

ALTERACIONES QUÍMICAS Y FITODISPONIBILIDAD DE NÍQUEL EN SUELO TRATADO CON LODO ALBAÑAL

Felipe Carlos Alvarez V.*, Antonio Enedi Boaretto, Cassio Hamilton Abreu Junior, Takashi Muraoka, Anderson Ricardo Trevizam y Henriqueta Maria Gimenes Fernandes

Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, CP 96, 13400-970 Piracicaba – SP, Brasil

Recebido em 18/1/07; aceito em 26/10/07; publicado na web em 9/4/08

CHEMICAL ALTERATIONS AND NICKEL PHYTOAVAILABILITY IN SEWAGE SLUDGE-AMENDED SOIL. The alteration of soil chemicals and its influence on availability (DTPA extractant method) and phytoavailability (^{63}Ni *L*-value, isotopic method) of Ni was studied in sewage sludge-amended soil at different pHs. The soil pHs were 4.3, 5.3 and 5.9 and the rates of sewage sludge (SS) 0, 15, 30, 45 and 60 Mg ha^{-1} . The chemical and physicochemical soil characteristics were altered by the SS rate and increased the Ni availability and phytoavailability. The isotopic method (^{63}Ni *L*-value) was more efficient in predicting the Ni phytoavailability than the Ni-DTPA extractant in soil pHs 5.3 and 5.9.

Keywords: soil; nickel phytoavailability; sewage sludge.

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de las aguas residuales de las ciudades produce un residuo sólido llamado lodo albañal (LA), que por su riqueza en materia orgánica y nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo, es un producto de interés agrícola y utilizado en muchos países como fertilizante.¹ Cuando las aguas albañales son compuestas por aguas residuales domiciliar e industrial, el lodo es más rico en elementos potencialmente tóxicos (EPT), principalmente Zn, Cd, Pb, Ni e Cr, lo que puede exigir regulaciones de su uso en la agricultura para evitar riesgos de incorporación en la cadena alimentar. A pesar que el Zn y Ni son elementos que satisfacen los criterios de esencialidad en la nutrición de las plantas, estos elementos, entre otros, son los más comunes en suelos contaminados y en concentraciones elevadas son tóxicos a las plantas e presentan riesgos a la salud humana.

Actualmente, aún son escasos los conocimientos sobre el comportamiento de los EPT en suelos brasileños, su disponibilidad, fitodisponibilidad y el efecto de las propiedades del suelo así como de las actividades agrícolas. Esos conocimientos son importantes y pueden brindar informaciones valiosas para la evaluación de los riesgos de utilización de LA en la agricultura, la incorporación de EPT en la cadena alimenticia y coadyuvar a la adopción de valores orientadores de carácter nacional para la gerencia de calidad de los suelos y mejor regulación del uso de LA en la agricultura.

La composición y características de los LA varían en función de las aguas albañales que le dieron origen y de la tecnología utilizada en su obtención.² Por otra parte, las propiedades químicas y químico físicas de los suelos, como la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la saturación por bases (V), la conductividad eléctrica (CE), materia orgánica (MO), P, Ca, Mg, K, Al, Fe, EPT y la acidez, son alteradas por la incorporación de LA y consecuentemente pueden variar la disponibilidad y fitodisponibilidad de los elementos nutrientes y EPT.³⁻⁵

El procedimiento comúnmente utilizado para evaluar la disponibilidad de los elementos en el suelo es basado en la utilización de soluciones ácidas, salinas o de sustancias formadoras de complejos,^{6,7} los que en ocasiones no han sido eficientes para predecir la fitodisponibilidad. En el Estado de São Paulo se utiliza la solución de DTPA⁸ (pH 7,3) como método oficial de extracción para predicción de la fitodisponibilidad de Fe, Cu, Mn e Zn con buena eficiencia,⁹ sin embargo, en algunos trabajos relacionados al Ni y Pb, los resultados han sido de baja eficiencia en la previsión de fitodisponibilidad^{10,11} lo que justifica la búsqueda de otros métodos que sean eficientes para estos elementos. Según Berton,¹² la baja eficiencia puede deberse a que los extractores químicos no simulan las reacciones que ocurren en la rizosfera de las plantas, es decir, la fisiología de la nutrición de las plantas.

La disponibilidad de elementos nutritivos o EPT en el suelo para las plantas es gobernada por numerosas interacciones de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, las condiciones ambientales y los mecanismos fisiológicos que intervienen en la nutrición de las plantas.¹³ Por lo tanto, puede inferirse que, la absorción de elementos por las plantas es un proceso físico-químico en relación al suelo y químico-físico-fisiológico en lo que a la relación planta-suelo se refiere, de modo que, las determinaciones de disponibilidad de los elementos en el suelo realizada con extractores químicos es de carácter químico-físico, lo que podría justificar el criterio de Berton¹² expuesto antes.

La fitodisponibilidad de un nutriente o EPT, expresada por la propia planta en su entorno, puede ser determinada por el método isotópico del valor *L*. Este valor es obtenido por la relación de las radioactividades específicas del radioisótopo, del elemento nutriente o EPT de interés, adicionado al suelo y la encontrada en la planta que creció en este.^{14,15} Ese método, no modifica el equilibrio químico de esos elementos en el suelo, es basado en la consideración que las plantas, actuando como extractoras (parámetro fisiológico), toman los elementos, nutrientes o no, de aquella fracción en el suelo que participa en el intercambio con el radioisótopo adicionado (parámetro químico-físico). Al ser la planta el medio utilizado

*e-mail: falvarez@cena.usp.br

para determinar el valor L , puede afirmarse que este parámetro refleja la interacción de las condiciones físico-químicas del suelo con los mecanismos fisiológicos de la planta en la extracción de los elementos, o sea, la fitodisponibilidad.

