



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA: SOLOS E NUTRIÇÃO DE
PLANTAS

ERIVAN ARAÚJO FELIPE

EFEITOS DO LODO DE CURTUME COMPOSTADO NOS ATRIBUTOS QUÍMICOS
E BIOLÓGICOS DO SOLO E NA CULTURA DO MILHO

FORTALEZA

2015

ERIVAN ARAÚJO FELIPE

EFEITOS DO LODO DE CURTUME COMPOSTADO NOS ATRIBUTOS QUÍMICOS E
BIOLÓGICOS DO SOLO E NA CULTURA DO MILHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Federal do Ceará-UFC, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

Orientadora: Prof. Dr^a. Maria Eugenia Ortiz Escobar

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- F353e Felipe, Erivan Araújo.
Efeitos do lodo de curtume compostado nos atributos químicos e biológicos do solo e na cultura do milho / Erivan Araújo Felipe. – 2015
54 f.: il. color.; enc.; 30 cm.
- Disertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias Departamento de Ciências do Solo, Programa de Pós Graduação em Agronomia, Fortaleza, 2015.
Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas. Orientação: Profª. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.
1. Compostagem. 2. Resíduo industrial. 3. Cultura de milho. I. Título.

ERIVAN ARAÚJO FELIPE

EFEITOS DO LODO DE CURTUME COMPOSTADO NOS ATRIBUTOS QUÍMICOS E
BIOLÓGICOS DO SOLO E NA CULTURA DO MILHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Federal do Ceará-UFC, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

Dissertação aprovada em: 30/01/ 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar - (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dra. Vânia Felipe Freire Gomes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Teógenes Senna de Oliveira Examinador
Universidade Federal de Viçosa (UFV)

Prof^ª. Dra. Adriana de Oliveira Sousa Leite
Universidade de Fortaleza (UNIFOR)

A Deus,

Aos meus pais, Zacarias Felipe Filho e Maria Bezerra Araújo Felipe, por toda dedicação e amor à nossa família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, não sei o que seria de mim sem a fé em que Nele tenho;

Aos meus pais, Zacarias Felipe Filho, Maria Bezerra Araújo Felipe e José Maria Vítório da Silva, Maria Pereira da Silva pelo esforço, confiança, amor, ajuda e carinho ao longo deste percurso;

A meus irmãos, Francisco Evando, José Francilo e Renata Maria, pelo incentivo, confiança e força durante toda essa jornada.

À minha namorada, Gleiciane Candido e sua família, pelo amor, compreensão, incentivo, atenção e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos;

Aos meus amigos, Ana Kelly, Anderson Santos, Breno Neves, Darlan Braga, Donavan Nolêto, Diego Rolney, Gildean Portela, Luciano Moura, Sérgio Santos e Helvécio pelo convívio, apoio, companheirismo, força e colaboração nesses dois anos longe de minha família.

À Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade de realização do mestrado;

À FUNCAP – Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa durante o período de estudo;

A Prof^a. Maria Eugenia Ortiz Escobar e ao Prof. Teógenes Senna de Oliveira pela atenção, apoio, valiosos ensinamentos e exemplo de dedicação profissional;

Aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pelos ensinamentos transmitidos durante as disciplinas cursadas;

Aos funcionários do Departamento de Ciências do Solo Antônio José Duarte de Menezes, Francisco José da Silva e José Tavares da Costa, pelo auxílio nas análises;

Aos amigos Antonio Glaydson, Cleyton Saialy, Esdras Rocha, Magnum de Souza e Thiago Leite, pela estimada amizade, consideração e companheirismo;

A todos os meus amigos do curso de pós-graduação em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas da UFC pelos dois anos de convívio, pelo companheirismo, troca de conhecimentos ao longo do curso e convívio alegre; e

A todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

“Ele é o dono de tudo. Devo a ele a oportunidade que tive de chegar onde cheguei. Muitas pessoas têm essa capacidade, mas não têm a oportunidade. Ele a deu pra mim, não sei por quê. Só sei que não posso desperdiçá-la.”
(Ayrton Senna).

RESUMO

O crescimento populacional tem impulsionado a geração de resíduos provenientes de atividades urbanas e industriais, ocasionando sérios problemas ambientais, como contaminação do solo e lençol freático. Esses resíduos orgânicos com altas cargas de produtos químicos, tais como hidróxidos, sulfetos e sulfatos, bem como a presença de metais pesados, apresentam elevados potenciais de contaminação ambiental. O presente trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos da aplicação do lodo de curtume compostado sobre atributos químicos e microbiológicos do solo e o desenvolvimento da cultura do milho. Para avaliar tais implicações foram aplicadas cinco concentrações do lodo de curtume compostado (LCC) no solo sendo 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 Mg.ha⁻¹ do resíduo. Os resultados referentes a metais pesados, atributos químicos e biológicos do solo, assim como biométricos, foram submetidos à análise de regressão e análise multivariada por meio dos programas estatísticos SISVAR e STATISTICA, considerando até 5% de probabilidade. A adição do LCC contribuiu para o acréscimo dos metais no solo, com uma variação de 8,0 a 16,3 mg.kg⁻¹ para o Cu, 4,6 a 25,9 mg.kg⁻¹ para o Cr, 18,8 a 21,3 mg.kg⁻¹ para o Zn e 10,3 a 13,9 mg.kg⁻¹ para o Pb. Os metais avaliados apresentaram-se todos dentro da faixa permitida para o uso do resíduo na agricultura de acordo com o conselho nacional do meio ambiente (CONAMA). Os metais Cr, Cu e Ni apresentam maior afinidade com a fração orgânica. O Mn, o Fe e o Zn encontram-se em maior concentração ligados a fração oxidica. Já o Pb apresenta alta mobilidade no solo, pela fração orgânica, oxidica e com a fração trocável. O LCC promoveu aumento do pH do solo, variando entre 5,7 a 6,5. Contribuindo para o aumento do CBM e da RBS. A adição de LCC até a dose de 20 Mg.ha⁻¹ favoreceu o desenvolvimento do milho com a altura da planta variando de 102,0 a 132,4 cm. Desta forma, conclui-se que a adição do LCC contribuiu para o aumento dos metais pesados no solo, no entanto, as concentrações estão dentro dos valores permitidos para uso na agricultura. Os metais Cr, Cu e Ni apresentam menor biodisponibilidade para a solução do solo, permanecendo ligados a fração orgânica. O Mn, o Fe e o Zn apresentam menor influência do pH do solo, por se encontrarem ligados a fração oxidica. Já o Pb apresenta alta mobilidade no solo, por apresentar afinidades pela fração orgânica, oxidica e com a fração trocável, sendo a última fração altamente influenciada pela mudança de pH do solo. O LCC contribuiu para melhoria dos atributos químicos e biológicos do solo e para o desenvolvimento da cultura do milho favorecendo a produção de fitomassa da parte aérea e da raiz. Os metais Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn e Fe, de modo geral, apresentam baixas correlações com os atributos químicos e biológicos do solo.

Palavras-chave: compostagem; resíduo industrial; atributos do solo; extração sequencial de metais pesados.

ABSTRACT

Population growth has driven the generation of wastes from urban and industrial activities, causing serious environmental problems such as soil contamination and groundwater. These organic wastes with high concentrations of chemicals, such as hydroxides, sulfides and sulfates, as well as the presence of heavy metals, have a high potential for environmental pollution. This study aimed to evaluate the effects of the application of composted tannery sludge (CTS) on the chemical and microbiological properties of the soil and the development of corn. To evaluate these implications were applied five sludge concentrations of CTS in the soil, 0.0; 2.0; 5.0; 10.0; 20.0 and 40.0 Mg.ha⁻¹. The results for the heavy metals, chemical and biological attribute of the soil, as well as biometric were submitted regression analysis and multivariate analysis. The addition of CTS contributes to the increase of the metals in the soil, with values ranging between 8.0 and 16.3 mg.kg⁻¹ for Cu, 4.6 and 25.9 mg.kg⁻¹ for Cr, 18.8 and 21.3 mg.kg⁻¹ for Zn and 10.3 and 13.9 mg.kg⁻¹ to Pb. The metals Cr, Cu and Ni have a high affinity with the organic fraction. The evaluated metals showed values within the limits allowed for the use of waste in agriculture according to the "Conselho Nacional do Meio Ambiente" (CONAMA). The metals Cr, Cu and Ni have a high affinity with the organic fraction, while Mn, Fe and Zn were found in higher concentrations linked to oxidic fraction. On the other hand, Pb showed affinity for the organic fractions, oxidic and exchangeable. The CTS promoted an increase of the soil pH ranging between 5.7 and 6.5, contributes to the increase of microbial biomass carbon (MBC) and the basal soil respiration (BSR). The addition of CTS up to 20 Mg ha⁻¹ favored the development of corn with plant height ranging from 102 to 132.4 cm. Thus, we conclude that the addition of CTS contributes to the increase of heavy metals in soil. However, the concentrations were within the range values allowed in agriculture; The metals Cr, Cu and Ni have lower bioavailability for soil solution, remaining connected to the organic fraction. The Mn, Fe and Zn have less influence of soil pH, because they are linked to oxidic fraction; But the Pb is highly mobile in soil, due to its affinity for the organic fraction, oxidic and the exchangeable fraction, being the last fraction highly influenced by soil pH change; CTS application contributes to improvement of the chemical and biological soil attributes and growth development of corn, favoring the production of shoots and roots. Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, Zn and Fe, generally have low correlations with the chemical and biological soil attributes.

Keywords: composting; industrial waste; soil properties; sequential extraction of heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Concentrações dos teores semiototais dos metais após 60 dias da aplicação de lodo de curtume compostado (LCC).....	28
Figura 2 – Fracionamento de cromo e cobre no solo.....	29
Figura 3 – Fracionamento de manganês, ferro e zinco no solo.	32
Figura 4 – Fracionamento de chumbo níquel nas quatro frações do solo.	34
Figura 5 – Indicadores biológicos do solo após 60 dias da aplicação de lodo de curtume compostado (LCC) com as seguintes concentrações do resíduo 0, 2 10, 20 e 40 Mg.ha-1.	35
Figura 6 – Desenvolvimento da cultura do milho após 60 dias de aplicação de lodo de curtume compostado (LCC).	37
Figura 7 – Fatores da análise de componentes principais.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização química e física do solo da área experimental da Fazenda na na profundidade de 0-20 cm.	23
Tabela 2 – Caracterização química do lodo de curtume compostado (LCC) por um de 110 110 dias.	24
Tabela 3 – Valores orientadores para solos de acordo com a resolução nº 420, de 28 Dezembro de de 2009, publicado no DUO nº 249 de 30/12/2009 e alterada Resolução CONAMA nº 460/2013.	24
Tabela 4 – Faixa de concentração e teor médio de metais pesados certificados (NIST 2709 San San Joaquin soil) pela US Department of Commerce utilizados análises pelo método métoo USEPA (3051 A).	25
Tabela 5 – Atributos químicos do solo após 60 dias da aplicação de lodo de compostado compostado (LCC).	26
Tabela 6 – Coeficiente de correlação linear simples entre atributos biológicos e elementos-traço no no solo, aos 60 dias após aplicação de doses de lodo de compostado (LCC).	39
Tabela 7 – Matriz de correlação entre as variáveis, componentes principais e percentuais variância variância explicada para cada componente.	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1	Produção e comércio do couro no Brasil	13
2.2	Beneficiamento do couro e o lodo de curtume	13
2.3	Compostagem do Lodo de Curtume	14
2.4	Efeitos do lodo de curtume nas propriedades químicas e biológicas do solo	15
2.5	Extração Sequencial dos Metais Pesados	16
3	MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1	Localização da área de estudo	18
3.2	Coleta do solo	18
3.3	Montagem do experimento	18
3.4	Variáveis Avaliadas	19
3.4.1	<i>Variáveis químicas do solo e do LCC</i>	19
3.4.2	<i>Atributos microbiológicos do solo</i>	21
3.4.2.1	<i>Determinação do carbono da biomassa microbiana do solo</i>	21
3.4.2.2	<i>Quociente metabólico do solo</i>	21
3.4.3	<i>Análises da planta</i>	22
3.5	Análises Estatísticas	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	Atributos químicos do solo	25
4.2	Teores semitotais dos metais no solo após a aplicação do LCC	27
4.3	Extração sequencial dos metais nas quatro frações do solo	29
4.4	Atributos biológicos do solo	35
4.5	Análise biométrica da planta de milho	36
4.6	Correlação de Pearson	38
4.7	Análise de componentes principais (ACP)	41
5	CONCLUSÕES	44
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional tem impulsionado a geração constante de resíduos de diferentes naturezas provenientes de atividades humanas, urbanas e industriais, podendo ser citados: o lodo de esgoto, o lixo urbano e os resíduos de curtume. Esses resíduos apresentam em sua composição elementos benéficos, mas também alguns outros potencialmente tóxicos para o ambiente.

O resíduo de curtume, conhecido como lodo de curtume compõem-se de diversos materiais orgânicos misturados a sais inorgânicos adicionados durante o processamento do couro. Elementos químicos como N, Ca e Mg, bem como, metais pesados Ni, Cd, Pb e Cr estão presentes (LANGARD e COSTA, 2007). O descarte direto do lodo de curtume no solo apresenta desvantagens pelo alto risco de contaminação ambiental por metais pesados: contaminação do solo, do lençol freático, além de contribuir para aumentar a salinidade do solo, tornando-se tóxico às plantas e animais, (ACEVES *et al.* 2009).

É importante a busca por alternativas que minimizem ou eliminem o potencial de contaminação desse resíduo no ambiente. Como exemplo, a técnica da compostagem, vem sendo empregada no tratamento e reaproveitamento de resíduos orgânicos para posterior uso agrícola. A aplicação do lodo de curtume compostado no solo apresenta vários benefícios, como elevado potencial de correção da acidez do solo, aumento do carbono orgânico e da fertilidade do solo, melhora da estrutura física do solo, além de contribuir para o acréscimo da biota do solo (ABREU JUNIOR *et al.*, 2005; SOUZA *et al.* 2007), o que torna seu uso uma possível alternativa no destino final desse resíduo.

