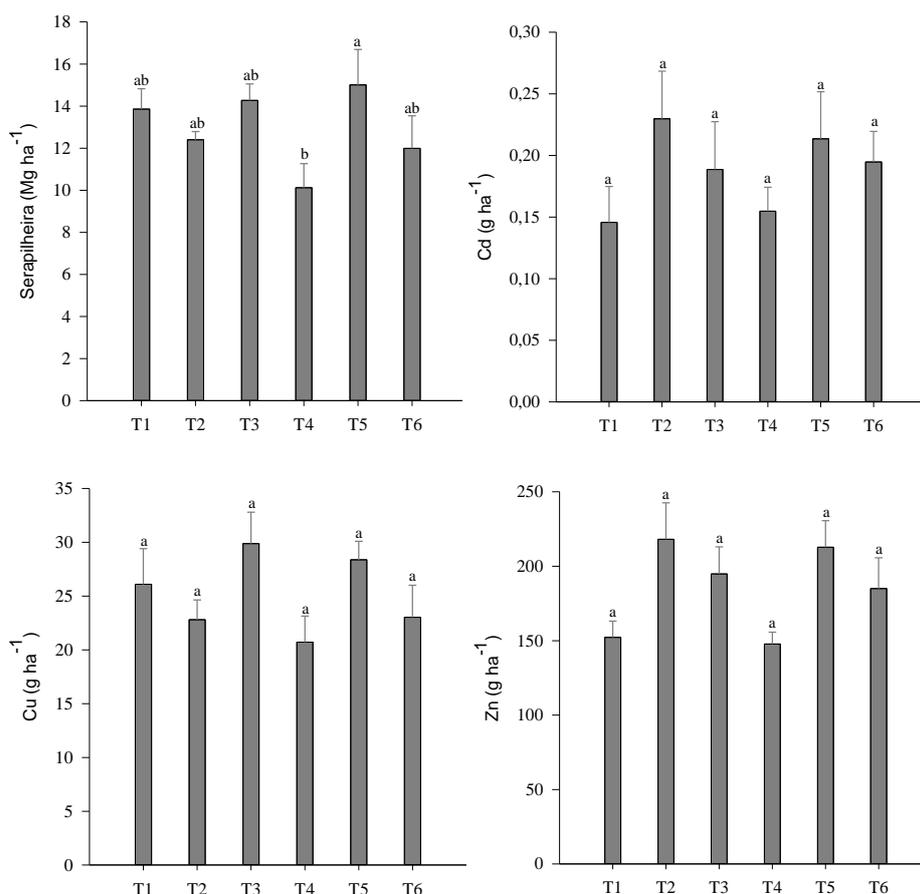
concentrações menores de  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  e os efeitos de fitotoxicidade são esperados para concentrações excedentes a  $300$  e  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ , podendo variar de acordo com a espécie avaliada (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007).

Os estoques de Cu e Cd nos compartimentos das plantas não apresentaram diferença estatística significativa pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e apresentaram maiores estoques no tronco das árvores.

Estudos têm mostrado resultados semelhantes acerca do maior estoque de EPT nos troncos das plantas (KAUR et al., 2018). Neste aspecto, considerando-se situações em que espécies florestais são destinadas ao uso da madeira, a retirada desta matéria-prima pode garantir a não re-entrada destes EPT no sistema biológico (KAUR et al., 2018). No entanto, deve-se considerar o elemento e a espécie florestal de interesse, uma vez que pesquisas também relatam a significativos estoques de EPT nas raízes das plantas (BANDYOPADHYAY; MAITI, 2019), o que pode permitir a ciclagem destes elementos no sistema, após o abate das árvores.

A biomassa de serapilheira acumulada aos 42 meses de plantio e o estoque de Cd, Cu e Zn na serapilheira são apresentados na Figura 7. Observou-se diferença na biomassa de serapilheira somente entre os tratamentos 4 (100% de lodo sem P) e 5 (100% de lodo + 66% P), com maior biomassa no tratamento 5.

A ciclagem de nutrientes apresenta um papel importante no povoamento florestal, sendo responsável pelo fornecimento de nutrientes para as árvores, principalmente em povoamentos mais velhos, justificando as melhores relações entre a disponibilidade de nutrientes no solo e o crescimento das árvores em seu estágio inicial de desenvolvimento (GONÇALVES; VAN RAIJ; GONÇALVES, 2013).