El comportamiento de un elemento nutritivo o EPT en el suelo es definido en función de su contenido en diferentes compar-timientos tales como, la solución del suelo donde se mantiene en equilibrio con las fracciones ligadas a la fase sólida mineral y orgánica del suelo, los que son fuertemente influenciados por las propiedades químicas y físicas del suelo y las propiedades químicas de los elementos. Así por ejemplo, la solubilidad de compuestos del Ni varía con el pH del suelo, la adición de fosfatos o de materia orgánica.^{6,7,13}

El presente trabajo tuvo por objetivo evaluar las alteraciones químicas de suelo tratado con LA y la fitodisponibilidad del níquel utilizando el método isotópico del valor L con ⁶³Ni y el de extracción química con DTPA.

PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo fue realizado en casa de vegetación, del Departamento de Nutrición Mineral de Plantas del CENA/USP, Piracicaba, São Paulo, utilizando muestras de tierra recolectadas de la camada superficial a la profundidad de 0-20 cm de un Latosolo Rojo (Rhodic Ferralsol, de acuerdo con la clasificación de la FAO).¹⁶ La tierra fue secada al aire y pasada por tamiz con abertura de malla de 5 mm y homogeneizada. Una muestra de la tierra fue pasada por tamiz con abertura de malla de 2 mm para la realización de los análisis de caracterización física¹⁷ y química con fines de fertilidad^{18,19} cuyos resultados están presentados en la Tabla 1. En la caracterización física se determina las fracciones arena, limo y arcilla de los suelos y en la caracterización química son determinados el pH en solución 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂, la acidez potencial (H + Al) determinada a partir del pH medido en la solución tampón SMP,¹⁹ fósforo disponible, calcio, magnesio y potasio intercambiables ligados al complejo de cambio del suelo (arcillas y materia orgánica), la cantidad de micronutrientes disponibles Cu, Fe, Zn y Mn y de materia orgánica. Los resultados son divididos en clases cuyos límites fueron establecidos por las correspondencias con los rendimientos de cultivos en ensayos de calibración realizados en condiciones de campo, teniendo en cuenta las respuestas a la fertilización, y son expresados en términos de producción relativa (muy bajo, bajo, medio, alto y muy alto).²⁰ De acuerdo con esos criterios de interpretación de los análisis de suelo para fines de fertilidad,²⁰ el suelo utilizado, con contenido de arcilla entre 350 y 590 g kg⁻¹ lo clasifica de textura arcillosa, con pH ≤ 4,3 de acidez muy alta y con saturación por aluminio baja entre 5 y 30% (obtenido de la relación entre el aluminio Al³⁺ y la suma de las bases intercambiables SB y el Al³⁺), lo que indica que el origen de su acidez se debe a la presencia de ácidos orgánicos ya que tiene un contenido de materia orgánica > 25 g kg⁻¹ clasificado como alto. El Mg intercambiable es alto (> 8 mmol_c dm⁻³), el P disponible (7 a 15 mg kg⁻¹), Ca (< 20 mmol_c dm⁻³), K (0,8 a 1,5 mmol_c dm⁻³) y Al (< 5 mmol_c dm⁻³) intercambiables y la saturación por bases (26 a 50%) bajos, mientras que las concentraciones de los micronutrientes disponibles eran de una concentración media, Mn (1,3 a 5,0 mg kg⁻¹), Cu (0,3 a 0,8 mg kg⁻¹) y Zn (0,6 a 1,2 mg kg⁻¹) (Tabla 1). El análisis de Ni, Zn, Cu, Cd y Pb total fue realizado por digestión del suelo con agua regia²¹ y medidos por espectrometría de emisión con fuente de plasma inducida. Desde el punto de vista de los controles de contaminación del suelo por EPT, este suelo contenía una cantidad total de Ni de 9,9 mg kg⁻¹, 26,1 mg kg⁻¹ de Zn, 16,6 mg kg⁻¹ de Cu, 0,33 mg kg⁻¹ de Cd y 9,4 mg kg⁻¹ de Pb todos inferiores al valor de referencia de calidad emitido por la CETESB.²²

Tabla 1. Características del suelo y del lodo albañal utilizados

	Suelo		Lodo	
pH (CaCl ₂)	4,3		2,8	
Materia orgánica	39,0	(g kg ⁻¹)	348	(g kg ⁻¹)
P	11,0	(mg dm ⁻³)	5,5	(g kg ⁻¹)
K	0,9	(mmol _c dm ⁻³)	1,0	(g kg ⁻¹)
Ca	12,0	(mmol _c dm ⁻³)	10,8	(g kg ⁻¹)
Mg	10,0	(mmol _c dm ⁻³)	1,7	(g kg ⁻¹)
Al ³⁺	2,0	(mmol _c dm ⁻³)	13,10	(g kg ⁻¹)
H ⁺ + Al ³⁺	52,0	(mmol _c dm ⁻³)		
SB	22,9	(mmol _c dm ⁻³)		
CIC	74,9	(mmol _c dm ⁻³)		
V	30,6	(%)		
m	5	(%)		
Cu	0,7	(mg kg ⁻¹)	471,8	(mg kg ⁻¹)
Fe	47,0	(mg kg ⁻¹)	22,4	(g kg ⁻¹)
Mn	4,8	(mg kg ⁻¹)	925,5	(mg kg ⁻¹)
Zn	0,9	(mg kg ⁻¹)	1,96	(g kg ⁻¹)
Ni	0,04	(mg kg ⁻¹)	92,0	(mg kg ⁻¹)
Cd	0,02	(mg kg ⁻¹)	47,4	(mg kg ⁻¹)
Pb	0,62	(mg kg ⁻¹)	174,1	(mg kg ⁻¹)
Cr	nd		191,6	(mg kg ⁻¹)
Na	nd		0,91	(g kg ⁻¹)
Arena	510	(g kg ⁻¹)	-	
Limo	40	(g kg ⁻¹)	-	
Arcilla	450	(g kg ⁻¹)	-	
Textura	arcillosa	-		

SB: suma de bases intercambiables. CIC: capacidad de intercambio catiónico. V: % de saturación por bases. m: % de saturación con aluminio. nd: no detectado

El lodo albañal utilizado denominado “Jundfertil”, proveniente de digestión anaeróbica y fermentación sin adición de cal, fue obtenido en la Compañía de Saneamiento de la ciudad de Jundiá, SP. Este material fue secado, molido y pasado por tamiz con abertura de malla de 2 mm de malla y su composición química analizada por las metodologías descritas por Camargo *et al.*,¹⁸ Boaventura *et al.*²³ y Kiehl²⁴ y los resultados están presentados en la Tabla 1. El pH era ácido (Tabla 1) lo que confirma que en el proceso de obtención e higienización no fue utilizado cal u otro tipo de material neutralizante. El menor contenido de Ca en comparación con valores reportados de lodos con pH neutro o alcalino²⁵ en que el proceso de higienización fue realizado con adición de cal, corrobora también que ese lodo no fue tratado con cal.