Entretanto, ainda não é clara a quantidade de lodo de curtume compostado a ser aplicado no solo, devido apresentar baixos teores de elementos essenciais em sua composição. Outro fator importante a ser observado é o tipo de solo, uma vez que há influência direta na adsorção dos metais, além da cultura a ser utilizada, principalmente quanto à tolerância de metais pesados. Com isso, é necessário o desenvolvimento de pesquisas que busquem definir doses de lodo de curtume compostado que possam melhorar as propriedades químicas e biológicas do solo e favorecer o desenvolvimento das culturas.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos da aplicação do lodo de curtume compostado sobre atributos químicos e microbiológicos do solo e o desenvolvimento da cultura do milho, partindo da hipótese de que a compostagem do lodo de curtume minimiza os efeitos da toxidez dos metais pesados no solo, contribui para um melhor desenvolvimento dos microrganismos do solo e aumenta a produção de fitomassa da cultura do milho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Produção e comércio do couro no Brasil

Segundo o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB, 2013), a indústria de produção de couro contribui para economia brasileira movimentando em média 2,2 bilhões de dólares, sendo que, no ano de 2010, o Brasil alcançou o segundo lugar na produção e a quarta posição na exportação de couro no mundo, processando 44 milhões de unidades por ano (CICB, 2010). O consumo de couro no comércio deverá continuar aumentando, observado pelo crescente uso do couro pelas indústrias, como por exemplo, indústrias automobilísticas, moveleiras e no setor de calçados (IBGE, 2011).

De acordo com a Secretaria de Comércio Exterior (SECEX) o Brasil exportou 2,82 milhões de couros bovinos no primeiro trimestre de 2013, representando um aumento de 15% em relação ao mesmo período de 2012. Os principais destinos dos couros produzidos no Brasil têm sido a China/Hong Kong (36%), Itália (23%) e Estados Unidos (10%), sendo que os maiores exportadores de couro, nesse período, foram os estados de São Paulo (22%), Rio Grande do Sul (19%), Paraná (11%), Goiás (11%) e o Ceará (8%) (CICB, 2013).

2.2 Beneficiamento do couro e o lodo de curtume

Segundo dados do IBGE, no primeiro trimestre de 2013 os curtumes brasileiros adquiriram 9,020 milhões de peças de couros bovinos (IBGE, 2013). Durante o processamento do couro são produzidas de 200 a 250 kg de couro por cada tonelada de pele processada, gerando em média 600 kg de resíduos sólidos. No entanto, durante todo o processo há um grande consumo de água chegando a ser utilizado de 25 a 30 m³ por tonelada de pele processada, sendo distribuídas nas seguintes etapas: a ribeira, com o consumo de 7 a 25 m³/t, seguida do curtimento, com 4 a 8 m³/t e por fim a etapa de acabamento, com um consumo chegando até 3 m³/t (GANEM, 2007).

A ribeira tem por finalidade a limpeza da pele e a eliminação das substâncias adicionadas durante o processo de sua transformação em couro, como também preparar a estrutura proteica (colágeno) da pele para reagir aos produtos químicos adicionados nas etapas seguintes. O curtimento pode ser mineral, vegetal ou sintético, dependendo da substância utilizada no processamento, tem por finalidade transformar a pele em couro, bem como em material estável e imputrescível e por fim, o acabamento que dar ao couro características, tais como cor, resistência, impermeabilidade, maciez, flexibilidade e elasticidade (CETESB, 2005).

Dentre os resíduos gerados durante o processamento do couro está o lodo de curtume, composto por materiais orgânicos e inorgânicos, e que apresenta nutrientes importantes para agricultura (MARTINES *et al.*, 2006). No entanto, possui também alto potencial de poluição ambiental, pois há a adição de diversos produtos químicos como: hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, compostos tensoativos não iônicos, bactericidas, enzimas proteolíticas, cal hidratada, sulfureto de sódio, cloreto de amônio, sulfato de amônio, ácido sulfúrico, ácido fórmico e sais de cromo (MARTINES *et al.*, 2010).

Em geral, o lodo de curtume é caracterizado por apresentar alto pH e concentrações elevadas de N, Ca, Na e Cr, que podem apresentar potenciais negativos na qualidade do solo e no crescimento das plantas quando em altas concentrações (ARAÚJO *et al.*, 2009). Outros elementos presentes no lodo de curtume como Zn, Cu, Pb, Ni e Cd, quando acima de valores limites também possuem alto potencial de poluição (SILVA, 2012). Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente, os valores da concentração máxima permitida (CMP) pela legislação para uso agrícola são: 200 mg.kg⁻¹ para o Cu, 450 mg.kg⁻¹ para o Zn, 70 mg.kg⁻¹ para o Ni, 150 mg.kg⁻¹ para o Cr e 180 mg.kg⁻¹ para o Pb (CONAMA, 2009).

Os principais métodos de eliminação desses resíduos são os aterros industriais, que podem causar sérios impactos ambientais (SILVA, 2012) como contaminação do solo por metais pesados, além de promover a emissão de gases para a atmosfera, ocasionando a contaminação do ar. Os principais compostos voláteis do lodo de curtume liberados para a atmosfera são: dióxido de carbono (CO₂), amônia (NH₃), gás sulfídrico (H₂S) e óxido nitroso (N₂O) (GANEN, 2007).

A aplicação do lodo de curtume compostado em solos agrícolas tem sido utilizada como uma forma para mitigar o problema da deposição final do resíduo no meio ambiente, contribuindo para melhorar a fertilidade do solo e a nutrição das plantas (ALCÂNTARA *et al.*, 2007 e OLIVEIRA *et al.*, 2008), através de processos, tais como redução da erosão do solo, aumento da biomassa microbiana e consequente acréscimo da produção das plantas (ARAÚJO *et al.*, 2009a), o que torna a aplicação do lodo de curtume compostado no solo uma prática executável (COSTA *et al.*, 2004).

2.3 Compostagem do Lodo de Curtume

Atualmente, a compostagem é utilizada como uma alternativa de baixo custo e ambientalmente apropriada para reciclagem de resíduos orgânicos urbanos e industriais (ARAÚJO e MONTEIRO, 2007), sendo indicada como uma forma de reaproveitamento do

lodo de curtume. Essa técnica atenua a toxicidade dos metais presentes nos resíduos, transformando-os em formas químicas menos disponíveis para o meio ambiente (ARAÚJO e MONTEIRO, 2005).

A compostagem consiste num processo biológico de decomposição controlada da fração orgânica contida nos resíduos, transformando-os em um produto estável, com características químicas (pH e C/N baixos, alta decomposição da matéria orgânica), físicas (capacidade de retenção de água) e biológicas (alta atividade microbiana) similares ao húmus (SANTOS *et al.*, 2011).

A aplicação direta dos resíduos provenientes das indústrias curtumeiras sobre o solo constitui uma prática de alto risco, principalmente pelo acúmulo e aumento de concentração de elementos potencialmente tóxicos, principalmente o Cr. O Cr^{3+} presente nos resíduos sob condições oxidantes pode transformar-se em Cr^{6+} , sendo altamente solúvel e móvel, tornando-se tóxico para as plantas, animais e seres humanos (LANGARD e COSTA, 2007). Porém, durante a compostagem quando há aumento do pH, Cr^{6+} é reduzido à Cr^{3+} , tornando-se estável no solo, apresentando baixa solubilidade e mobilidade com a formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

2.4 Efeitos do lodo de curtume nas propriedades químicas e biológicas do solo

Pesquisas têm relatado o potencial do lodo de curtume compostado como fonte de nutrientes, corretivo da acidez do solo e condicionador das propriedades químicas do solo, uma vez que apresenta carbonatos, hidróxidos e compostos orgânicos na sua composição (ABREU JUNIOR *et al.*, 2005). Dessa forma, o lodo de curtume compostado (LCC) disponibiliza para a solução do solo hidroxilas que neutralizam a acidez, aumentando a capacidade de troca de cátions (SOUZA *et al.* 2007), o que melhora a fertilidade do solo e contribui para o melhor desenvolvimento do estado nutricional das plantas (TRANNIN *et al.*, 2005; PIRES e MATTIAZZO, 2005).

Segundo Gupta e Sinha (2007) e Silva *et al.*, (2010), em trabalhos realizados com a aplicação de doses crescentes de lodo de curtume compostado, verificou-se o aumento significativo de alguns atributos químicos, tais como: carbono orgânico, substâncias húmicas e nutrientes disponíveis no solo. Já em trabalho realizado por Nakatani *et al.* (2011), observou-se o aumento no pH e da concentração de N do solo com elevadas doses de lodo de curtume em relação às situações em que não houve aplicação, o que contribuiu para o melhor desenvolvimento das culturas. Por outro lado, após dois anos de aplicação sucessiva de resíduos

de 40 t.ha⁻¹ de lodo de curtume compostado, encontrou-se o aumento de Cr e Cd, sem, contudo alterar a concentração de Ni e Pb (GONÇALVES, 2011). Ailincăi *et al.*, (2007) encontraram tendências semelhantes para Cu, Ni e Cr nas doses de 40 e 60 t.ha⁻¹ no solo de lodo de esgoto.

Com relação às propriedades biológicas, a literatura mostra que a aplicação de altas doses de lodo de curtume no solo altera a composição da comunidade microbiana (NAKATANI, 2012), interferindo de forma significativa na respiração basal do solo (RBS), ou seja, o CO₂ liberado no solo por meio da atividade heterotrófica da biomassa microbiana (JENKINSON e POWLSON, 1976). A biomassa microbiana do solo (BMS), o componente vivo da matéria orgânica do solo (JENKINSON e LADD, 1981), junto com a respiração basal, são considerados bons parâmetros para quantificar a atividade microbiana (MOREIRA e SIQUEIRA, 2006). A determinação da BMS permite avaliar o tamanho do reservatório mais ativo da matéria orgânica, composta basicamente por fungos, bactérias, actinomicetos, protozoários e algas (TÓTOLA e CHAER, 2002).

A atividade microbiana é um indicador altamente sensível à aplicação desses resíduos sobre o solo e pode variar com o tempo de incorporação e taxa de adição (SANTOS *et al.*, 2011). Outro fator importante na avaliação da comunidade biológica do solo é o quociente metabólico (qCO_2) que é determinado por meio da relação entre a RBS e o CBM (ANDERSON e DOMSCH, 1993). Esses atributos biológicos são utilizados para estimar a qualidade do solo, pois, quando os microrganismos do solo estão sob condições de estresse, a BMS apresenta elevados valores de qCO_2 e RBS, indicando um maior consumo de energia.

Correlações positivas entre o quociente metabólico (qCO_2) e a presença de metais foi observada por Leita *et al.* (1995), Bardgett e Saggar (1994) e Shi *et al.* (2002), enquanto que Liao *et al.* (2005), observaram efeitos negativos sobre a respiração basal do solo com elevadas concentrações de metais pesados.

Segundo Moreira e Siqueira (2006), é de fundamental importância que esses atributos sejam comparados em um mesmo solo, uma vez que as propriedades químicas e físicas podem afetar a BMS. O quociente metabólico apresenta variações de acordo com o estado da microbiota do solo, a disponibilidade de nutrientes (ANDERSON, 1994) e as concentrações de elementos-traço (MOREIRA e SIQUEIRA, 2006). Portanto, é de suma importância pesquisas sobre sistemas agrícolas que promovam baixos qCO_2 , pois a BMS se mantém em equilíbrio com baixas perdas de CO₂ pela respiração, proporcionando maior incorporação do C à BMS.

2.5 Extração Sequencial dos Metais Pesados

A determinação da concentração total de metais pesados em amostras de solos não é suficiente para avaliar a possível mobilidade e, conseqüentemente, a biodisponibilidade dos metais tóxicos ao organismo vivo, por não fornecer informações úteis sobre a biodisponibilidade, capacidade para remobilização e seu comportamento no ambiente (HSU e LO, 2001). A extração sequencial é uma alternativa que permite determinar as concentrações dos elementos químicos, associados nas diferentes frações do solo, e a facilidade com que podem ser liberados para a solução do solo, tornando-a de grande importância ambiental.

O método de extração sequencial simula as mudanças nas condições ambientais como acidificação, redução e oxidação, pois as frações são extraídas das amostras com soluções de polaridade crescente, sendo as primeiras frações obtidas consideradas as mais biodisponíveis (BACON e DAVIDSON, 2008). A biodisponibilidade é dependente de outras propriedades físico-químicas do meio, além dos teores totais dos metais, tais como a decomposição da matéria orgânica, o teor das substâncias húmicas e o pH (HAROUN *et al.* 2009).

Dessa forma, a toxicidade desses contaminantes não deve ser analisada apenas pela concentração total, visto que a biodisponibilidade e os efeitos ecotoxicológicos dependem da forma química em que os metais se encontram (ALVES, 2002). Igualmente, os efeitos dos metais na morfologia e na fisiologia das plantas não dependem unicamente da concentração e do tipo do metal, mas também da forma como ocorre, das características do solo e, sobretudo das características intrínsecas das plantas envolvidas (MARQUES *et al.*, 2002).

A adição do LCC utilizado na produção de alface proporcionou 97% de germinação indicando que o composto não apresentou efeito fitotóxico (HAROUN *et al.* 2009). Por outro lado, Gonçalves (2011) ao aplicar LCC no solo, não observou diferenças nas concentrações dos metais (Cd, Ni e Pb) nas folhas de feijão-caupi, porém, encontrou aumento nos teores de Cr com uma dose de 40 Mg.ha⁻¹. Resultados análogos foram observados por Souza *et al.* (2005) que, ao avaliarem os teores dos metais (Cr, Cd, Ni e Pb) nos tecidos foliares de plantas de milho, observaram aumentos desses elementos devido a adição de lodo de curtume, tendo seus valores crescentes com o aumento das doses do resíduo.

Apesar dos benefícios ao solo proporcionado pelo LCC é importante determinar as diferentes formas em que os metais podem estar associados no lodo de curtume, estabelecendo desta forma o grau da contaminação desse resíduo, assim como, a interação entre o processo de compostagem e suas reações no solo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização da área de estudo

O experimento foi conduzido no período de 02 de Novembro a 22 de Abril de 2014 em casa de vegetação do Departamento de Ciências do Solo (DCS) do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará (UFC), no Campus do Pici, Fortaleza, Ceará (3° 44' 25" latitude S e 38° 39' 30" longitude W, altitude 18 m a.n.m.). O clima da região é considerado como tropical chuvoso com precipitação de verão-outono, do tipo Aw, pela classificação de Köppen. A média anual de precipitação é de 1.523 mm, a evapotranspiração potencial é de 1.747,2 mm, a temperatura média anual igual a 26,9 °C e a umidade relativa de 69% (SOUSA *et al.*, 2010).

3.2 Coleta do solo

O solo utilizado no experimento é classificado como argissolo vermelho amarelo, textura arenosa coletado em área de mata nativa da Fazenda Experimental Raposa, de propriedade da Universidade Federal do Ceará, localizada no município de Maracanaú-CE (3°50'66" S e 38°38'38" W). Antes da instalação do experimento foi realizada a caracterização química e física do solo. Para as análises foram coletadas 16 subamostras deformadas com uso de um trado holandês, retiradas da camada de 0-20 cm, homogeneizadas, formando 4 amostras compostas. Em seguida foram enviadas para o laboratório de solos do Departamento de Ciências do Solo do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará. As características químicas e físicas do solo são apresentadas na TABELA 1, conforme metodologia descrita em EMBRAPA (2011).