**Figura 8** - Biomassa e estoque de Cd, Cu e Zn na serapilheira acumulada aos 42 meses de plantio de eucalipto. Tratamentos: T1- Controle (-NPK-B-Cu-Zn-Lodo); T2-Recomendação adubação Suzano; T3- Lodo (50%) + P(83%) + B + K; T4- Lodo (100%) – P + B + K; T5- Lodo (100%) + P (66%) + B + K; T6- Lodo (150%) – P + B + K. Digestão das amostras segundo Araújo et al., (2002), com adaptações, e determinação elementar por ICP-MS. Letras diferentes para o mesmo compartimento da planta representa diferença estatística pelo teste de Tukey, ao nível de 5%. Linhas verticais nas barras representam o erro padrão ( $n=4$ )

Neste aspecto, apesar da ausência de diferença estatística significativa entre os tratamentos, para o estoque de Cd, Cu e Zn; observa-se que a produção de biomassa de serapilheira variou com os tratamentos, representando possível influência da aplicação do lodo de esgoto à produção de serapilheira, principalmente da complementação com P.

A serapilheira acumulada aos 42 meses de plantio de eucalipto era composta principalmente de folhas caídas, o que pode ser observado pela concentração expressiva de Zn próxima aos valores encontrados para as folhas (Tabela 10), podendo corresponder à maior demanda nutricional das árvores, dependendo do estágio da floresta, devido a ciclagem destes nutrientes (GONÇALVES; VAN RAIJ; GONÇALVES, 2013).

#### **4.4. Considerações Finais**

A dose de 100 % de lodo de esgoto, com complementação de P e a dose de 150% de lodo de esgoto apresentaram maior produção de biomassa total de plantas aos 42 meses de plantio;

Cádmio e cobre apresentaram maiores estoques no tronco das plantas, enquanto o Zn apresentou maior estoque nas folhas;

O estoque de Cd, Cu e Zn na serapilheira acumulada aos 42 meses de plantio não diferiu estatisticamente entre os tratamentos, mas variou com as doses de lodo de esgoto, indicando possível influência da adubação nos teores obtidos.

Como etapas futuras da pesquisa, torna-se interessante a realização da correlação entre os teores semitotais do solo e sua absorção pela planta; assim como a avaliação a longo prazo da aplicação do lodo de esgoto, quanto à sua contribuição para a produção de madeira e os teores de EPT no sistema solo-eucalipto, a fim de melhor explicar a influência dos tratamentos na biodisponibilidade de Cd, Cu e Zn e no desenvolvimento das plantas.

## REFERÊNCIAS

ABREU-JUNIOR, C. H.; NOGUEIRA, T. A. R. Determinação de elementos potencialmente tóxicos por espectrometria de massas com plasma (ICP-MS): solução ou problema? In: COSCIONE, A. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; PIRES, A. M. M. (Ed.). **Uso agrícola de lodo de esgoto - avaliação após a resolução n° 375 do CONAMA**. 1. ed. Botucatu: FEPAF - Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, 2010. p. 225–263.

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: SOLO, S. B. DE C. DO (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo - Vol II**. 1. ed. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. p. 645–692.

ABREU-JUNIOR, C. H. et al. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos em Ciência do Solo**, v. 4, n. 1, p. 391–470, 2005.

ABREU-JUNIOR, C. H. et al. Análise química de metais pesados por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente. In: SILVA, F. C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2009. p. 487–536.

ABREU-JUNIOR, C. H. et al. Fertilization using sewage sludge in unfertile tropical soils increased wood production in Eucalyptus plantations. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 51–58, 2017.

ABREU-JUNIOR, C. H. et al. Effects of sewage sludge application on unfertile tropical soils evaluated by multiple approaches: A field experiment in a commercial Eucalyptus plantation. **Science of The Total Environment**, v. 655, p. 1457–1467, 2019.

ALLOWAY, B. J. Cadmium. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils**. 2. ed. London: Chapman and Hall, 1995. p. 122–151.

ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013.

ANDRADE, C. A.; MATTIAZZO, M. E. Nitratos e metais pesados no solo e nas árvores após aplicação de biossólido (lodo de esgoto) em plantações florestais de Eucalyptus grandis. **Scientia Forestalis**, v. 58, p. 59-72, 2000.

ARAÚJO, J. D. C. T.; NASCIMENTO, C. W. A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 6, p. 977-985, 2005.