El experimento fue realizado adoptando un diseño completamente aleatorizado con tres repeticiones, siendo las parcelas compuestas por macetas plásticas de 2,5 L. Para el estudio del efecto de la acidez del suelo sobre la fitodisponibilidad del Ni en suelo tratado con LA, los tratamientos siguieron un modelo factorial 3 x 5 constituido por tres valores de pH, medidos en CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, 4,3, 5,3 y 5,9 con cinco dosis de LA equivalentes a 0, 15, 30, 45 y 60 Mg ha⁻¹ (base seca). Las dosis de LA fueron establecidas cuidando de no generar residuos contaminados, para lo cual, se consideró que la mayor dosis no alcanzara el límite máximo permitido para el Cd en área agrícola (3 mg kg⁻¹), por ser este el elemento más limitante (considerando apenas los EPT) de acuerdo con la Decisión de Directoría N^o 195-2005-E de la Compañía de Tecnología de Saneamiento Ambiental²² vigente en el Estado de São Paulo.

El pH del suelo fue ajustado a 5,3 y 5,9 mediante incubación por 30 días con aplicación de mezcla de carbonatos de calcio y

magnesio, de grado analítico, con relación molar Ca:Mg de 4:1. Seguidamente fue colocado 2 kg de tierra en macetas recubiertas internamente con saco plástico, se adicionó las dosis preestablecidas de LA, homogeneizó y se incubó por 30 días a temperatura ambiente.

Para identificar las alteraciones químicas provocadas por el LA en el suelo, una muestra de tierra fue retirada de cada tratamiento, la cual fue secada al aire y pasada por tamiz con abertura de malla de 2 mm y determinados el Ni disponible con el extractor DTPA de pH 7,3⁸, pH en CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, acidez potencial (H+Al), conductividad eléctrica (CE), materia orgánica, fósforo disponible, K, Ca y Mg intercambiables, suma de bases (SB), capacidad de intercambio de cationes (CIC) y saturación por bases (V), según métodos descritos en Raji et al.¹⁹ La interpretación de los resultados de los análisis químicos del suelo fueron realizados siguiendo los criterios establecidos en Raji et al.²⁰

La razón isotópica del Ni en las muestras de suelo de todos los tratamientos fue alterada por la adición de 100 mL de una solución que contenía 3 µg de Ni (NiSO₄) con una actividad de 148 kBq (4 µCi) de ⁶³Ni. Dos días después fue realizada la homogeneización de la tierra de cada maceta y se dejó incubar por 30 días. Todas las incubaciones fueron realizadas manteniendo la humedad del suelo a 70% de la capacidad de retención de agua, la que fue controlada por el peso medido en balanza y la reposición del agua evaporada cuando fue necesario.

Considerando que la concentración de potasio en el LA es baja, todos los tratamientos recibieron 150 mg kg⁻¹ del elemento en la forma de cloruro de grado analítico.

El tratamiento de referencia (0 Mg ha⁻¹ de LA) recibió fertilización nitrogenada, dosis de 50 mg kg⁻¹, en el momento de la siembra y a los 15 días de la germinación todos los tratamientos recibieron 150 mg kg⁻¹. Para evitar variación del pH del suelo por la fertilización nitrogenada, se utilizó una mezcla de 79,85% de N en la forma de nitrato de calcio y 20,15% en la forma de sulfato de amonio siguiendo la recomendación dada por Raji et al.²⁰ En este tratamiento también se adicionó 0,5 mg kg⁻¹ de Cu (sulfato de cobre); 0,5 mg kg⁻¹ de B (ácido bórico); 8,1 mg kg⁻¹ de Mn (sulfato de manganeso) y 0,2 mg kg⁻¹ de Mo (molibdato de amonio), todos en la forma de reactivos de calidad analítica.

En cada maceta fue sembrado 5 semillas de maíz (*Zea mays* L.) híbrido P30F80 y a los 5 días de la germinación fue realizado un raleo y dejado 2 plantas por maceta. A los 40 días de la germinación la parte aérea de las plantas (hojas y tallos) fue cortada aproximadamente a 1 cm de altura de la superficie de la tierra, lavadas con agua desionizada de conductividad 0,6 µS cm⁻¹, secadas en estufa a 65 °C, pesadas, molidas, y realizada digestión nitro-perclórica.²⁶ En las muestras líquidas obtenidas se analizó el Ni total y se midió la radioactividad del ⁶³Ni en un espectrómetro de centelleo líquido marca Wallac 1400, utilizando solución de centelleo líquido "Ultima Gold".

Los análisis de Ni fueron realizados por espectrometría de emisión con fuente de plasma inducida en un espectrómetro Perkin Elmer modelo 3000DV. Para el control de la fiabilidad de los análisis fue determinado el límite de detección del instrumento de medición²⁷ (0,005 mg L⁻¹) y utilizadas muestras de referencia certificadas de suelo (*National Institute of Standards & Technology SRM 2710*) y de arroz (*National Institute of Environmental Science NIES N° 10*) cuyos resultados obtenidos fueron concordantes con los valores certificados de acuerdo al estadígrafo t de Students al nivel de confianza de 95%.