3.3 Montagem do experimento

O experimento foi dividido em duas etapas: a primeira consistiu na compostagem do lodo de curtume em sistema fechado por 110 dias e, a segunda, na incorporação do composto no solo e o cultivo do milho por 60 dias. A pilha de compostagem foi formada por lodo de curtume proveniente do beneficiamento de peles bovinas em couro, esterco bovino e bagaço de cana-de-açúcar na proporção de 1:1:3 (V:V:V) (SILVA, 2012). O lodo foi obtido em curtume

de couro localizado na cidade de Maracanaú–CE, o bagaço de cana da Unidade Agroindustrial da Ypióca, localizada no município de Paraipaba – CE e o esterco bovino de uma propriedade rural localizada na zona metropolitana de Fortaleza. O bagaço de cana e o lodo de curtume foram triturados de modo a aumentar a área de ação dos microrganismos. Os materiais (bagaço de cana-de-açúcar, esterco bovino e lodo de curtume) foram colocados em tambores fechados com capacidade de 109 litros com 8 furos laterais para facilitar a aeração e o revolvimento foi feito semanalmente de forma manual. Ao final do processo foram retiradas amostras em quatro pontos de cada pilha de compostagem e encaminhadas para análise físico-química em empresa terceirizada (Tabela 2).

Para testar o efeito do LCC foram aplicadas diferentes doses do composto no solo, divididas em seis tratamentos com quatro repetições em delineamento inteiramente casualizado. Os tratamentos foram: solo + 0,0 Mg.ha⁻¹ do LCC (T0); solo + 2,0 Mg.ha⁻¹ do LCC (T1); solo + 5,0 Mg.ha⁻¹ do LCC (T2); solo + 10,0 Mg.ha⁻¹ do LCC (T3); solo + 20,0 Mg.ha⁻¹ do LCC (T4) e solo + 40,0 Mg.ha⁻¹ do LCC (T5). O plantio foi realizado após 10 dias da mistura do LCC com o solo, através de semeadura direta, utilizando sementes de milho híbrido AG 1051, colocando-se 4 sementes em cada vaso contendo 10 kg de solo. A umidade nos vasos foi mantida próxima à capacidade de campo, utilizando-se na irrigação água da CAGECE com uma frequência diária.

3.4 Variáveis Avaliadas

3.4.1 Variáveis químicas do solo e do LCC

As análises químicas do solo após a aplicação do LCC foram determinadas segundo Embrapa (2011), antes e após o cultivo, com intuito de avaliar as possíveis alterações com a aplicação do LCC no solo. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Química de Solo do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará. Foram determinados os seguintes atributos: pH, condutividade elétrica (CE), carbono orgânico total (COT), soma de bases (SB), matéria orgânica (MO), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), nitrogênio (N), fósforo (P) e razão de adsorção de sódio (RAS).

Foram determinados os teores semitotais Mn, Fe, Zn, Cu, Cr, Pb e Ni. O processo de digestão das amostras do estudo e da amostra certificada para a extração dos metais foram realizados por meio de forno micro-ondas, marca Milestone, modelo ETHOS 1, realizada no laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, UFC - CE, segundo o

método 3051A (USEPA, 1998). Para esse procedimento, utilizou-se 0,5 g de solo com 9 mL de ácido nítrico (65 %) e 3 mL de ácido clorídrico (36 %) (água régia), em pré-aquecimento por 5 minutos, a uma potência de 1.000 W, até atingir a temperatura de 175 ± 5 °C, mantida por 10 min. Em seguida, a amostra foi resfriada por cerca 30 min, mantida no interior do aparelho. Todo o conteúdo, solução da extração mais a lavagem dos frascos, foi coletado em balão volumétrico com capacidade de 50 mL e o volume completado com água destilada.

A extração dos metais nas quatro frações do solo foi determinada de acordo com Tessier *et al.* (1979). Após a adição de 1g de solo em tubos de centrifuga de 50 mL foram obtidas as seguintes frações:

Fração Trocável (FT): foi adicionado 8 mL de $MgCl_2$ 1 mol L⁻¹, a pH = 7,0, agitado por 1 h a 200 rpm. Após o tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm durante 30 minutos e o sobrenadante, filtrado em papel de filtro quantitativo faixa azul Watman n° 42 e recolhido em balão volumétrico de 25 mL.

Fração Carbonática (FC): a partir do resíduo da fração trocável, adicionou-se 8 mL de NaOAc 1 mol L⁻¹ ajustado a pH = 5,0 com ácido acético (HOAc) em seguida foi agitado por um período de 5 h a 200 rpm. As amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm durante 30 minutos e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, sendo recolhido em balão volumétrico de 25 mL.

Fração Oxídica (FO): inicialmente, antes de adicionar a solução às amostras, os tubos de centrífuga e os frascos de armazenamento foram cobertos com papel alumínio, com a finalidade de evitar a degradação do reagente. Para a extração dos elementos ligados a essa fração, foi adicionado a partir do resíduo obtido da fração carbonática, 20ml de $NH_2OH.HCl$ a 0,04 mol.L⁻¹ em HOAc a 25% (v/v) com pH=2,0. A mistura foi aquecida a 96 °C com agitação ocasional por 6 horas. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 30 minutos e o sobrenadante filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, recolhido em balão volumétrico de 50 mL.

Fração Orgânica (FMO): A partir do resíduo da fração oxídica foram adicionados 3ml de HNO_3 a 0,02 mol.L⁻¹ e 5 ml de H_2O_2 a 30% com pH ajustado para 2 com HNO_3 e a mistura foi aquecida a 85 ° C por 2 horas com agitação ocasional, em seguida foi adicionada uma alíquota de 3ml de H_2O_2 a 30% (HNO_3 com pH=2,0) e a amostra aquecida novamente a 85 ° C por mais 3h com agitação intermitente. Posteriormente as amostras foram esfriadas até temperatura ambiente e adicionado 5 ml de NH_4OAc (3,2 mol.L⁻¹) em HNO_3 a 20% (v/v), diluída a 20 ml e agitada por 30 minutos. Logo após, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por mais 30 minutos e, o sobrenadante filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul,

recolhido em balão volumétrico de 50 mL.

As leituras dos teores pseudototais assim como do fracionamento dos elementos foram feitas por espectrometria de plasma de emissão atômica (ICP) e por espectrometria de absorção atômica EAA no Laboratório de Espectrometria e no Laboratório de Elementos Traço, ambos do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, UFV – MG.

3.4.2 Atributos microbiológicos do solo

3.4.2.1 Determinação do carbono da biomassa microbiana do solo

O carbono da biomassa microbiana do solo estudado foi determinado pelo método da fumigação-extração apresentado por Vance *et al.* (1987) com adaptações propostas por Silva, Azevedo e De-Polli (2007). A relação solo: extrator foi de 1:2,5 conforme Tate *et al.* (1998), sendo o fator de correção $K_c = 0,33$ conforme Sparling e West (1992). A fumigação foi feita com adição de clorofórmio diretamente nas amostras, mantendo-as em local escuro por um período de 24 horas como descrito por Brookes *et al.* (1982) e Witt *et al.* (2000). A extração e quantificação do carbono microbiano do solo procedeu-se conforme o método descrito por Walkley e Black (1934), adaptado por Tedesco *et al.* (1995).

3.4.2.2 Respiração basal do solo

A respiração basal do solo (RBS) foi determinada pelo método descrito por Alef (1995), por meio da quantificação do dióxido de carbono (CO_2) no processo de respiração microbiana. As amostras de solo foram mantidas pré-incubadas por oito dias após terem suas umidades corrigidas para 60% da capacidade de campo. Posteriormente, a respiração basal do solo foi monitorada por um período de dez dias.

3.4.2.2 Quociente metabólico do solo

O quociente metabólico do solo (qCO_2) foi determinado pela razão entre respiração basal do solo (RBS) e a quantidade de carbono da biomassa microbiana (CBMS), estimando assim, a eficiência metabólica microbiana no solo, em função dos diferentes tratamentos aplicados.

3.4.3 Análises da planta

Os dados biométricos da cultura do milho como altura e massa seca da parte aérea e da raiz foram obtidos após 60 dias da emergência das plantas. Para tanto, as plantas foram cortadas ao nível do solo e, em seguida, lavadas em água corrente e enxaguadas com água destilada com o objetivo de evitar o desenvolvimento de agentes saprofíticos. Posteriormente, essas amostras foram colocadas em sacos de papel e submetidas à secagem em estufa de circulação forçada com temperatura controlada (65 - 70 °C) até massa constante e, por último, pesadas para obtenção da massa seca.

3.5 Análises Estatísticas

Para o processamento do banco de dados foram utilizados os softwares Microsoft Office Access® (2007) e o Microsoft Office Excel® (2010). Em seguida os dados foram submetidos à análise de regressão por meio do programa estatístico SISVAR versão 5.3 a ($P < 0,05$). Posteriormente, submetidos à análise multivariada por meio do programa estatístico STATISTICA 7 a ($P < 0,05$) utilizando-se a técnica de análise fatorial por componentes principais e de correlação entre os atributos considerando até 5% de probabilidade. Na análise fatorial, foram considerados para avaliação, os fatores com autovalores superiores a 1,0 e para correlação entre os atributos com valores $\geq 0,41$ como cargas significativas (KAISER, 1960) *apud* (MARDIA 1979).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização química e física do solo utilizado no estudo é apresentada na Tabela 1. De acordo com a análise química do solo do presente estudo, pôde se observar que o solo apresenta baixa concentração dos elementos essenciais para as plantas, sendo classificado como argissolo vermelho amarelo (SUDENE-DRN, 1973).

Tabela 1. Caracterização química e física do solo da área experimental da Fazenda Raposa na profundidade de 0-20 cm.

Características químicas		Características físicas (g kg ⁻¹)	
pH	4,70	Areia	461,00
CE (dS m ⁻¹)	0,24	Areia Fina	318,00
Ca ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,90	Silte	143,00
Mg ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,90	Argila	78,00
Na ⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,07	Argila natural	24,00
K ⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,19	Composição textural	
H + Al (cmolc dm ⁻³)	3,30	Franco arenoso	
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	1,40		
S (cmolc dm ⁻³)	2,10		
T (cmolc dm ⁻³)	5,40		
V(%)	39,00		
M(%)	40,00		
PST	1,00		
C (g kg ⁻¹)	2,88		
N (g kg ⁻¹)	0,27		
MO (g kg ⁻¹)	4,97		
C/N	11,00		
P (g kg ⁻¹)	4,00		

Análises química e física realizadas pelo laboratório de análises de solo, água e plantas, do Departamento de Ciências do Solo do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, CE.

Os resultados da caracterização química do lodo de curtume compostado aplicado no presente estudo são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Caracterização química do lodo de curtume compostado (LCC) por um período de 110 dias.

Parâmetros	Limite de quantificação	Resultados LC (mg/kg)	Resultados LCC (mg/kg)
Cálcio	0,1	1.203,5	1.305,5
COT	0,1	7.039,5	7.255,6
Chumbo	1,0	< 1	< 1
Cobre	1,0	3,0	2,0
Cromo	1,0	9,0	5,0
Ferro Solúvel	1,0	11,0	9,0
Fósforo	0,1	< 1	< 0,1
Magnésio	0,1	2.019,5	1.285,0
Manganês	1,0	4,0	3,0
Níquel	1,0	2,0	2,0
Nitrogênio	0,1	274,1	170,6
pH	0,1	7,2	6,8
Potássio	1,0	17,0	24,0
Zinco	1,0	29,0	31,0

COT – Carbono orgânico total, LC – Lodo de curtume e LCC – Lodo de curtume compostado. Para a realização das análises foram seguidas as diretrizes gerais do “Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater”, 20th Edition.

O lodo apresentou baixa concentração de Cr, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb e Mn (CONAMA, 2009), alto teor de N, P, Ca, Fe, Mg, K, e pH próximo à neutralidade, estando em ótima faixa para a atividade dos microrganismos, assim como para manter os metais na forma estável no solo (JAMALI *et al.*, 2009), promovendo um bom desenvolvimento da cultura do milho. As concentrações máximas permitidas dos metais presentes nos resíduos para uso na agricultura, bem como os valores de prevenção, são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Valores orientadores para solos de acordo com a resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 2009, publicado no DUO nº 249 de 30/12/2009 e alterada pela Resolução CONAMA nº 460/2013.

Parâmetros (mg/kg)	Referência de qualidade	Prevenção	Investigação Agrícola APM _{Max} (1*)
Chumbo	E	72	180
Cobre	E	60	200
Cromo	E	75	150
Ferro Solúvel	-	-	-
Manganês	-	-	-
Níquel	E	30	70
Zinco	E	300	450

(1*): Para comparação com valores orientadores, utilizar as recomendações dos métodos 3050b (exceto para o elemento mercúrio) ou 3051 da WSEPA-SW-846 ou outro procedimento equivalente, para digestão ácida de amostras de solos na determinação das substâncias inorgânicas por técnicas espectrométricas. E: A ser definido pelo estado.

Os elementos estudados na amostra de referência (NIST SRM 2709 San Joaquin soil) demonstram que estão dentro da faixa aceitável de recuperação para esses metais, exceto para o elemento Ni, que apresentou valor abaixo da faixa de recuperação (Tabela 4).

Tabela 4. Faixa de concentração e teor médio de metais pesados certificados (NIST SRM 2709 San Joaquin soil) pela US Department of Commerce utilizados nas análises pelo método USEPA (3051 A).

Elementos	FVVC (NIST)	VCM (NIST)	TTM	VRM
	mg.kg ⁻¹			%
Mn	380 – 450	415,0	419,7	101,1
Cr	46 – 67	56,5	49,7	70,3
Fe	22.000 – 26.000	24.000,0	21470,7	89,5
Ni	59 – 71	65,0	50,4	77,6
Pb	8,1 – 10	9,05	11,6	128,6
Zn	69 – 87	78,0	78,7	100,9
Cu	24 – 28	26,0	24,1	92,8

FVVC - faixa de variação dos valores certificados; VCM - valor certificado médio; TTM - teores totais médios; VRM - valor recuperado médio (% VRM = (Teores totais médio/valor certificado médio) x 100).

Nenhum dos metais estudados no resíduo apresentou níveis de toxidez, estando todos dentro da faixa permitida para o uso desse resíduo na agricultura (CONAMA, 2009), o que torna o lodo de curtume compostado uma alternativa para melhorar a fertilidade, a biota e a estrutura física do solo. No entanto, deve-se tomar as devidas observações com sucessivas aplicações do resíduo no solo, pois com o tempo tende a aumentar os níveis de metais em áreas com adição de LCC.