BANDYOPADHYAY, S.; MAITI, S. K. Heavy metals distribution in Eucalyptus tree in 30 years old reclaimed overburden dumps. **AIP Conference Proceedings**, v. 2091, n. 020008, 2019. doi: 10.1063/1.5096499.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

CAMARGO, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2009. 94 p. (Boletim Técnico, 106).

CARVALHO, C. S. et al. Composição química da matéria orgânica de lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 10, n. 3, p. 413–419, 2015.

COLZATO, M. et al. Cadmium sorption and extractability in tropical soils with variable charge. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 345, 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2016. Disponível em: <[https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/tabela\\_vos\\_2016\\_site.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/tabela_vos_2016_site.pdf)>.

DEBONI NETO, A. **Sazonalidade do crescimento de um plantio clonal de eucalipto em solo tratado com lodo de esgoto complementado ou não com adubo mineral contendo fósforo e boro**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2018.

DUFFUS, J. H. Heavy metals - a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

FANG, W.; WEI, Y.; LIU, J. Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 1–10, 2016.

FIJALKOWSKI, K. et al. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1126–1136, 2017.

FIRME, L. **Produção de madeira e elementos potencialmente tóxicos no sistema solo-eucalipto tratado com lodo de esgoto**. 2009. 81 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde-11122009-152455/en.php>>.

FLORENTINO, A. L. **Fertilidade do solo, nutrição mineral, produtividade e metais pesados em plantações de eucalipto com efeito residual de lodo de esgoto**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

FLORENTINO, A. L. et al. Long-term effects of residual sewage sludge application in tropical soils under Eucalyptus plantations. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 177-187, 2019.

FUENTES, A. et al. Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 3, p. 517–525, 2008.

GEÓRGIA, C. L. A. et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57B, n. 12, p. 2121–2132, 2002.

GONÇALVES, J. L. de M.; VAN RAIJ, B.; GONÇALVES, J. C. Florestais. In: VAN RAIJ, B.; CANTARELLA, H. (Ed.). **Recomendação para adubação e calagem do estado de São Paulo**. Campinas: IAC, 2013.

GONZÁLEZ-FLORES, E. et al. Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal. **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, v. 27, n. 4, p. 290-301, 2011.

GUIDI NISSIM, W. et al. Phytoremediation of sewage sludge contaminated by trace elements and organic compounds. **Environmental Research**, v. 164, p. 356-366, 2018.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório IBÁ 2015 - Ano base 2014**. São Paulo, 2015. .

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório IBÁ 2016 - Ano base 2015**. São Paulo, 2016. .

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório IBÁ 2017 - Ano base 2016**. São Paulo, 2017. .

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório IBÁ 2019 - Ano base 2018**. São Paulo, 2019. .

KABATA-PENDIAS, A.; MURKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. Berlin: Heidelberg: Springer Verlag, 2007.

KATAYAMA, V. T. et al. Quantificação da produção de lodo de estações de tratamento de água de ciclo completo: uma análise crítica. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 559–569, 2015.

KAUR, B. et al. Phytoremediation of cadmium-contaminated soil through multipurpose tree species. **Agroforestry Systems**, v. 92, p. 473–483, 2018.

KUBÁTOVÁ, P. et al. Effects of Sewage Sludge Application on Biomass Production and Concentrations of Cd, Pb and Zn in Shoots of Salix and Populus Clones: Improvement of Phytoremediation Efficiency in Contaminated Soils. **BioEnergy Research**, v. 9, p. 809–819, 2016.

LÃ, O. R. et al. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: Orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.

MARIA, I. C.; KOCSSI, M. A.; DECHEN, S. C. F. Agregação do solo em área que recebeu lodo de esgoto. **Bragantia**, v. 66, n. 2, p. 291–298, 2007.

MARQUES, T. C. L. L. de S. e M. et al. Respostas fisiológicas e anatômicas de plantas jovens de eucalipto expostas ao cádmio. **Revista Árvore**, v. 35, n. 5, p. 997–1006, 2011.

MATTSSON, A.; FINNISON, A.; I'ONS, D. Heavy metal content of Swedish municipal wastewater sludge - Status and goals. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 4, p. 869–876, 2017.

MORAES NETO, S. P.; ABREU-JUNIOR, C. H.; MURAOKA, T. **Uso de biossólido em plantios florestais**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2007.