Para la interpretación de los resultados fue realizado análisis de varianza y de regresión mediante el programa SAS.²⁸ Siempre que el análisis de varianza (prueba F) detectó diferencias significa-

tivas entre tratamientos, se realizó el análisis de comparación múltiple de los valores medios de los tratamientos a través de la prueba de Tukey a 5% de significación y evaluaciones por medio de regresiones lineales simples y polinomiales. La fitodisponibilidad de Ni fue analizada tanto, a través de la correlación lineal entre los resultados obtenidos del valor L, como de la extracción de Ni por DTPA con la cantidad del elemento acumulada en la parte aérea de las plantas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis realizados a las muestras de suelo después de la incubación con el LA y antes de realizar la siembra del maíz mostraron que la adición de dosis crecientes de un LA ácido al suelo provocó disminución del pH y aumentos de la acidez potencial H+Al (Figura 1). En la tierra de pH 5,3, de acuerdo con los criterios establecidos en Raji²⁰ de interpretación de los análisis de suelo para fines de fertilidad,²⁰ la acidez pasó de media para alta (pH 4,7) y en la tierra de pH 5,9 pasó de acidez baja para media (pH 5,2). En la tierra de pH 4,3 no hubo modificación significativa del pH (4,3 a 4,1) permaneciendo en acidez de clase muy alta debido a la falta de agentes neutralizadores en el mismo y a la capacidad buffer del suelo. Las variaciones que ocurren en el pH del suelo se deben a la neutralización gradual de iones HO⁻. El Al(OH)₃ precipitado, cuando fue adicionado los carbonatos de Ca y Mg para ajustar el pH de las muestras de suelo a valores aproximados de 5,0 y 6,0, se disuelve gradualmente para suministrar iones HO⁻ que neutralizan la acidez aportada por el LA, lo cual aumenta la concentración de iones Al³⁺ en la solución y, consecuentemente, también en la base de cambio de cationes del suelo, disminuyendo así el pH. Otra causa de la acidificación del suelo por el LA podría ser la mineralización de la materia orgánica que también aporta iones H⁺. En trabajo con dosis de LA de pH 6,3, de diferente origen al del presente estudio, fue reportada la disminución del pH del suelo con las dosis crecientes de LA causada por la mineralización de la materia orgánica aportada por el lodo.²⁹ La acidez potencial (H+Al) también aumentó linealmente con las dosis de LA (Figura 1). El mayor incremento ocurrió en la tierra de pH 4,3 donde no

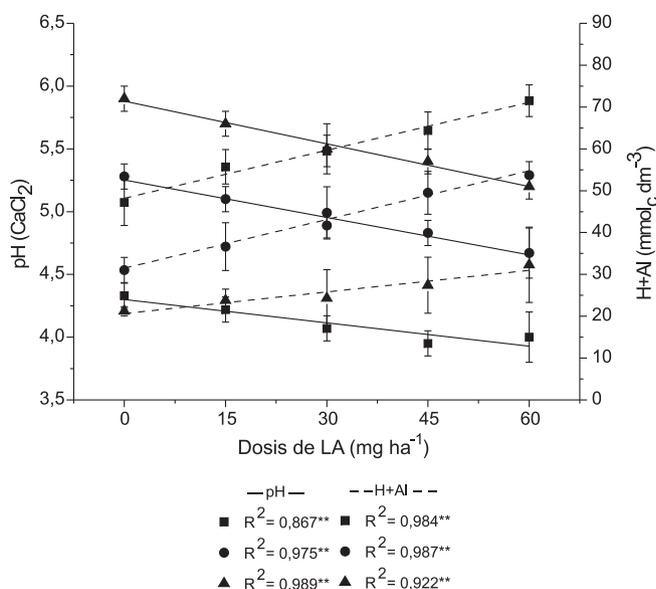


Figura 1. Alteraciones del pH y la acidez potencial del suelo (H + Al) con las dosis de LA en suelo de pH 4,3, 5,3 y 5,9. ** significativo a 1% de probabilidad por la prueba F

hay agentes neutralizadores de la acidez aportada por el LA (Tabla 1) mientras que, en las tierras de pH 5,3 y 5,9, el incremento de la acidez potencial fue inferior debido a la presencia de agentes neutralizadores aportados por los carbonatos de Ca y Mg adicionales.

La CE aumentó con las dosis de LA de 0,09 a 0,47 mS cm⁻¹ en la tierra de pH inicial 4,3, de 0,11 a 0,52 mS cm⁻¹ en la tierra de pH 5,3 y de 0,17 a 0,58 mS cm⁻¹ en la tierra de pH 5,9, medidos todos a 25 °C, debido al aporte de los elementos que contiene, fundamentalmente de Fe, Al, Ca, P, Mg y EPT (Ni + Cu + Zn + Mn + Cd + Pb + Cr) (Tabla1), que de acuerdo a las dosis de lodo utilizadas, las cantidades adicionadas de cada elemento y la sumatoria de EPT por kg de tierra variaron de 168 a 672 mg, 98 a 393 mg, 81 a 324 mg, 41 a 161 mg, 12,8 a 51,0 mg y 28 a 115 mg, respectivamente. Los aumentos de la CE, en relación al tratamiento testigo (0 Mg ha⁻¹ de LA), fueron de 491, 460 y 334% en los suelos de pH 4,3, 5,3 y 5,9 respectivamente, todos inferiores a 2,0 mS cm⁻¹ a 25 °C, que es el valor límite en extracto de saturación para el cual el cultivo de maíz es sensible.¹³ Aumentos de la CE de suelos tratados con lodo también fueron observados por Anjos³⁰ y Oliveira,³¹ quienes señalaron que aplicaciones sucesivas de lodo pueden ocasionar salinidad en el suelo y recomendaron el monitoreo de ese parámetro en suelos con adiciones sucesivas de LA.

El contenido de materia orgánica del suelo utilizado en el presente trabajo era clasificado como alto, según criterios en Raij²⁰ (Tabla 1). La variación con la adición del LA fue en media de 31,8 ± 1,9 a 43,7 ± 3,7 g kg⁻¹, representando 33, 27 y 49% con la mayor dosis de La en las tierras de pH 4,3, 5,3 y 5,9 respectivamente, manteniéndose dentro de la categoría de nivel alto²⁰ aunque ocurrió 25, 23 y 19% de mineralización, respectivamente, durante la incubación del suelo con el lodo.