4.1 Atributos químicos do solo

O LCC adicionado no solo apresentou baixa contribuição na concentração da CTC, SB e pH do solo, no entanto, contribuiu para o aumento do COT e da MOS (Figura 1). O pequeno acréscimo na CTC do solo pode estar relacionado ao pouco tempo de aplicação do resíduo, bem como às características do solo no presente estudo, uma vez que o solo apresenta baixo teor de argila.

Tabela 5: Atributos químicos do solo após 60 dias da aplicação de lodo de curtume

Tratamentos	decomposto (LCC)									
	CTC	COT	MOS	N	P	K	SB	pH	CE	RAS
	cmol _c /kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	cmol _c /kg	cmol _c /kg		dS.m ⁻¹	
0 Mg/ha ⁻¹	2,8a	7,2e	12,4d	0,8c	3,7f	0,07a	2,7de	5,7b	0,5d	0,59c
2 Mg/ha ⁻¹	2,9a	9,0cd	15,6c	1,3b	5,0ef	0,07a	3,1bcd	6,0bc	0,6cd	0,67bc
5 Mg/ha ⁻¹	3,0a	8,9d	15,4c	1,4b	5,6e	0,06a	2,9cd	6,2ab	0,7c	0,70ab
10 Mg/ha ⁻¹	3,0a	10,2bc	17,6b	1,5b	7,7d	0,07a	3,2bc	6,2ab	0,6cd	0,74ab
20 Mg/ha ⁻¹	3,1a	10,3b	17,8b	1,6b	10,6c	0,07a	3,5ab	6,3ab	0,7c	0,76ab
40 Mg/ha ⁻¹	3,2a	12,4a	21,4a	2,4a	15,9b	0,08a	3,9a	6,5a	0,8b	0,79a

Médias de quatro repetições seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

O pH do solo variou entre 5,7 a 6,5, (Tabela 5), essa diferença de pH com a maior dose do resíduo (40 Mg.ha⁻¹) é possivelmente em função da mineralização do carbono e subsequente produção de íons OH⁻, aumentando os cátions K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ (MCKHABELA e WARMAN, 2005). A variação no pH mostra que o resíduo apresenta potencial para reduzir a atividade do H⁺ no solo pelos elevados teores de carbonatos e de hidróxidos presentes em sua constituição (TEIXEIRA *et al.*, 2006), o que pode ter contribuído para o acréscimo da soma de bases, estando relacionada à dissolução dos hidróxidos e carbonatos adicionados no processo de transformação da pele em couro (MARTINES *et al.*, 2010 e SANTOS *et al.*, 2011), além de diminuir a mobilidade e disponibilidade dos metais (JAMALI *et al.*, 2009), contribuiu para o aumento da CTC (SOUZA *et al.*, 2007).

Por outro lado, a incorporação do LCC no solo contribuiu significativamente para o acréscimo da MOS e do COT, conforme o aumento das doses de LCC ao solo (Figura 1A). Resultados similares foram observados por Santos *et al.* (2010) e Teixeira *et al.* (2006), esses autores atribuíram o aumento desses atributos à atividade microbiana na decomposição do resíduo, uma vez que o LCC apresenta na sua composição compostos orgânicos que estimula a atividade dos microrganismos e consequente aumento desses atributos no solo.

A maior concentração de N foi observada com a máxima aplicação do resíduo no solo (40 Mg ha⁻¹). Podendo ser atribuída ao acréscimo do pH no solo, ao favorecer o bom desenvolvimento dos microrganismos como bactérias e fungos (ZORPAS; ARAPOGLOU e PANAGIOTIS, 2003), os quais contribuem de forma significativa na decomposição da matéria orgânica e favoreceram o acréscimo da concentração de N presente no solo (Figura 1B). Segundo Alcântara *et al.* (2007), a mineralização do N no solo é facilitada quando os resíduos aplicados apresentam baixa relação C/N e, conseqüentemente, tornam-se eficientes para o bom desempenho da atividade da biomassa microbiana, liberando o N presente no resíduo para o solo.

A adição de LCC também proporcionou aumento na concentração do P no solo (Figura 1B), o que pode estar relacionado com a mineralização da matéria orgânica presente no resíduo por meio da ação dos microrganismos do solo, ou por meio do efeito acumulativo desse elemento em função das doses de LCC aplicados no solo. De acordo com Novais *et al.* (2007), uma das formas para alterar a concentração de P na solução do solo é adicionando fontes orgânicas ao solo. Em contrapartida, esses resultados estão abaixo das concentrações para o bom desenvolvimento das culturas, pois, como já reportado por muitos autores, o lodo de curtume apresenta baixas concentrações desse elemento em sua composição, sendo necessária a suplementação de outras fontes de P no solo (FERREIRA *et al.*, 2003; KONRAD; CASTILHOS, 2002).

Já para o K (Tabela 5), a não contribuição do resíduo para o aumento desse elemento no solo seja, possivelmente, devido a ele encontrar-se em baixas concentrações no lodo de curtume (HAROUN, IDRIS e OMAR, 2009), bem como possa ter sido incorporado na biomassa microbiano do solo, por esse elemento restringir-se à fração orgânica viva, não integrando a fração orgânica abiótica e compostos orgânicos estáveis do solo (ERNANI *et al.*, 2007), com isso, não contribuindo para a concentração do K solúvel do solo.

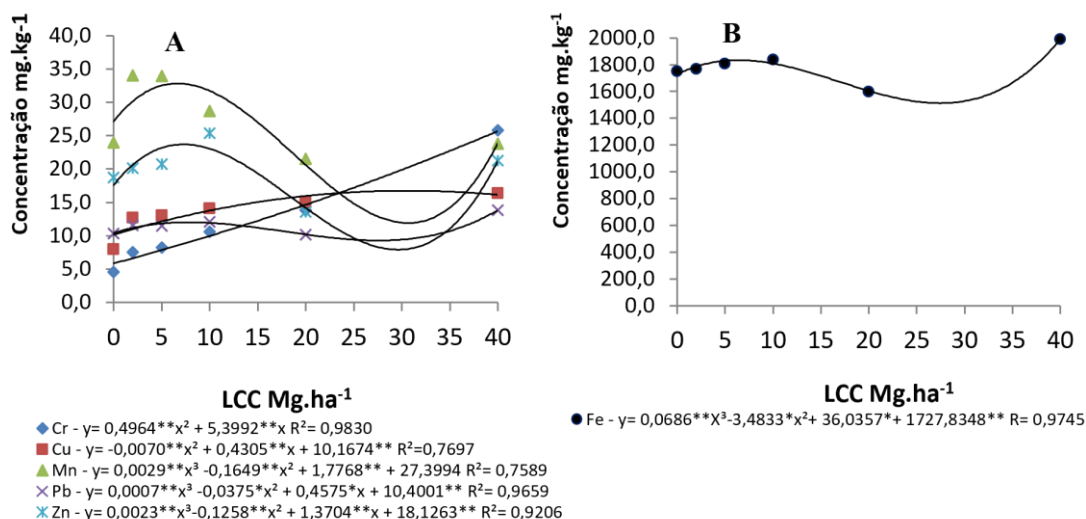
A aplicação e o processamento do LCC não favoreceram o acúmulo de sais, segundo os resultados observados de RAS e CE (Tabela 5), possibilitando seu uso para práticas agrícolas; em contraste com Aquino Neto e Camargo (2000), que observaram elevação da CE, após aplicação de doses crescentes de LCC. Assim, vale ressaltar a importância do monitoramento periódico para evitar que a adição sucessiva de lodo de curtume contribua com o aumento desses atributos (FERREIRA *et al.*, 2003; TEIXEIRA *et al.*, 2006).

De forma geral, as mudanças nas concentrações dos atributos químicos apresentadas na (Tabela 5), após a adição do LCC, não foram significativamente positivas para que ocorresse incremento na fertilidade do solo. Contudo, esses baixos valores podem estar atribuídos às baixas concentrações desses atributos no resíduo, o tempo de aplicação do resíduo no solo e o baixo teor de argila, com isso, ocasionando a lixiviação dos cátions do solo. Por outro lado, para Gonçalves (2011), a não contribuição do resíduo para a fertilidade do solo, após 60 dias da aplicação do LCC, indica que estes elementos possam ter sido absorvidos parcialmente pelas plantas.

4.2 Teores semitotais dos metais no solo após a aplicação do LCC

Os resultados mostraram que a aplicação do LCC promoveu mudanças na concentração dos metais pesados no solo ($P < 0,05$) após 60 dias de aplicação (Figura 1).

Figura 1: Concentrações dos teores semitotais dos metais após 60 dias da aplicação de lodo de curtume compostado (LCC).



Cr- cromo, Cu- cobre, Mn- manganês, Pb - chumbo, Zn- zinco e Fe- ferro. Médias de quatro repetições seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Pode-se observar na Figura 1A que houve diferenças significativas para o Cu e o Cr, à medida que aumentou a concentração do resíduo no solo, com uma variação de 8,0 a 16,3 mg.kg⁻¹ para o Cu e 4,6 mg.kg⁻¹ a 25,9 mg.kg⁻¹ para o Cr, com a aplicação de 40 Mg.ha⁻¹ de LCC. O aumento desses elementos é atribuído à adição de produtos químicos, adicionados na etapa de curtimento do couro (MARTINES *et al.*, 2010), que durante a decomposição do resíduo são liberados para o solo. Entretanto, a MO presente no resíduo pode colaborar na imobilização desses metais, em razão da constituição de complexos estáveis formados com os grupos OH ou COOH sobre a superfície dos polímeros orgânicos (MADRID; LÓPEZ; CABRERA, 2007) e através da formação de complexos organometálicos insolúveis, com isso reduzindo a mobilidade e a sua fitotoxicidade no solo (UDOM *et al.* 2004).

Outros fatores importantes na mobilidade e distribuição do Cr no solo são o pH e a concentração de carbonato de cálcio (KÖLELI, 2004). No entanto, em solos onde há presença de óxido de manganês pode ocorrer a oxidação do Cr com pH acima da neutralidade (PANTSAR-KALLIO; REINIKAINEN; OKSANEN, 2001) e elevar sua mobilidade no solo, e, consequentemente, sua disponibilidade para as culturas (DHAL *et al.*, 2013).

Em relação ao Mn, Zn e Pb (Figura 1A) e ao Fe (Figura 1B), o LCC favoreceu o

acréscimo da concentração desses elementos com as menores doses (2 e 5 Mg/ha) e decréscimo com a concentração de 20 Mg ha⁻¹ do resíduo. O aumento na concentração dos metais Mn, Zn, Pb e Fe e a consequente redução estão relacionados com a decomposição da MO presente no resíduo que aumenta a disponibilidade desses elementos no solo, liberando-os para a solução do solo, e consequentemente causando a lixiviação (McCAULEY *et al.*, de 2009).

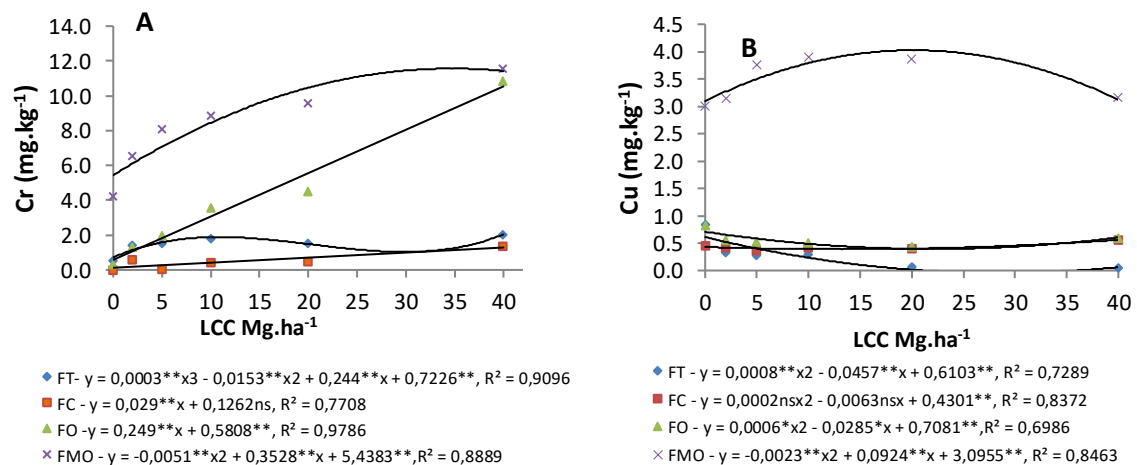
Por outro lado, ao adicionar 40 Mg.ha⁻¹ pode-se observar aumento na concentração de Mn, Zn, Pb (Figura 1A) e Fe (Figura 1B), provavelmente em decorrência da alta aplicação do resíduo, pois a maioria dos metais encontram-se ligados à matéria orgânica (MO ativa, MO passiva ou húmus), porém na forma indisponível para as plantas (JONES e JACOBSEN, 2009), devido à complexação dos metais na matéria orgânica, com isso, permanecendo ligados às frações orgânicas, reduzindo a disponibilidade dos metais para a solução do solo (UDOM *et al.*, 2004).

4.3 Extração sequencial dos metais nas quatro frações do solo

Concentração de cromo e cobre

Pôde-se observar que o Cr e o Cu concentram-se em sua maior parte na fração ligada à matéria orgânica do solo (Figura 2A e Figura 2B), e que, à medida que aumentaram as concentrações do lodo compostado no solo, aumentou de forma linear a concentração de Cr na fração ligada ao óxido (Figura 2A).

Figura 2: Fracionamento de cromo e cobre no solo.



FT- Fração Trocável, FC- Fração Carbonática, FO- Fração Oxídica, FMO- Fração ligada à Matéria Orgânica, LCC – Lodo de Curtume Compostado (Mg/ha).

A maior concentração de Cr ligado à fração orgânica ocorre devido a esse elemento ser complexado por ácidos orgânicos, permanecendo, desse modo, na forma estável e indisponível para a solução do solo, na faixa de pH entre 4,0 – 8,0 (FENDORF, 1995). De acordo com Barlett e James (1988), o Cr trivalente presente em resíduo orgânico somente é solúvel em pH abaixo de 5,0; acima desse valor o elemento permanece na forma insolúvel de $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (AQUINO NETO e CAMARGO, 2000). O aumento no pH promove a desprotonação dos grupos ácidos AlOH , FeOH , SiOH e COOH , tornando a superfície negativa e retendo os cátions metálicos (BERTONCINI, 2002), o que possivelmente possa ter favorecido para a maior concentração desse elemento nas frações oxidada e orgânica, pois o pH do solo e a concentração de matéria orgânica e de carbonato de cálcio são os fatores que controlam a distribuição de Cr no solo (KÖLELI, 2004).