MOSQUERA-LOSADA, M. R. et al. Sewage sludge stabilisation and fertiliser value in a silvopastoral system developed with Eucalyptus nitens Maiden in Lugo (Spain). **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 806–815, 2016.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. **Certificate of Analysis: Standard Reference Material ® 2709a - San Joaquin Soil**. Washington, DC, 2019a.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. **Certificate of Analysis: Standard Reference Material ® 1515 - Apple Leaves**. Gaithersburg, MD, 2019b.

NIST, N. I. of S. and T.-. **Certificate of Analysis: Standard Reference Material ® 1547 Material 1547 - Peach Leaves**. Washington, DC, 2019. .

NOGUEIRA, T. A. R. et al. Fractionation of Zn, Cd and Pb in a Tropical Soil After Nine-Year Sewage Sludge Applications. **Pedosphere**, v. 20, n. 5, p. 545–556, 2010.

NOGUEIRA, T. A. R. **Disponibilidade de Cd em Latossolos e sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão**. 2012. Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, 2012.

NOGUEIRA, T. A. R. et al. Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management**, 2018.

OLIVEIRA, M. G. de. **Fertilidade e disponibilidade de fósforo em Latossolo tratado com lodo de esgoto**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

PIETRINI, F. et al. Assessment of physiological and biochemical responses, metal tolerance and accumulation in two eucalypt hybrid clones for phytoremediation of cadmium-contaminated waters. **Journal of Environmental Management**, v. 162, p. 221–231, 2015.

PIRES, I. C. G. et al. Viabilidade econômica da aplicação de lodo de esgoto em plantio de eucalipto. **Revista Ibero-Americana de Ciência Ambientais**, v. 9, n. 5, p. 294–307, 2018.

POGGIANI, F.; SILVA, P. H. M. Biossólido aumenta produtividade de eucaliptos. **Visão Agrícola**, n. 4, p. 105–107, 2005.

PRASAD, M. N. V. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. **Environmental and Experimental Botany**, v. 35, n. 4, p. 525-545, 1995.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2019. Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba, SP: Ceres, 1991.

SILVA, M. A. G. et al. Fitodisponibilidade de metais utilizando ácidos orgânicos após sucessiva aplicação de resíduos no solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1287–1295, 2014.

SILVA, P. H. M. et al. Volume de madeira e concentração foliar de nutrientes em parcelas experimentais de *Eucalyptus grandis* fertilizadas com lodos de esgoto úmico e seco. **Revista Árvore**, v. 32, n. 5, p. 845–854, 2008.

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 1, p. 47–53, 2014.

SILVEIRA, M. L. et al. Heavy metal sequential extraction methods-A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v. 64, p. 1929–1938, 2006.

SILVEIRA, M. L. L.; ALLEONI, L. R. F. L. R. F.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em latossolos tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 3, p. 1087–1098, 2008.

SINGH, R. P.; AGRAWAL, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 347–358, 2008.

SUANON, F. et al. Assessment of the occurrence, spatiotemporal variations and geoaccumulation of fifty-two inorganic elements in sewage sludge: A sludge management revisit OPEN. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

SYSTAT SOFTWARE. **SigmaPlot**. San Jose, CA, 2020. Disponível em: <[www.systatsoftware.com](http://www.systatsoftware.com)>.

USEPA. **Method 3051A** - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Washington, DC, 2007a.

USEPA. **Method 3050B** - Acid digestion of sediments, sludge and soils. Washington, DC, 2007b.

USMAN, K. et al. Sewage Sludge: An Important Biological Resource for Sustainable Agriculture and Its Environmental Implications. **American Journal of Plant Sciences**, v. 3, n. 12, p. 1708–1721, 2012.

VAN RAIJ, B. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. 1. ed. Campinas: IAC, 2001.

VAZ, L. M. S.; GONÇALVES, J. L. de M. Uso de biossólidos em povoamento de eucalipto: Efeito em atributos químicos do solo, no crescimento e na absorção de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 747–758, 2002.

VELASCO-MOLINA, M. et al. Nitrogen and heavy metals in soil and Eucalyptus trees due to biosolid application. **Scientia Forestalis**, n. 71, p. 25–35, 2006.

VILLANUEVA, F. C. A. et al. Fitodisponibilidad de Cd en suelo de diferente pH tratado con lodo albañal estimada por método isotópico y extracción química. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1020–1026, 2008.

XUE, J. et al. Ecological impacts of long-term application of biosolids to a radiata pine plantation. **Science of the Total Environment**, v. 530–531, p. 233–240, 2015.