El contenido de K intercambiable, en las tres tierras de diferente pH, aumentó 38% con la mayor dosis de LA, variando de 0,96 ± 0,06 mmol_c dm⁻³, valor inicial del suelo (Tabla 1), a 1,5 ± 0,1 mmol_c dm⁻³, clasificación baja,²⁰ debido al bajo contenido del elemento en el lodo, razón por la cual fue decidido adicionar KCl en todos los tratamientos antes de la siembra.

El P disponible de los tratamientos testigo (0 Mg ha⁻¹ de LA) mostraron una disminución del 60%, en media, del valor original. Durante la incubación, el 20% de la materia orgánica del suelo fue mineralizada en esos tratamientos y consecuentemente pudieron ser liberados sitios de adsorción que ocupaba la materia orgánica y con ello aumentado la adsorción del P y reducido su disponibilidad. Factores como el pH, materia orgánica y cationes divalentes ligados a las arcillas regulan la fijación de fosfatos en el suelo.¹³ La disponibilidad de P en suelo ácido aumenta con el incremento del pH, alcanza el máximo en pH próximo a la neutralidad, a partir del cual comienza la precipitación de fosfatos de calcio de baja solubilidad y disminuye la disponibilidad. Hubo aumentos significativos del P disponible con las dosis de LA que, según los criterios establecidos en Raij,²⁰ fue desde la clase de muy bajo, 5 mg dm⁻³, en la tierra de pH 4,3 y bajo, 7,8 y 9,3 mg dm⁻³ en las tierras de pH 5,3 y 5,9, respectivamente, para medio (16 a 40 mg dm⁻³) en las dosis de 15 y 30 Mg ha⁻¹ y alto (41 a 80 mg dm⁻³) en las dosis de 45 y 60 Mg ha⁻¹. Además de ser fuente de P, el lodo puede actuar en la disminución de la adsorción del elemento en el suelo, debido a la materia orgánica del mismo que puede suministrar iones orgánicos que compiten con el fosfato por los sitios de adsorción.¹³

En el Ca y Mg intercambiables, fue observado aumentos lineales significativos (Figura 2) con las dosis de LA. La concentración de Ca y Mg intercambiable en la tierra de pH 4,3 tuvo un aumento de 178 y 50% respectivamente, con la mayor dosis de LA, de 66 y 27%, respectivamente en la tierra de pH 5,3 y de 58 y 28% en la

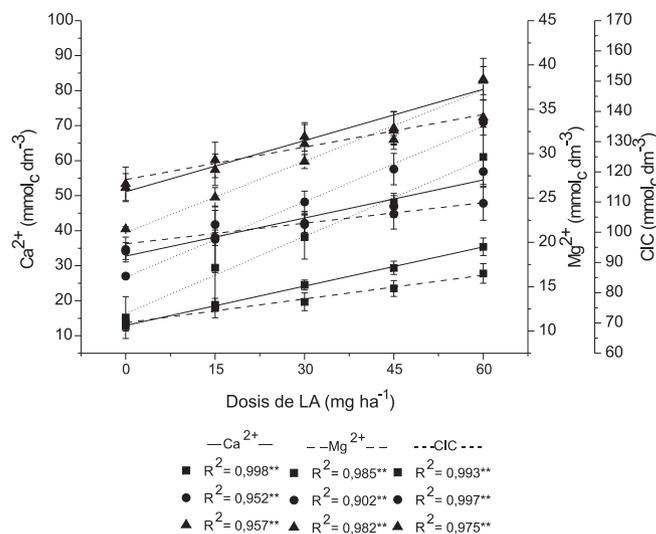


Figura 2. Alteraciones del Ca y Mg intercambiables y la capacidad de intercambio de cationes, con las dosis de LA en suelos de diferente pH ■ 4,3, ● 5,3 y ▲ 5,9. ** significativo a 1% de probabilidad por la prueba F

tierra de pH 5,9, respectivamente. El menor incremento relativo en las tierras de pH 5,3 y 5,9 se debió a la mayor cantidad de Ca y Mg que había en esos suelos como consecuencia del encalado realizado para el ajuste de la acidez, que elevó el Ca intercambiable de la clase baja para media y alta en las tierras de pH 5,3 y 5,9, respectivamente. Posteriormente, con la adición de lodo, la cantidad de Ca intercambiable pasó de la clasificación baja para media en la tierra de pH 4,3 y de media para alta²⁰ en la tierra de pH 5,3, manteniéndose alto en la tierra de pH 5,9. La cantidad de Mg intercambiable inicial del suelo (Tabla 1) ya era alta (> 8 mmol_c dm⁻³)²⁰ y la adición tanto de carbonato para ajuste del pH, como del LA aumentaron su concentración, mas no su categoría según Raij *et al.*,²⁰ por ser esa la mayor.

La capacidad de intercambio de cationes (CIC) fue mayor en la tierra de pH 5,9 y linealmente creciente y significativa con las dosis de LA en las tres tierras de diferente pH (Figura 2). Ese aumento podría ser atribuido al incremento de la materia orgánica la cual presenta sitios activos constituidos por grupos funcionales carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, amínicos y alcohólicos, entre otros, que dependiendo del pH poseen capacidad variable de ligar e intercambiar iones.³² A medida que el pH aumenta los iones H⁺ hidrolizables de la MO van siendo neutralizados dando lugar a cargas negativas que adsorben Ca y Mg. La mayor influencia de la materia orgánica del lodo en las propiedades químicas del suelo está en la alteración del complejo coloidal de este. Correlaciones significativas de la CIC con las variaciones de la MO, Ca y Mg intercambiables y la acidez potencial causadas por las dosis de LA pueden ser observadas en la Figura 3. A pesar de la alta correlación significativa entre dosis de lodo y la CIC (Figura 2), se destaca que, como observado por Oliveira,³¹ la determinación de la CIC por la suma de bases intercambiables y la acidez potencial, conforme fue realizado en el presente trabajo, puede ocasionar la sobrestimación de ese índice por causa de los aportes de Ca y Mg contenidos en el lodo.