A concentração de Cr ligado ao material orgânico é condizente com os resultados de estudos realizados anteriormente por Aceves *et al.* (2009), os quais relatam que esse processo ocorre devido ao Cr formar complexos organometálicos, em razão do maior número de cargas negativas presentes na matéria orgânica do solo, formando fortes ligações com os metais. Resultados semelhantes foram encontrados por Aceves; Hernández e Vázquez (2007), que, ao aplicarem Cr via lodo de curtume, concluíram que a concentração desse elemento aumentou na fração mais resistente.

Quanto ao Cu, a razão da maior concentração desse elemento encontrar-se ligado à fração orgânica do solo (Figura 2B) está relacionado à capacidade dessa fração em reter metais por meio de suas cargas negativas, bem como à formação de complexos estáveis (FUENTES *et al.*, 2004), visto que apresenta alta correlação com as substâncias húmicas, fazendo com que esse metal seja liberado lentamente ao longo do tempo, de acordo com a decomposição da matéria orgânica (AMIR *et al.*, 2005).

No entanto, o efeito da matéria orgânica na solubilização de metais pesados depende, em grande parte, do grau de humificação e do efeito em relação ao pH do solo, uma vez que a matéria orgânica influencia diretamente as mudanças do pH do solo (WALKER *et al.*, 2003).

O pH baixo aumenta a disponibilidade de metais como o Cu (BOSE e BHATTACHARYA 2008), devido à alta afinidade desse elemento com os grupos funcionais OH ou COO^- de substâncias húmicas (EVANGELOU *et al.* 2002), pois a disponibilidade dos metais é dependente das características físico-químicas do solo, tais como pH, CO, MO e CTC (GUPTA e SINHA 2007). Já nas frações trocáveis e na fração carbonática não houve incremento do Cr de forma significativa, e, de modo geral, isso é bom para o uso desse resíduo na agricultura, pois, segundo Xian (1989), o Cr ligado à fração trocável e frações carbonáticas é

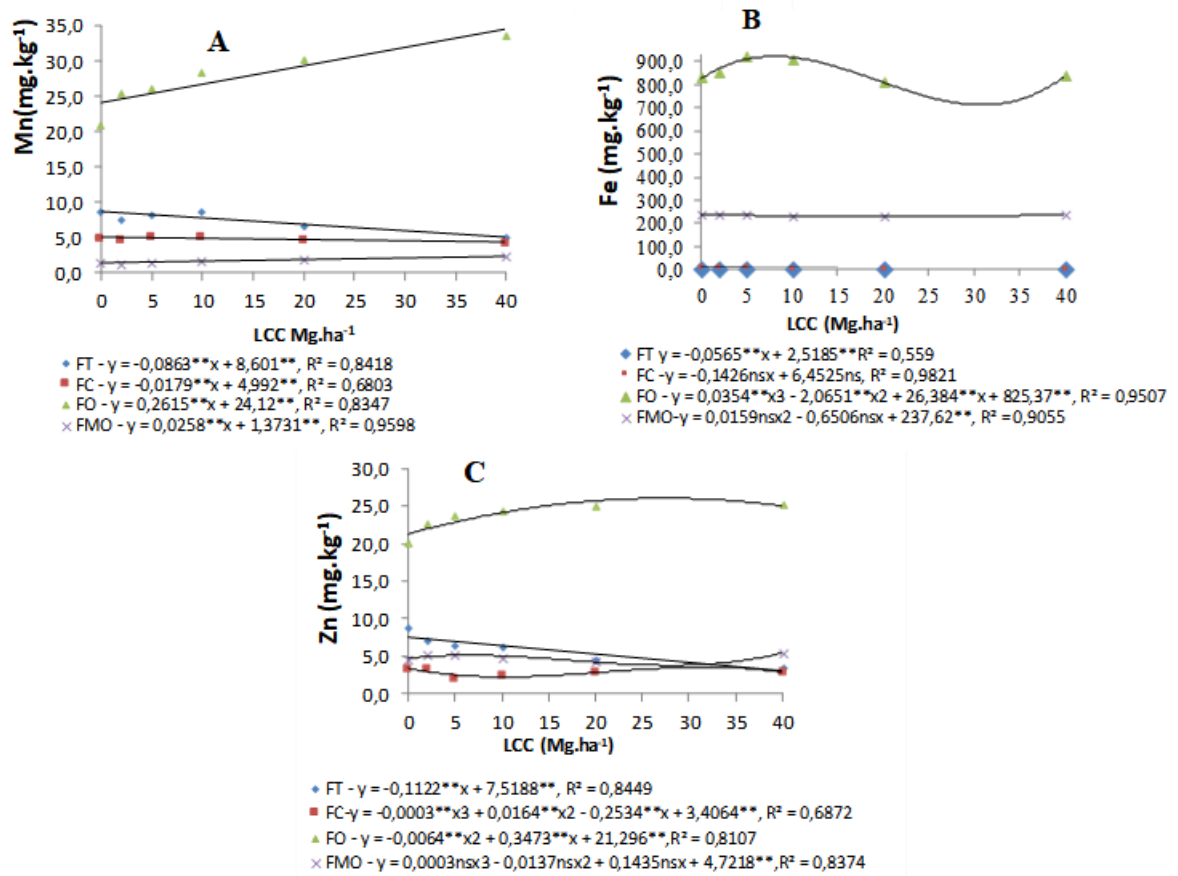
facilmente influenciado a mudanças do pH, o que resulta na sua forma solúvel, tornando-se disponível para a solução do solo.

A baixa contribuição do resíduo no incremento de Cu nas frações trocáveis, carbonáticas e oxídicas, é devido a uma maior competição por sítio de adsorção dos metais em complexos orgânicos, pois, durante a compostagem, o Cu pode ser fortemente adsorvido pela MO (HSU e LO, 2001). Entretanto, a MO pode formar complexos solúveis com o Cu e, dependendo da sua qualidade, esses complexos contribuem mais para as frações móveis do que para a fração orgânica (ARENAS-LAGO *et al.*, 2014).

Concentração de manganês, ferro e zinco no solo

De acordo com a extração de Mn, Fe e Zn nas quatro frações do solo, após a adição de LCC, verificou-se maior concentração desses metais ligados à fração oxídica, com uma variação de 25,5 a 33,6 mg.kg⁻¹ para o Mn (Figura 4A), 830,9 a 840,1 mg.kg⁻¹ para Fe (Figura 3B) e 20,0 a 25,1 mg.kg⁻¹ para Zn (Figura 3C), o que mostra uma alta afinidade desses elementos no solo por frações ligadas a óxidos, sendo menos suscetíveis a mudanças de pH, e, conseqüentemente, considerados indisponíveis, reduzindo sua absorção pelas plantas (AMIR *et al.*, 2005) e sua toxicidade no meio ambiente.

Figura 3: Fracionamento de manganês, ferro e zinco no solo.



FT- Fração Trocável, FC- Fração Carbonática, FO- Fração Oxídica, FMO- Fração ligada à matéria Orgânica, LCC – Lodo de Curtume Compostado (Mg/ha).

A maior concentração dos metais Mn, Fe e Zn na fração oxídica não apresentou níveis de toxicidade no solo, pois o Mn encontra-se presente em vários grupos de minerais no solo, tais como silicatos, óxidos, sulfatos, bem como ligado a carbonatos, variando numa faixa de 300 a 8.000 mg.kg⁻¹ (KABATA - PENDIAS e PENDIAS, 2001).

A redução na concentração do Mn na fração trocável e na fração orgânica está relacionada à baixa estabilidade dos complexos de Mn nessas frações (KABATA, 2010). Resultado semelhante foi observado por Burt *et al.* (2003), ao estudarem os teores de Mn em solos com e sem atividade antrópica, onde não constataram acréscimo na concentração deste elemento em função da atividade humana. Esses autores citam ainda que o mesmo comportamento aplica-se ao Fe pela alta semelhança entre esses elementos.

Quanto ao Zn, Van Erp e Van Lune (1991) citam que o Zn não apresenta forte relação com a matéria orgânica. No entanto, o Zn apresenta alta afinidade em formar ligações com elementos metálicos, como Fe e Mn, pois, Alvarez *et al.* (2002), assim como Su e Wong (2003), citam que, ao avaliarem Zn na aplicação de águas residuais de estação de tratamento, após a adição de LCC no solo, encontraram maior concentração de elementos metálicos na fração ligada a óxidos, com alta proporção de metais extraídos na fração de óxido de Fe-Mn. Contudo, as concentrações de Zn nos solos não contaminados variam de 20 a 110 mg.kg⁻¹, com uma média de 90 mg.kg⁻¹ (KABATA - PENDIAS e PENDIAS, 2001), o que mostra o resíduo como não contaminante de Zn devido à baixa concentração desse metal em sua composição (31 mg.kg⁻¹) (Tabela 2).

Já para a fração trocável, carbonática e fração orgânica não ocorreram significativas mudanças nas concentrações dos metais Mn, Fe e Zn, mesmo com a maior concentração do resíduo no solo. Corroborando com os resultados encontrados, Gupta e Sinha (2006), ao avaliarem o fracionamento de metais com aplicações de diferentes concentrações de lodo de curtume na produção de *Sesamum indicum (L.)*, observaram redução nos teores de Fe com o aumento da proporção de lodo no solo, comprovando a importância da aplicação de composto maduro sobre a concentração total de metais no solo (AMIR *et al.*, 2005).

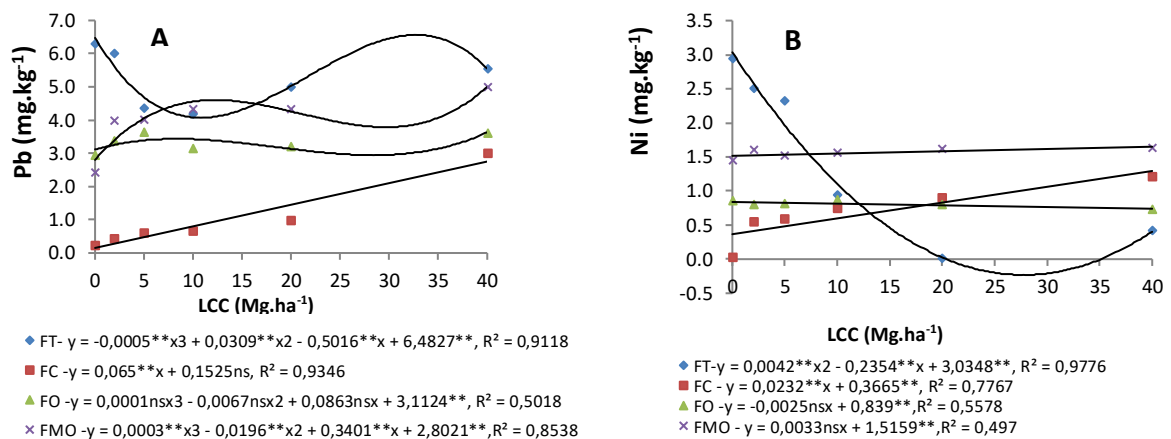
Embora o LCC tenha proporcionado aumento na concentração dos metais Mn, Fe e Zn na fração ligada a óxidos, não há grande preocupação com os mesmos para o ambiente, uma vez que essa fração é pouco afetada por mudanças de pH, tornando-os menos solúveis. O Fe por ser um elemento essencial para as plantas, mesmo em alta concentração no solo não traz risco ao ambiente, sendo aceito altas concentrações desse elemento no solo (MARQUES e

MELO, 2002).

Concentração de chumbo e níquel no solo

A adição do lodo de curtume compostado no solo promoveu aumento significativo na concentração do Pb e do Ni na fração ligada ao carbonato, fração essa influenciada pela ação do pH do solo, sem alterar de forma significativa as concentrações nas demais frações (Figura 4A), exceto para o Ni que, à medida que foi aumentando a concentração do LCC no solo, houve uma diminuição da concentração do mesmo na fração trocável (Figura 4B), chegando a zero com a aplicação de 20 Mg ha⁻¹ do resíduo no solo.

Figura 4: Fracionamento de chumbo níquel nas quatro frações do solo.



FT- Fração Trocável, FC- Fração Carbonática, FO- Fração Oxídica, FMO- Fração ligada à Matéria Orgânica, LCC – Lodo de Curtume Compostado.

A redução da concentração de Ni na fração trocável deve ter ocorrido, provavelmente, em função da ação do resíduo em alterar o pH e a concentração da matéria orgânica do solo (CERQUEIRA *et al.*, 2011), o que aumenta a competição entre os elementos por sítio de absorção, contribuindo assim para maior concentração de Ni na fração ligada ao carbonato por meio da formação de complexos com as frações orgânicas, e assim migrando por todo o perfil do solo (SCHNITZER E KHAN, 1978).

Contudo, o aumento da concentração de Ni e Pb na fração ligada ao carbonato causa uma grande preocupação, pois a presença desses metais tanto na fração trocável como na fração ligada ao carbonato é fortemente influenciada pelas mudanças de pH, uma vez que, em condições ácidas, favorecem a mobilidade e a disponibilidade dos mesmos no solo (CERQUEIRA *et al.*, 2011; VEGA *et al.*, 2005), causando toxicidade às plantas e aos animais.

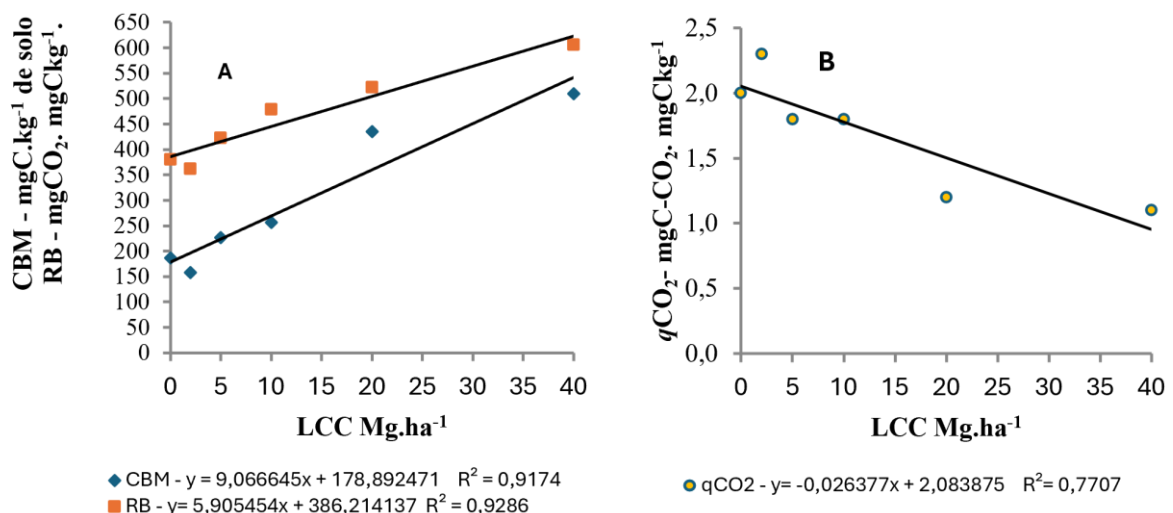
A baixa contribuição do LCC na concentração de Ni e Pb nas frações oxidada e orgânica, provavelmente, deve-se a esses elementos não serem fortemente retidos nessas frações (KASHEM *et al.* 2007).