La CIC en el presente trabajo fue calculada por la sumatoria de las bases intercambiables y la acidez potencial. El mayor incremento de la CIC, relativo al tratamiento de referencia (sin adición de LA) causado por la adición de lodo, fue de 74% en la tierra de pH 4,3, coincidiendo con el mayor incremento relativo de K, Ca y Mg intercambiables y el incremento de la acidez potencial H+Al.

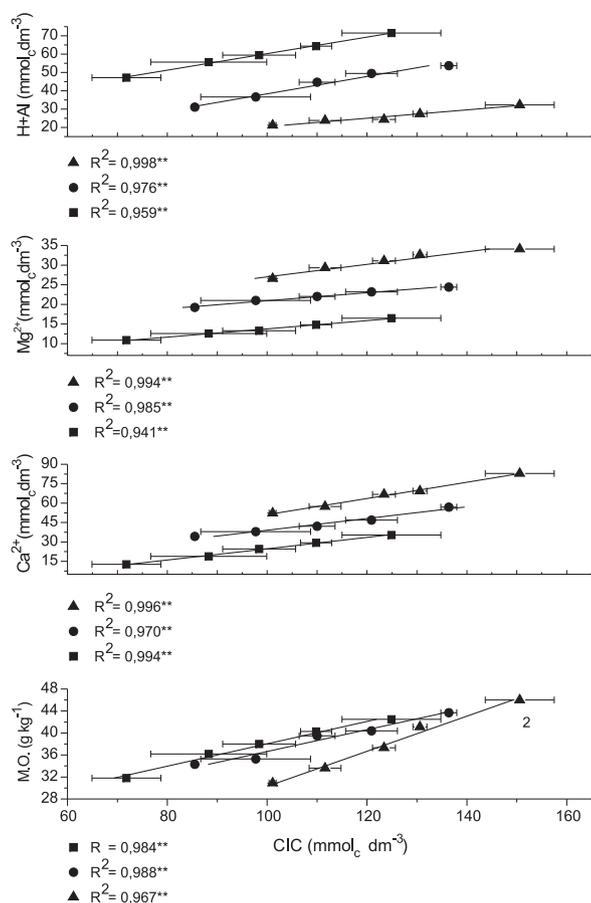


Figura 3. Correlaciones de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) con la materia orgánica (M.O.), el Ca²⁺ y Mg²⁺ intercambiables y la acidez potencial (H + Al). ** significativo a 1% de probabilidad por la prueba F

Correlaciones positivas de la CIC con el incremento del pH del suelo fueron observadas dentro de cada dosis de lodo (Figura 4). La contribución de la MO y las cargas negativas aumentadas en la superficie de los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo, producto del aumento del pH, favorecieron el incremento de la CIC.

La disponibilidad de los iones metálicos en la solución del suelo, entre ellos los nutrientes para las plantas, depende del pH, CIC, temperatura, concentración de materia orgánica, textura y composición arcillosa del suelo, aireación y competición con otros cationes por los sitios de adsorción, entre otros factores.^{6,7,13}

El pH del suelo y las variaciones del fósforo disponible, de la CIC, de la acidez potencial (H+Al), de la MO y del suministro de otros elementos, posiblemente a niveles antagónicos en el suelo, con las dosis de LA, justifican las diferencias encontradas en el rendimiento de masa seca aérea de las plantas de maíz, tenor y rendimiento del Ni (Tabla 2) así como de la disponibilidad (Ni-DTPA) (Tabla 3) y fitodisponibilidad (Valor L) de ese elemento (Tabla 4).

En general, de acuerdo con los resultados del análisis estadístico de la comparación múltiple de los valores medios de los tratamientos a través de la prueba Tukey, la producción de materia seca aérea de las plantas (Tabla 2) fue baja debido a factores como baja disponibilidad de nutrientes y pH inferior a 5,5 en algunos tratamientos con lodo que resulta perjudicial para el desarrollo de la cultura de maíz.³³ En la fase inicial de crecimiento de las plantas, con diez días de crecimiento, fue observada una manifestación

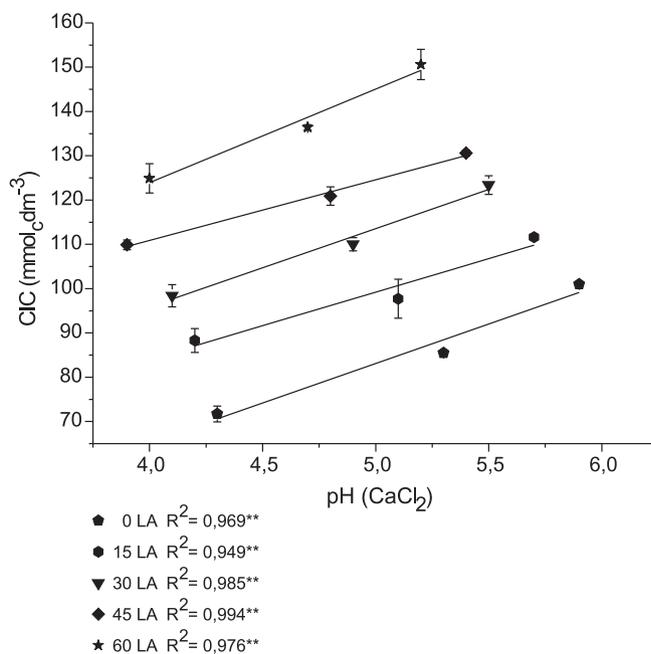


Figura 4. Correlaciones entre la capacidad de intercambio catiónico (CIC) con el pH del suelo dentro de cada dosis de LA. ** significativo a 1% de probabilidad por la prueba F

visual de deficiencia, típica de N y P, siendo más intensa en los tratamientos de referencia (dosis 0 de LA), 15 Mg ha⁻¹ y 30 Mg ha⁻¹ de LA, las que fueron superadas cinco días después con la aplicación de fertilizante nitrogenado. No fue adicionado fertilizante fosfórico para evitar efectos sobre la disponibilidad del Ni por otros factores diferentes a los del lodo. Comportamiento similar de deficiencia nutricional en cultivo de maíz fertilizado con LA en un Oxisol fue reportado por otros autores.³⁴

La aplicación de LA aumentó la producción de materia seca (Tabla 2) con poca o ninguna variación entre las dosis de LA según se observa de los resultados de la prueba Tukey de comparación múltiple de los valores medios de los tratamientos. En la tierra de pH 5,3 no hubo diferencias en el rendimiento de materia seca entre los tratamientos con LA, sin embargo en las tierras con pH 4,3 y 5,9 hubo disminución del rendimiento en las dosis de 45 Mg ha⁻¹ y 60 Mg ha⁻¹. Las causas de ese comportamiento pudieron ser varias, entre ellas, la disminución del pH y aumento de la acidez potencial (H+Al) de la tierra causada por el LA (Figura 1). Esas condiciones probablemente causaron toxicidad a nivel de la raíz limitando el desarrollo de las plantas. Por otra parte, la disponibilidad de metales en el suelo es aumentada con la disminución del pH del suelo⁷ y por tanto, la presencia de altas concentraciones de otros elementos aportados por el LA puede que hayan causado desequilibrio nutricional en el suelo o toxicidad a nivel de la raíz afectando también el desarrollo de las plantas.

La concentración de Ni en las plantas aumentó con las dosis de LA (Tabla 2). En las tierras de pH 4,3 y 5,3, el mayor incremento fue en la dosis de 60 Mg ha⁻¹ de LA con aumentos de 129 y 285% respectivamente en relación al tratamiento sin aplicación de lodo. Con las dosis de lodo, el Ni suministrado fue creciente, la acidez de la tierra aumentó (Figura 1) y consecuentemente incrementó la disponibilidad del elemento de forma lineal con correlación significativa (Tabla 3). En los tratamientos con lodo, la concentración de Ni en las plantas de la tierra de pH 5,3 fue mayor que en la tierra de pH 4,3 debido, posiblemente, a la menor acidez (Figura 1), mayor CIC (Figura 2) y mejores condiciones nutricionales para el desarrollo de las plantas. En tal caso, se combinan dos factores

contrarios, el aumento de pH del suelo disminuye la disponibilidad del metal en el suelo^{6,7,35} como puede comprobarse en la Tabla 3, pero al mismo tiempo las plantas tienen mejores condiciones para su desarrollo y como resultado extraer mayor cantidad del elemento. En la tierra de pH 5,9, el aumento de la concentración de Ni en las plantas ocurrió hasta la dosis de 30 Mg ha⁻¹ y disminuyó con las dosis mayores a valores inferiores al del resto de los tratamientos. En esas condiciones puede haber ocurrido un bloqueo de absorción del Ni por las raíces o del transporte de la raíz hacia la parte aérea por antagonismo con otros elementos. El Ni y manganeso presentan antagonismo en el suelo ligado a la rizosfera pudiendo el manganeso hasta inducir la deficiencia de Ni en las plantas.^{6,7} Otros elementos como el Ca, Mg y P presentan antagonismo con el Ni,^{6,36} y como fue mostrado en las variaciones químicas de la tierra causadas por el LA, la concentración de Ca y Mg aumentó con las dosis de lodo aplicado (Figura 2) así como la de fósforo según fue discutido arriba. Por otra parte, varios son los factores que determinan menor disponibilidad de los elementos en el suelo, entre ellos, el aumento del pH, de la CIC, de la concentración de materia orgánica y las fracciones del suelo a las que se asocia el Ni.^{6,7,13} Reis,³⁷ estudió la distribución del Ni aplicado vía lodo en las diferentes fracciones del suelo y encontró que el elemento era fijado fundamentalmente en las fracciones óxido y residual de mayor energía de retención. La disponibilidad del Ni en el suelo es determinada por los procesos de adsorción y de formación de complejos inorgánicos y organo-minerales con los componentes de la fase sólida del suelo y condicionado por el pH.

La concentración de Ni en la planta, en todos los tratamientos, coinciden con las reportadas en plantas de maíz cultivadas en suelos

Tabla 2. Materia seca de la parte aérea de las plantas, concentración y Ni acumulado en la parte aérea de las plantas de maíz en suelo de diferente pH tratado con LA

Dosis de LA	pH inicial de las muestras de suelo					
	4,3		5,3		5,9	
(Mg ha ⁻¹)	Materia seca (g maceta ⁻¹)					
0	1,39 c	B	1,56 b	A	1,78 c	A
15	2,07 b	A	2,10 ab	A	2,07 c	A
30	2,49 a	A	2,37 a	A	2,61 b	A
45	2,03 b	B	2,46 a	B	3,98 a	A
60	1,61 c	C	2,31 a	B	2,83 b	A
	Concentración de Ni (µg g ⁻¹)					
0	2,45 d	A	1,56 c	B	1,80 b	B
15	2,88 c	C	5,13 b	B	8,58 a	A
30	3,15 c	C	5,32 b	B	8,91 a	A
45	4,41 b	B	5,56 b	A	1,41 c	C
60	5,63 a	A	6,01 a	A	1,56 c	B
	Ni acumulado (µg por maceta)					
0	3,41	A	2,43	B	3,21	A
15	5,97	C	10,78	B	17,73	A
30	7,85	C	12,63	B	23,22	A
45	8,94	B	13,68	A	5,62	C
60	9,08	B	13,89	A	4,42	C
Modelo	y = -0,002x ² + 0,20x + 3,3		y = -0,005x ² + 0,49x + 3,1		y = -0,02x ² + 0,99x + 4,7	
R ²	0,9637*		0,8808*		0,6758*	

Valores con letras iguales, minúsculas en las columnas y mayúsculas en las líneas no difieren a 5% por la prueba de Tukey. *Indica correlación significativa ($P \leq 0,01$) por la prueba *F*.

tratados con lodo⁷ y son inferiores a 13 µg g⁻¹ reportado por Malavolta³⁵ como nivel tóxico.