Todavia, a elevada concentração de Pb ligado às frações trocáveis, oxídicas e orgânicas em relação à carbonática, bem como a não alteração pela presença do resíduo indica que o solo possivelmente apresentava essas concentrações de Pb, uma vez que o LCC apresentou baixas concentrações desse elemento em sua composição (Tabela 2). O que pode estar relacionado com as intrínsecas interações do Pb e os coloides do solo, por serem predominantemente específicas e menos dependentes das cargas superficiais do solo. Dessa forma, ocorrendo à troca de metais com ligantes presentes na superfície dos coloides, formando ligações covalentes, sendo a causa pela qual alguns solos adsorvem metais acima da sua capacidade de troca de cátions (PIERANGELI *et al.*, 2001).

4.4 Atributos biológicos do solo

Nota-se que a adição do resíduo no solo, contribuiu de forma positiva para o acréscimo da biota do solo (Figura 5).

Figura 5: Indicadores biológicos do solo após 60 dias da aplicação de lodo de curtume compostado (LCC) com as seguintes concentrações do resíduo 0, 2, 5, 10, 20 e 40 Mg.ha⁻¹.



CBM - Carbono da biomassa microbiana do solo, RB – Respiração biológica do solo e qCO_2 – Quociente metabólico do solo.

A incorporação do LCC ao solo proporcionou aumento significativo tanto para o CBM como também para a RBS. Esses resultados mostram que a aplicação do lodo de curtume estimula o crescimento da biomassa microbiana (Figura 5A), devido ao aporte de C prontamente disponível, refletindo diretamente em melhorias das condições nutricionais dos

microrganismos do solo e conseqüentemente no crescimento microbiano, assim como o aporte de fontes de nutrientes de fácil decomposição presentes no resíduo compostado. Estudos realizados por Chu *et al.* (2007) e He *et al.* (2007) relatam que a atividade dos microrganismos pode ser modificada pelo nível de fertilidade do solo.

Resultados análogos foram observados por Trannin *et al.* (2007), Santos *et al.* (2011) e Colodro *et al.* (2007), que encontraram aumentos significativos na biomassa microbiana após a aplicação de doses crescentes de resíduos industriais e associaram o aumento do CBM à mineralização da matéria orgânica e à persistência do resíduo no solo.

Por outro lado, com a dose de 2 Mg.ha⁻¹ ocorreu um decréscimo tanto do CBM como da RBS em relação ao controle (sem adição de LCC) (Figura 5A), provavelmente devido à presença de metais e o baixo teor de matéria orgânica, e, à medida que houve aumento na concentração da MO, pode ter ocorrido uma maior complexão dos metais, ficando na forma indisponível para a solução do solo.

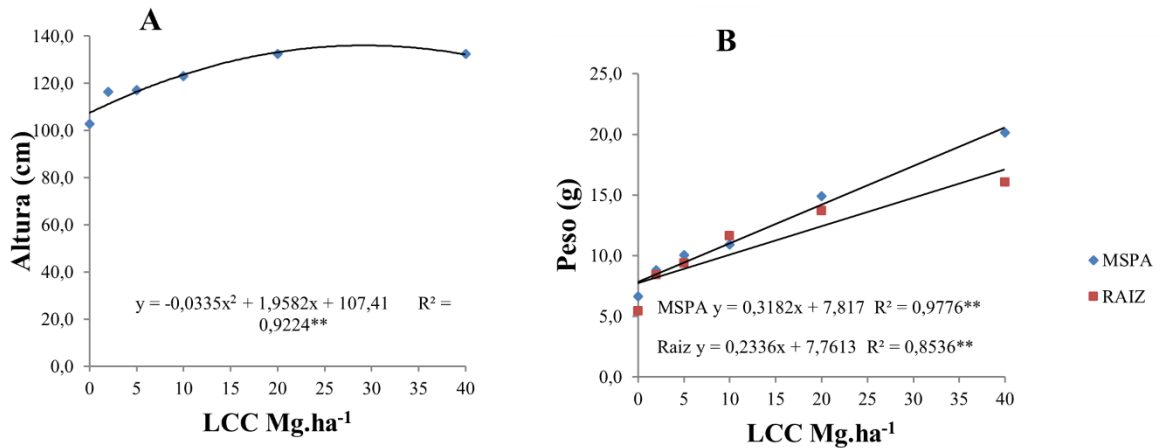
Assim, pode ter ocorrido uma possível adaptação da biomassa microbiana à presença dos elementos químicos presentes no composto aplicado ao solo. Resultados semelhantes em relação a adaptações da biota do solo foram observados por Sullivan *et al.* (2006), assim como também por Souza *et al.* (2009) que, ao aplicarem lodo de esgoto por um período sucessivo de dois anos, observaram uma adaptação na microbiota do solo com aplicação do resíduo, relatando que a aplicação do lodo de esgoto por igual período não promoveu aumentos significativos no conteúdo de metais pesados no solo.

Já para o quociente metabólico (Figura 5B), houve um decréscimo com a adição crescente do resíduo no solo, logo, os resultados obtidos no qCO_2 indicam que a adição de LCC após os 60 dias não ocasionou efeito adverso na comunidade microbiana, bem como manteve sua eficiência na ciclagem da fração orgânica presente no lodo de curtume compostado. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Trannin *et al.* (2007), que, após aplicação de bio sólido industrial em cultivo de milho, encontraram valores baixos para qCO_2 após a adição do resíduo, indicando que o LCC no solo não apresentou ser tóxico para esses atributos, pois, quanto menor o qCO_2 , menor é a perturbação sobre os microrganismos do solo.

4.5 Análise biométrica da planta de milho

As diferentes concentrações do LCC no solo contribuíram de forma significativa no desenvolvimento da cultura do milho, tanto na altura como na massa seca da parte aérea e da raiz (Figura 6A e 6B).

Figura 6: Desenvolvimento da cultura do milho após 60 dias de aplicação de lodo de curtume compostado (LCC).



A adição do LCC no solo (Figura 6A) mostrou melhor desempenho da altura da planta até uma concentração de 20 Mg.ha⁻¹ (132,4 cm), enquanto que com a aplicação de 40 Mg.ha⁻¹ (132,3 cm) não houve aumento significativo no crescimento em relação a dose anterior.

Para as variáveis, massa seca da parte aérea e raiz (Figura 6B), o resíduo proporcionou aumento significativo e isso se deve ao melhor desenvolvimento da cultura, em função das melhores condições do solo, tanto nas características químicas como biológicas, proporcionadas pelo acréscimo da matéria orgânica (Tabela 5) que, durante a sua ciclagem, promove aumento dos nutrientes (Tabela 5), bem como a atividade dos microrganismos (Figura 5) que a degradam, disponibilizando os elementos benéficos para o desenvolvimento das culturas (TEJADA e GONZALEZ, 2007; LARCHEVEQUE *et al.*, 2008).

O desenvolvimento de forma positiva da cultura do milho pode ser atribuído à maior estabilização do N no composto ao promover uma lenta disponibilidade desse elemento evitando sua perda e aumentando sua eficiência na absorção pela cultura (BAR-TAL *et al.*, 2004). A maior disponibilidade de nutrientes no solo, proporcionada pela adição do resíduo compostado, é refletida diretamente na maior produção de matéria seca (MARQUES *et al.*, 2002).

Mesmo com o aumento dos metais pesados em função das crescentes doses de lodo de curtume compostado, nenhum dos metais estudados mostraram-se tóxicos para as plantas (Figura 1A e 1B), uma vez que se encontram dentro dos limites permitidos para uso na agricultura (Tabela 3), permitindo a aplicação de forma aceitável e segura na cultura do milho.

Vários trabalhos citam aumento na produção de matéria seca de diversas culturas, tais como: feijão, milho e soja, quando cultivadas em solos com aplicação de lodo de curtume compostado (BORGES *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2005; TEIXEIRA *et al.* (2006). Resultados semelhantes foram encontrados por Singh *et al.* (2004), demonstrando que o lodo de curtume compostado em taxas mais baixas proporcionou aumento tanto na altura como no número de folhas em plantas de *Helianthus annuus*.

Esses resultados mostram o potencial do resíduo como fertilizante para a cultura do milho, principalmente devido à presença do N, que é o principal elemento que participa ativamente na síntese de compostos orgânicos da estrutura vegetal, sendo responsável pelas características ligadas ao crescimento das plantas (MOREIRA *et al.*, 2013).

3.7 Estatística multivariada

4.6 Correlação de Pearson

Segundo a matriz de correlação, é possível observar que existe um número representativo de atributos correlacionados entre si, o que mostra que a correlação entre as variáveis está entre moderada e forte (Tabela 6), e isso mostra que o estudo das variáveis não deve ser feito de forma isolada, mas, sim, de maneira conjunta, de modo a entender a contribuição de cada variável com as transformações que ocorrem no solo.

Tabela 6: Coeficiente de correlação linear simples entre atributos biológicos e elementos-traço no solo, aos 60 dias após aplicação de doses de lodo de curtume compostado (LCC).

	Cr	Cu	Mn	Fe	Pb	Zn	pH	COT	CTC	MOS	SB	CE	RAS	RBS	BMS	qco2
Cr	1,00	0,72	-0,48	0,07	0,50	0,26	0,60	0,51	0,01	0,46	0,88	0,07	0,42	0,58	0,59	-0,50
Cu		1,00	-0,33	-0,45	0,12	0,51	0,93	0,00	-0,22	-0,06	0,83	-0,48	0,09	0,04	0,01	0,01
Mn			1,00	0,34	0,14	0,19	-0,27	-0,07	0,36	-0,04	-0,40	0,24	0,00	-0,29	-0,39	0,45
Fe				1,00	0,54	-0,08	-0,47	0,58	0,42	0,59	-0,18	0,72	0,37	0,48	0,41	-0,30
Pb					1,00	0,13	0,04	0,57	0,26	0,56	0,31	0,39	0,47	0,45	0,35	-0,23
Zn						1,00	0,64	-0,30	-0,11	-0,33	0,30	-0,48	-0,25	-0,28	-0,45	0,52
pH							1,00	-0,26	-0,30	-0,31	0,74	-0,64	-0,15	-0,14	-0,18	0,18
COT								1,00	0,33	0,99	0,27	0,77	0,81	0,86	0,85	-0,76
CTC									1,00	0,41	0,04	0,51	0,44	0,41	0,29	-0,14
MOS										1,00	0,23	0,81	0,85	0,86	0,85	-0,76
SB											1,00	-0,14	0,38	0,38	0,37	-0,29
CE												1,00	0,70	0,67	0,71	-0,64
RAS													1,00	0,74	0,73	-0,64
RBS														1,00	0,93	-0,82
BMS															1,00	-0,96
qco2																1,00

* Valores $\geq 0,41$ foram considerados significantes para fins de interpretação. Cr: cromo, Cu: cobre, Mn: manganês, Fe: ferro, Pb: chumbo, Zn: zinco, COT: carbono orgânico total, CTC: capacidade de troca de cátions, MOS: matéria orgânica do solo, SB: soma de bases, CE: condutividade elétrica, RAS: relação de adsorção de sódio, RBS: respiração basal do solo, BMS: biomassa microbiana do solo, qco2: quociente metabólico. Correlações marcadas são significativas a $p < 0,05$ N=28.

Constatou-se fraca correlação entre os metais, exceto para o Cu e o Cr, que apresentaram forte correlação positiva (0,72) (Tabela 6). No entanto, entre o Cr e Mn (-0,48), assim como para o Fe e o Cu (-0,45), apresentou-se fraca correlação negativa. Resultados similares em relação à correlação entre metais como Zn, Pb e Cu foram encontrados por Lamy *et al.* (2006), ao estudarem a migração de metais pesados em Luvisolos irrigados com água de esgoto.

A baixa correlação entre os metais deve-se à baixa concentração dos metais presentes no resíduo adicionado ao solo, ou aos elevados teores de cátions trocáveis, como o Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , que, ao saturarem as cargas negativas das argilas e da matéria orgânica, dificultam a adsorção dos metais pesados no solo, fato explicado por Zanello *et al.* (2009), em um estudo sobre a influência do chorume na concentração de metais pesados no solo.

A correlação entre os metais e os atributos químicos do solo mostra que o Cr apresenta correlação moderada a forte positiva com os atributos químicos estudados, exceto para a CTC e a CE. O Cu é fortemente correlacionado positivamente com o pH e com a SB e negativamente com a CE. De acordo com Fuentes *et al.*, 2004, o pH baixo aumenta a disponibilidade desse metal no solo. No entanto, a adição de LCC no solo aumenta a concentração de MO, eleva o

pH e a concentração dos grupos funcionais OH e COO⁻ de substâncias húmicas (EVANGELOU *et al.* 2002), os quais são fortemente correlacionados com o Cu.

Já o Mn apresentou moderada correlação negativa com a SB e o Fe mostrou-se negativamente correlacionado com o pH, pois a adição do LCC proporcionou o aumento da SB elevando o pH do solo, tornando esse elemento menos disponível. Com relação ao COT, CTC, MOS e CE, o Mn apresentou moderada correlação positiva, fato este explicado pela forte ação da matéria orgânica presente no resíduo que, possivelmente, pode ter proporcionado a formação de complexos por meio de seu efeito alcalinizante (GUPTA e SINHA, 2006).

O Pb apresentou-se influenciado apenas com COT e RAS, bem como o Zn mostrou correlação positiva com o pH e negativa com a CE. Resultado semelhante foi encontrado por Cunha *et al.* (2014), que observaram que nenhuma das variáveis relacionadas à salinidade do solo teve alta correlação com os teores de metais nos solos de perímetros irrigados, indicando que não existe interferência entre a salinidade e a presença de metais no solo estudado. Entretanto, em um trabalho realizado por Udom *et al.* (2004), foi citado que tanto o Zn como também o Pb apresentaram correlação positiva significativa com a matéria orgânica do solo após adição de lodo de esgoto.

A correlação entre os metais e os atributos biológicos do solo mostra ainda que todos os metais apresentaram moderada correlação com esses atributos, e que o Cr mostrou correlação negativa com o qCO_2 , assim como o Zn também foi negativamente correlacionado com a BMS. Vale salientar que a correlação negativa entre o Cr e o qCO_2 ocorre em função de uma menor perturbação do solo com a presença de metais, já que tanto a RBS como a BMS aumentaram com a adição do resíduo no solo (Figura 5), o que implica em um menor qCO_2 .

De acordo com esses resultados, o aumento da RBS é proporcional à biomassa microbiana presente no solo (ZALAMEA e GONZÁLEZ, 2007), assim, a maior liberação de CO₂ é proveniente da atuação dos microrganismos durante a degradação da matéria orgânica presente no LCC e em função da maior comunidade microbiana do solo.

Como a atividade microbiana representada pela RBS está relacionada com a BMS, foram calculadas correlações entre essas características e constatou-se forte correlação positiva (0,93) entre esses atributos (Tabela 6), evidenciando que o aumento da respiração com doses crescentes do resíduo pode ser resultado do aumento da biomassa microbiana e não do consumo de energia, visto que a alta disponibilidade de fontes de carbono favorece a respiração basal do solo (ARAÚJO e MONTEIRO, 2006), devido a maior ciclagem pela biomassa microbiana. Resultado afim foi relatado por Trannin *et al.* (2007), após a adição no solo, por dois anos, de resíduo industrial.

A baixa correlação entre os atributos químicos, biológicos e os metais indica efeito positivo do lodo de curtume compostado no solo. Todavia, a baixa correlação entre os metais estudados pode estar relacionada à baixa concentração desses elementos presente no resíduo aplicado no solo, o que de modo geral viabiliza o uso do resíduo na agricultura.

4.7 Análise de componentes principais (ACP)

Os resultados da ACP para os teores de metais pesados e atributos químicos e biológicos do solo, conforme as cargas fatoriais são apresentados na Tabela 7 e seu arranjo pode ser observado na Figura 7. A definição do número de componentes a serem utilizados foi feita por meio do critério de seleção sugerido por Kaiser (1960) *apud* Mardia *et al.* (1979), que consiste em incluir somente aqueles componentes cujos valores próprios (autovalores) sejam superiores a 1 e, em geral, utilizam-se os componentes que sintetizam uma variância acumulada em torno de 70%.

Tabela 7: Matriz de correlação entre as variáveis, componentes principais e percentuais da variância explicada para cada componente.

Variável	Componentes ⁽¹⁾		
	1	2	3
	Cargas fatoriais ⁽²⁾		
Cr	-0,51	0,82	-0,07
Cu	0,07	0,95	-0,12
Mn	0,13	-0,52	-0,72
Fe	-0,41	-0,41	-0,67
Pb	-0,56	0,17	-0,55
Zn	0,39	0,48	-0,63
pH	0,29	0,92	-0,16
COT	-0,95	0,03	-0,06
CTC	-0,45	-0,27	-0,42
MOS	-0,96	-0,03	-0,07
SB	-0,29	0,89	-0,09
CE	-0,84	-0,46	-0,08
RAS	-0,85	0,09	-0,11
RBS	-0,93	0,15	0,08
BMS	-0,93	0,13	0,29
qCO ₂	0,84	-0,12	-0,44
Autovalores	7,18	4,25	1,96
Variância total (%)	44,85	26,57	12,25
Variância acumulada (%)	44,85	71,42	83,66

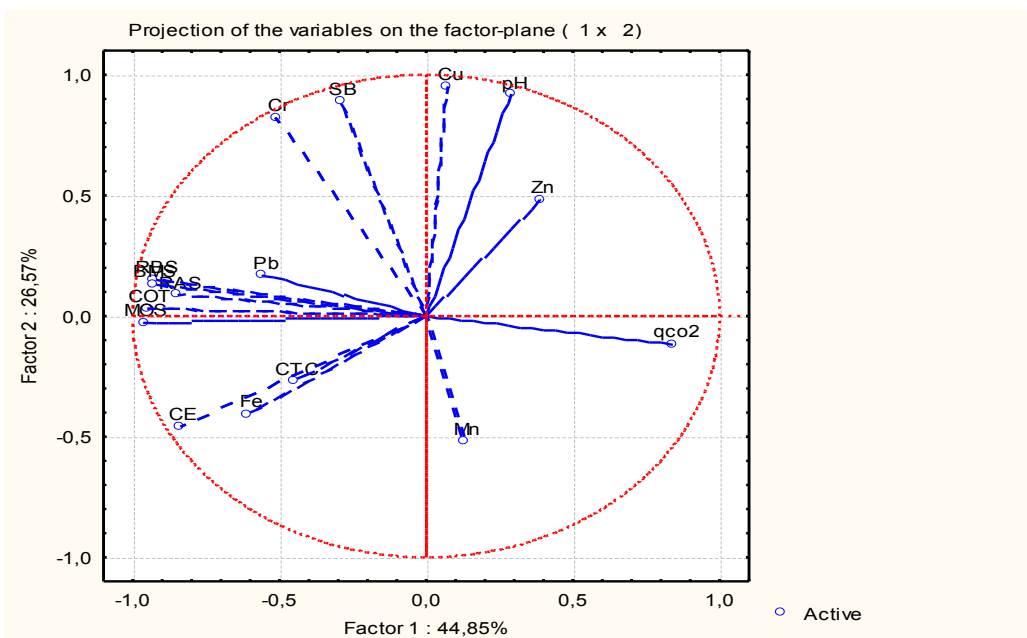
⁽¹⁾ Eixos fatoriais pelo método Varimax. ⁽²⁾ Cargas fatoriais $\geq 0,41$ foram reconsideradas significantes para fins

de interpretação.

Conforme a análise fatorial e de componentes principais, foi possível extrair três fatores com autovalores superiores a 1, sendo 44,85%; 26,578% e 12,25% da variância explicada pelos fatores 1, 2 e 3, respectivamente, e juntos explicam 83,66 % da variação dos dados (Tabela 7). Os metais como o Cr, o Fe e o Pb apresentaram maior contribuição no fator 1. O Cr contribuiu tanto para o fator 1, como também para o fator 2; já o Fe mostrou-se presente nos três fatores e o Mn e o Zn contribuíram nos dois últimos fatores (Tabela 7). Vale ressaltar que os primeiros fatores são os que apresentam maior peso para a explicação da variabilidade dos dados.

De acordo com a figura 7, quanto maior for a distância das variáveis em relação ao centro, mais importante ela será para explicar a variância dos dados. Além disso, quanto menor o ângulo de inclinação da linha em relação a cada eixo, maior é a correlação entre as variáveis presentes no mesmo quadrante, que, estando em quadrantes opostos, apresentam correlação negativas entre si.

Figura 7: Fatores da análise de componentes principais.



Diante do exposto, ao analisar a figura 7, pode-se observar que os metais Cr e Pb, Cu e Zn estão correlacionados positivamente entre si, e a correlação do Pb com o Mn, o Zn e o Fe é baixa, assim como também a correlação dos metais com os atributos químicos e biológicos do

solo, dados esses que não podem ser explicados na análise univariada, porém são bem evidenciados graficamente na análise de componentes principais.

A baixa correlação do Zn com os atributos químicos deve-se ao baixo aporte desse elemento no resíduo orgânico. Resultados semelhantes foram observados por Sun *et al.* (2013), ao estudarem a distribuição espacial e fontes de metais pesados em solo agrícola sob cultivo de milho. Porém, Sun *et al.* (2013) citam que a adição de lodo de esgoto e esterco aumentou a concentração de metais em solos agrícolas. Corroborando com esses resultados, Charlesworth *et al.*, (2003) e Nicholson *et al.* (2003), após adicionarem esterco animal e lodo de esgoto, observaram aumento na concentração de Cu no solo, pois tanto o cobre como o zinco estão presentes em quase todos os fatores de produção agrícola como, por exemplo, adubo animal, devido à sua utilização em aditivos alimentares para promover o crescimento dos animais e controle de doenças (MCBRIDE e SPIERS, 2001).

As variáveis COT, CTC, MOS, CE, RAS, RBS, BMS e qCO₂ também estão correlacionadas entre si (Figura 7), apresentando dados já esperados, uma vez que os atributos microbiológicos são diretamente influenciados de acordo com o nível de fertilidade do solo (CHU *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2007) e a adição de resíduo orgânico no solo tende aumentar tanto a matéria orgânica (GUPTA e SINHA, 2006), como também a capacidade de troca de cátions do solo (BERGKVIST *et al.*, 2003).

5 CONCLUSÕES

A adição do LCC no solo contribui para o aumento dos metais pesados no solo, porém, suas concentrações estão abaixo dos valores máximos permitidos para uso na agricultura, definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Logo, pode-se utilizar na agricultura sem restrições em curto prazo, devendo-se tomar cuidados com sucessivas aplicações, devido à possibilidade de, em longo prazo, aumentar os teores de metais no solo.

Os metais Cr, Cu e Ni apresentam menor biodisponibilidade para a solução do solo, permanecendo ligados à fração orgânica. O Mn, o Fe e o Zn apresentam menor influência do pH do solo, por se encontrarem ligados à fração oxidica. Já o Pb apresenta alta mobilidade no solo, por apresentar afinidade com a fração orgânica, oxidica e com a fração trocável, sendo esta última fração altamente influenciada pela mudança de pH do solo.

O lodo de curtume compostado contribui para melhoria dos atributos químicos e biológicos do solo, além de promover o melhor desenvolvimento da cultura do milho, contribuindo para a maior produção de fitomassa da parte aérea e da raiz.

Comprovou-se que os metais Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn e Fe, de modo geral, apresentam baixas correlações com os atributos químicos e biológicos do solo, refutando a hipótese que a adição do lodo de curtume compostado causa problemas de toxicidade no solo.

REFERÊNCIAS

- ABREU JUNIOR, C. H. *et al.* Uso agrícola de resíduos orgânicos: propriedades químicas do solo e produção vegetal. *In: VIDAL TORRADO, P. et al. (org). Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4, 2005. p. 391-470.*
- ACEVES, M. B.; HERNÁNDEZ, J. C.; VÁZQUEZ, R. R. Chromium fractionation in semi-arid soils amended with chromium and tannery sludge. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 146, p. 91–97, 2007.
- ACEVES, M. B. *et al.* Distribution and mobility of Cr in tannery waste amended semi-arid soils under simulated rainfall. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 171, p. 851–858, 2009.
- AILINCAI, C. *et al.* Influence of sewage sludge on maize yield and quality and soil chemical characteristics. **Journal of Food Agriculture and Environment**, [s. l.], v. 5, p. 310–313, 2007.
- ALCÂNTARA, M. A. K. *et al.* Nitrogen mineralization in soils treated with tannery sludge. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s. l.], v. 42, p. 547–555, 2007.
- ALEF, K. Estimation of soil respiration. *In: ALEF, K.; NANNIPIERI, P. (org.). Methods in soil microbiology and biochemistry*. New York: Academic, 1995. p. 464-470
- ALVAREZ, E. A. *et al.* Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. **Chemosphere**, [s. l.], v. 47, p. 765–775, 2002.
- ALVES, C. M. R. F. **Especiação de Metais Pesados em Sedimento: Aplicação à Bacia Hidrográfica do Rio Ave**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2002.
- AMIR, S. *et al.* Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. **Chemosphere**, [s. l.], v. 59, p. 801–810, 2005.
- ANDERSON, J. P.; DOMSCH, K. H. The metabolic quotient for CO₂ (q_{CO_2}) as a specific activity parameter to assess the effects of environmental conditions, such as pH, on the microbial biomass of forest soils. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 25, p. 393-395, 1993.
- ANDERSON, T. H. Physiological analysis of microbial communities in soil: applications and limitations. *In: RITZ, K.; DIGHTON, J.; GILLER, K. E. (org.). Beyond the biomass*. Wiley-Sayce: BSSS, 1994. p. 67-76.
- AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A. Crescimento e acúmulo de cromo em alface cultivada em dois latossolos tratados com CrCl₃ e resíduos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 24, p. 225-235, 2000.
- ARAÚJO, A. S. F.; MELO, W. J.; SINGH, R. P. Municipal solid waste compost amendment in agricultural soil: changes in soil microbial biomass. **Reviews in Environmental Science**

and **Biotechnology**, [s. l.], v. 9, p. 41-49, 2009a.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R. Indicadores biológicos de qualidade do solo. **Bioscience Journal**, [s. l.], v. 23, p. 66-75, 2007.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R. Microbial biomass and activity in a Brazilian soil plus untreated and composted textile sludge. **Chemosphere**, [s. l.], v. 64, p.1043–1046, 2006.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R. Plant bioassays to assess toxicity of textile sludge compost. **Scientia Agricola**, [s. l.], v. 62, p. 286-290, 2005.

ARAÚJO, F. F.; GIL, F. C.; TIRITAN, C. S. Lodo de esgoto na fertilidade do solo, nutrição de *Brachiaria decumbens* e na atividade de desidrogenase. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, [s. l.], v. 39, p. 1-6, 2009.

ARENAS-LAGO, D. *et al.* Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: Distribution in geochemical fractions. **Geoderma**, [s. l.], v. 230–231, p. 108–118, 2014.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction. **Analyst**, [s. l.], v. 133, n. 1, p. 25-46, 2008.

BARDGETT, R. D.; SAGGAR, S. Effect of heavy metal contamination on the short term decomposition of labeled (14C) in a pasture soil. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 26, p. 727-733, 1994.

BAR-TAL, A. *et al.* Nitrogen, phosphorus and potassium uptake by wheat and their distribution in soil following successive, annual compost applications. **Journal Environmental Quality**, [s. l.], v. 33, p. 1855-1865, 2004.

BARTLETT, R. J.; JAMES, B. R. Mobility and bioavailability of chromium in soils. *In*: NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. (org.). **Chromium in the natural and human environments**. New York: John Wiley & Sons, 1988. p. 267-304.

BERGKVIST, P. *et al.* Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [s. l.], v. 97, p. 167–179, 2003.

BERTONCINI, E. I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido**: extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas. 2002. Tese (Doutorado em solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BORGES, J. D. *et al.* Teores de micronutrientes nas folhas de milho fertilizadas com lodo de curtume. **Bioscience Journal**, [s. l.], v. 23, p. 1-6, 2007.

BOSE, S. BHATTACHARYYA, A. K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. **Chemosphere**, [s. l.], v. 10, p. 1264–1272, 2008.

BROOKES, P. C.; POWLSON, D. S.; JENKINSON, D. S. Measurement of microbial biomass phosphorus in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 14, p. 319-329, 1982.

EVANGELOU, V. P.; MARSÌ, M.; CHAPPELL, M. A. Potentiometric – spectroscopic evaluation of metal–ion complexes by humic fractions extracted from corn tissue. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, [s. l.], v. 58, n. 10, p. 2159-2175, 2002.

FENDORF, S. E. Surface reactions of chromium in soils and waters, **Geoderma**, [s. l.], v. 67, p. 55–71, 1995.

FERREIRA A. S. *et al.* Effects of tannery and coal mining residues on chemical and biological soil properties and on corn soybean yields. **Brazilian Journal of Soil Science**, [s. l.], v. 27, p. 755-763, 2003.

FUENTES, A. *et al.* Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. **Chemosphere**, [s. l.], v. 54, p. 1039–1047, 2004.

FUNCEME **Dados pluviométricos do Ceará**. 2013. Disponível em: http://www.funceme.br/?page_id=2694. Acesso em: 11 maio 2014.

GANEM, R. S. **Curtumes: Aspectos Ambientais**. Consultora Legislativa da Área XI Meio Ambiente e Direito Ambiental, Organização Territorial, Desenvolvimento Urbano e Regional. 2007. Disponível em: http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1281/curtumes_as.pdfsequence=1. Acesso em: 11 junho 2014.

GONÇALVES, I. C. R. **Atributos químicos e biológicos do solo e produtividade do feijão-caupi após dois anos de aplicação de lodo de curtume compostado**. 2011. Dissertação (Mestrado em produção vegetal) – Universidade Federal do Piauí, Teresina. 2011.

GUPTA, A. K.; SINHA, S. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum indicum* (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants. **Chemosphere**, [s. l.], v. 64, p. 161–173, 2006.

GUPTA, A. K.; SINHA, S. Phytoextraction capacity of the plants growing on tannery sludge dumping sites. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 98, p. 1788–1794, 2007.

HAROUN. M.; IDRIS, A.; OMAR. S. Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 165, p. 111–119, 2009.

HE, J. Z. *et al.* Quantitative analyses of the abundance and composition of ammonia-oxidizing bacteria and ammonia-oxidizing archaea of a Chinese upland red soil under long-term fertilization practices. **Environmental Microbiology**, [s. l.], v. 9, p. 2364-2374, 2007.

HE, J. Z. *et al.* Quantitative analyses of the abundance and composition of ammonia-oxidizing bacteria and ammonia-oxidizing archaea of a Chinese upland red soil under long-term fertilization practices. **Environmental Microbiology**, [s. l.], v. 9, p. 2364-2374, 2007.

HSU. J. H.; LO. S. L. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 114, p. 119-127, 2001.

IBGE. **Indicadores agropecuários**. 2012. disponível em:
http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/aba-e-leite-couro-ovos_201203comentarios.pdf. Acesso em: 22 junho 2013.

JAMALI, M. K. *et al.* Heavy metal accumulation in different varieties of wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in soil amended with domestic sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 164, p. 1386–1391, 2009.

JENKINSON, D. S.; POWLSON, D. S. The effects of biocidal treatments on metabolism in soil—V: A method for measuring soil biomass. **Soil Biology & Biochemistry**, [s. l.], v. 8, p. 209-213, 1976.

JENKINSON, D.S.; LADD, J. N. Microbial biomass in soil: measurement and turnover. In: PAUL, E. A.; LADD, J.N. (org.) **Soil Biochemistry**. New York: Marcel Dekker, 1981. p.415-471.

JONES, C.; JACOBSEN, J. Micronutrients: Cycling, Testing and Fertilizer Recommendations. **Nutr. Manage. Module**, [s. l.], v. 7, p. 2-4, 2009.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4 ed. Florida: Boca Raton, 2010.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Florida: Boca Raton. 2001.

KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, [s. l.], v. 23, p. 187-200, 1958.

KASHEM, M. A.; SINGH, B. R.; KAWAI, S. Mobility and distribution of cadmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, [s. l.], v. 77, p. 187–198, 2007.

KÖLELI, N. Speciation of chromium in 12 agriculture soils from Turkey. **Chemosphere**, [s. l.], v. 57, p. 1473–1478, 2004.

KONRAD, E. E.; CASTILHOS, D. D. Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrentes da adição de lodos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 26, p. 257-265, 2002.

LAMY, I. *et al.* Use of major and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. **European Journal of Soil Science**, [s. l.], v.57, p.731-740, 2006.

LANGARD, S.; COSTA, M. Chromium. In: GUNNAR F. *et al.* (org.). **Handbook on the Toxicology of Metals**. New York: Academic Pres, 2007. p.487-510.

LARCHEVEQUE, M. *et al.* Can compost improve *Quercus pubescens* Wild establishment in a Mediterranean post-fire shrubland. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, p. 3754–3764, 2008.

LEITA, L. *et al.* Bioavailability and effects of heavy metals on soil microbial biomass

survival during laboratory incubation. **Biology and Fertility of Soils**, [s. l.], v. 19, p. 103-108, 1995.

LIAO, M.; CHEN, C. L.; HUANG, C. Y. Effect of heavy metals on soil microbial activity and diversity in a reclaimed mining wasteland of red soil area. **Journal of Soil Science**, [s. l.], v. 17, p. 832–837, 2005.

MADRID, F.; LÓPEZ, R.; CABRERA, F. Metal accumulation in soil after application of municipal solid waste compost under intensive farming conditions. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [s. l.], v. 119, p. 249–256, 2007.

MARDIA, K. V.; KENT, J. T.; BIBBY, J. M. **Multivariate analysis**. London: Academic, 1979.

MARQUES, M. O.; MELO, W. J.; MARQUES, T. A. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M. T. *et al.* (org.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: ABES, 2002. p. 365-403.

MARTINES, A. M.; ANDRADE, C. A.; CARDOSO, E. J. B. N. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.41, n.7, p.1149-1155, 2006.

MARTINES, A. M. *et al.* Ammonia volatilization in soil treated with tannery sludge. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, p. 4690-4696, 2010.

McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 32, p. 139–156, 2001.

McCAULEY, A.; JONES, C.; JACOBSEN, J. **Soil pH and Organic Matter. Nutrient management modules**. Bozeman: Montana State University, 2009.

McKHABELA, M.; WARMAN, P. R. The influence of municipal solid waste compost on yield, soil phosphorus availability and uptake by two vegetable crops, grown in a Pugwash sandy loam soil in Nova Scotia. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [s. l.], v. 106, p. 57–67, 2005.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (org.). **Impacto ambiental do uso do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa, 2000. p. 109-141.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Lavras: Editora UFLA, 2006.

MOREIRA, R. S.; MINCATO, R. L.; SANTOS, B. R. Heavy metals availability and soil fertility after land application of sewage sludge on dystroferic red latosol. **Ciência e Agrotecnologia**, [s. l.], v. 37, p. 512-520, 2013.

- NAKATANI, A. S. *et al.* Dosage-dependent shift in the spore community of arbuscular mycorrhizal fungi following application of tannery sludge. **Mycorrhiza**, [s. l.], v. 21, p. 515–522, 2011.
- NAKATANI, A. S. *et al.* Effects of tannery sludge application on physiological and fatty acid profiles of the soil microbial community. **Applied Soil Ecology**, [s. l.], v. 61, p. 92–99, 2012.
- NICHOLSON, F. A. *et al.* An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 311, p. 205–219, 2003.
- NOVAIS, R. F. *et al.* **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.
- OLIVEIRA, D. Q. L. *et al.* Use of leather industry residues as nitrogen sources for elephant grass. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 32, p. 417–424, 2008.
- PANTSAR-KALLIO, M.; REINIKAINEN, S. P.; OKSANEN, M. Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 439, p. 9–17, 2001.
- PIERANGELI, M. A. P. *et al.* Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 25, p.279-288, 2001.
- SANGOI, L. *et al.* Efeito de doses de cloreto de potássio sobre a germinação e o crescimento inicial do milho, em solos com texturas contrastantes. **Revista Brasileira de Milho Sorgo**, [s. l.], v. 8, p. 187-197, 2009.
- SANTOS, J. A. **Compostagem do lodo de curtume e seu uso agrícola: efeito sobre indicadores biológicos de qualidade do solo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal do Piauí, Teresina. 2010.
- SANTOS, J. A. *et al.* Tannery sludge compost amendment rates on soil microbial biomass of two different soils. **European Journal of Soil Biology**, [s. l.], v. 47, p.146-151, 2011.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Soil Organic Matter (Developments in Soil Science)**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- SHI, M. *et al.* Long-term effects of chromium and lead upon the activity of soil microbial communities. **Applied soil Ecology**, [s. l.], v. 21, p.169-177, 2002.
- SILVA, E. E.; AZEVEDO, P. H. S.; DE-POLLI, H. **Determinação do carbono da biomassa microbiana do solo (BMS-C)**. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, (Comunicado Técnico, 96), 2007.
- SILVA, F. A. S. **ASSISTAT, versão 7,5- Sistema de análise estatística**. Campina Grande: Universidade Federal de campina Grande, 2008.
- SILVA, J. D. C. *et al.* Effect of different tannery sludge compost amendment rates on growth, biomass accumulation and yield responses of Capsicum plants. **Waste Management**, [s. l.], v. 30, p. 1976–1980, 2010.

SILVA, M. D. M. **Atributos biológicos de neossolo e produtividade do feijão caupi após três anos de aplicações consecutivas de lodo de curtume compostado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Piauí, Teresina. 2012.

SINGH, S. *et al.* Response of antioxidants in sunflower (*Helianthus annuus* L.) grown on different amendments of tannery sludge: its metal accumulation potential. **Chemosphere**, v [s. l.], 57, p. 1663–1673, 2004.

SOUSA, A.E.C. *et al.* Produtividade do meloeiro sob lâmina de irrigação e adubação potássica. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.30, n.2, p.271-278, 2010.

SOUZA, A. L. K. *ET AL.* Compostagem com aeração forçada como alternativa de aproveitamento dos resíduos gerados pela agroindústria conserveira. **Revista Brasileira Agrociência**, [s. l.], v. 16, p. 69-75, 2010.

SOUZA, C. A. *et al.* Lodo de esgoto em atributos biológicos do solo e na nodulação e produção de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s. l.], v. 44, p. 1319-1327, 2009.

SOUZA, D. M. G.; MIRANDA, L. N.; OLIVEIRA, S. A. Acidez do solo e sua correção. *In*: NOVAIS, R. F., *et al.* (org.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 205-274.

SOUZA, E. R. B. *et al.* Teores de metais tóxicos nas folhas de plantas de milho fertilizadas com lodo de curtume. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, [s. l.], v.35, p .117-122, 2005.

SPARLING, G. P.; WEST, A. W. A direct extraction method to estimate soil microbial C: calibration in situ using microbial an ¹⁴C labeled cells. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 20, p. 195-207, 1992.

SU, D. C.; WONG, J. W. C. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly-ash stabilized sewage sludge. **Environment International**. [s. l.], v. 29, p. 895–900, 2003.

SULLIVAN, T. S. *et al.* Long-term impacts of infrequent biosolids applications on chemical and microbial properties of a semi-arid rangeland soil. **Biology and Fertility of Soils**, [s. l.], v. 42, p. 258-266, 2006.

SUN, C. *et al.* Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. **Chemosphere**, [s. l.], v.92, p. 517–523, 2013.

TATE, K. R.; ROSS, D. J.; FELTHAM, C. W. A direct extraction method to estimate soil microbial-C –effects of experimental –variables and some different calibration procedures. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 20, p. 329-335, 1998.

TEDESCO, M. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1995.

TEIXEIRA, K. R. G. *et al.* Efeito da adição de lodo de curtume na fertilidade do solo, nodulação e rendimento de matéria seca do Caupi. **Ciência e Agrotecnologia**, [s. l.], v. 30, p. 1071-1076, 2006.

TEJADA, M., GONZALEZ, J.L. Influence of organic amendments on soil structure and soil loss under simulated rain. **Soil and Tillage Research**, [s. l.], v. 93, p. 197–205, 2007.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 51, p. 844-851, 1979.

TÓTOLA, M. R.; CHAER, G. M. Microrganismos e processos microbiológicos como indicadores da qualidade dos solos. *In*: ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (org.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. p.196-275.

TRANNIN, I. C. B.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Avaliação agronômica de um biossólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s. l.], v. 40, p. 261-269, 2005.

TRANNIN, I. C. B.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Características biológicas do solo indicadoras de qualidade após dois anos de aplicação de biossólido industrial e cultivo de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 31, p. 1173-1184, 2007.

UDOM, B.E. *et al.* Distributions of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long-term disposal of sewage sludge. **Environment International**, [s. l.], v. 30, p. 467–470, 2004.

USEPA. Method 3051A . Method 3051A microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. **Z. Für Anal. Chem**, [s. l.], v. 111, p. 362-366, 1998.

VAN ERP, P. J., VAN LUNE, P. Long-term heavy metal leaching from soils-sewage sludge and soil/sewage mixtures. **Environ. Sci. Technol.** [s. l.], v. 25, 706–711, 1991.

VANCE, E. D.; BROOKES, P. C.; JENKINSON, D. S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil Biology Biochemistry**, [s. l.], v.19, p.703-707, 1987.

VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. Limiting factors for reforestation of mine spoils from Galicia (Spain). **Land Degradation & Development**, [s. l.], v. 16, p. 27–36, 2005.

VEGA, F.A., ANDRADE, M. L., COVELO, E.F. Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: comparison of linear regression and tree regression analyses. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 174, p. 522–533, 2010.

WALKER, D. J. *et al.* The effects of soil amendments on heavy metals bioavailability in two contaminated Mediterranean soils, **Environmental Pollution**, v. 122, p. 303–312, 2003.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, [s. l.], v. 37, p. 29-38, 1934.

WITT, C. *et al.* A rapid chloroform-fumigation extraction method for measuring soil

microbial biomass carbon and nitrogen in flooded rice soils. **Biology and Fertility of Soils**, [s. l.], v. 30, 5-6, p. 510-519, 2000.

XIAN, X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants, **Plant and Soil**, [s. l.], v. 113, p. 257–264, 1989.

ZALAMEA, M.; GONZÁLEZ, G. Substrate-induced respiration in Puerto Rican soils: minimum glucose amendment. **Acta Científica**, [s. l.], v. 21, p.11-17, 2007.

ZANELLO, S.; MELO, V. F. Mineralogia e teores de cromo, níquel, cobre, zinco e chumbo nos solos no entorno do aterro sanitário da Caximba em Curitiba-PR. **Scientia Agraria**, [s. l.], v. 10, p. 051-060, 2009.

ZATORRE, N. P. Atributos biológicos do solo como indicadores de qualidade do solo. **Gaia Scientia**, [s. l.], v. 2, p. 9-13, 2008.

ZORPAS, A.A.; ARAPOGLOU, D.; PANAGIOTIS, K. Waste paper and clinoptilolite as a bulking material with dewatered anaerobically stabilized primary sewage sludge (DASPSS) for compost production. **Waste Management**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 27-35, 2003..