Incrementos en el Ni acumulado por las plantas con la aplicación de lodo son explicados por la presencia del elemento en ese residuo, aumentos del rendimiento de masa aérea y de la solubilidad y disponibilidad causados por las variaciones químicas del suelo inducidas por el lodo. El Ni acumulado en las plantas fue creciente con las dosis de LA y se ajustaron a un modelo de correlación cuadrático significativo (Tabla 2). En la tierra de pH 5,9, los tratamientos de 30 Mg ha⁻¹ y 60 Mg ha⁻¹, con los mayores rendimientos de materia seca, comparados con todos los tratamientos, son los de menor concentración de Ni en las plantas y como resultado presentan la menor acumulación del elemento. Esta observación indica disminución de la fitodisponibilidad de Ni en esas condiciones de la tierra a pesar que la disponibilidad del elemento, determinada por la extracción con DTPA, muestra los mayores valores (Tabla 3). Dentro de las dosis de LA de 15 Mg ha⁻¹ y 30 Mg ha⁻¹ también se observó aumento del Ni acumulado con el incremento del pH alcanzando los mayores valores en la tierra de pH 5,9, tratamientos estos que presentaron la mayor concentración de Ni en planta (Tabla 2), mientras que, la disponibilidad de Ni (Ni-DTPA) disminuyó (Tabla 3). Estas observaciones, que parecen contradictorias, tienen su explicación lógica cuando se considera que, la absorción de elementos por las plantas es función de la conjugación de factores físicos, químicos y químico-físicos del suelo que definen la disponibilidad, con los factores bioquímicos y fisiológicos de las plantas que determinan la fitodisponibilidad.

La cantidad de Ni extraído con el extractor DTPA de pH 7,0²⁴ es mostrada en la Tabla 3. Las correlaciones lineales significativas demuestran el incremento de Ni extraído con el aumento de las dosis de LA en los tres suelos de diferente pH. Ese aumento con la dosis de LA puede estar influenciado por el aumento de la cantidad de Ni adicionada vía lodo y por el aumento de la acidez del suelo como mostrado en la Figura 1, condiciones que favorecen el incremento del elemento en el suelo y la solubilidad de sus compuestos. Puede observarse que dentro de cada dosis de LA, la cantidad de Ni extraído por DTPA disminuye con el aumento del pH de la tierra. Varios aspectos de los datos de extracción de Ni disponible por DTPA demuestran que este método refleja, por sí solo, el carácter solamente químico-físico del método. Primero, los valores de correlación lineal significativos indican que no hubo otras influencias diferentes a las de origen químico, o sea, a mayor o menor pH de la tierra, correspondió menor o mayor solubilidad del metal y

Tabla 3. Disponibilidad de Ni (Ni-DTPA) en suelo de diferente pH tratado con LA y correlaciones con las dosis de lodo

Dosis de LA	pH inicial de las muestras de suelo					
	4,3		5,3		5,9	
(Mg ha ⁻¹)	µg kg ⁻¹					
0	37,3	A	38,0	A	21,0	B
15	106,3	A	85,3	B	46,0	C
30	218,0	A	155,0	B	107,0	C
45	277,6	A	224,0	B	159,0	C
60	352,0	A	318,0	A	229,0	B
Modelo	Y=5,34x + 38,13		Y=4,66x + 24,33		Y=3,53x + 6,60	
R ²	0,991*		0,987*		0,979*	

Valores con letras iguales en las líneas no difieren a 5% por la prueba de Tukey. *Indica correlación significativa ($P \leq 0,01$) por la prueba *F*.

consecuentemente menor o mayor extracción química. Segundo, se observó que en la tierra de pH 5,9, el comportamiento del valor L con regresión cuadrática en relación a las dosis de LA no es reflejado por la extracción con DTPA que muestra correlación lineal positiva, o sea, refleja solamente el aspecto químico-físico y, por último, las correlaciones no significativas entre el Ni acumulado en la planta y la extracción de Ni con DTPA en las tierras de pH 5,3 y 5,9 (Tabla 5), demuestran que el extractor DTPA no fue un buen estimador de la fitodisponibilidad del Ni en suelo tratado con lodo y de pH adecuado para las plantas (pH > 5,0). Otros autores^{12,34} también reportaron que la extracción de Ni con DTPA (pH 7,3) no fue eficiente en la previsión de la disponibilidad para cultivo de maíz en Oxisolos tratados con lodo albañal.

El Ni fitodisponible (Valor L) en la tierra de pH 4,3 se ajustó significativamente a un modelo de correlación lineal positiva con las dosis de lodo y en las tierras de pH 5,3 y 5,9 a modelos de regresión cuadrática debido a la disminución que ocurrió en las mayores dosis de lodo (Tabla 4). De acuerdo con Marques,³⁸ la baja fitodisponibilidad en las dosis mayores de LA pueden ser atribuidas también al lodo, que actúa, simultáneamente, como fuente y agente inmovilizador de Ni.

Dentro de cada dosis de lodo, el comportamiento del valor L fue constante en el tratamiento de referencia sin aplicación de LA y creciente con el aumento de pH del suelo en los tratamientos de 15 Mg ha⁻¹ y 30 Mg ha⁻¹ (Tabla 4).

En los tratamientos con las dosis de 45 y 60 Mg ha⁻¹ de LA, el valor L fue mayor en la tierra de pH 5,3 y disminuyó en la tierra de pH 5,9. De forma general, el Ni fitodisponible determinado con el valor L muestra el mismo comportamiento del elemento acumulado en la parte aérea por las plantas, lo que es bien representado por las correlaciones significativas entre el Ni acumulado y el valor L mostrados en la tabla 5. Estos datos confirman que, el método isotópico del valor L es una función integrada de los factores químico-físicos que definen la disponibilidad de un elemento en el suelo y los factores bioquímico-fisiológicos de la absorción y transporte de elementos por las plantas y por tanto, debe ser considerado como un valor que representa mejor lo que acontece en la relación suelo-planta.

Ya que, el valor L fue obtenido por la relación de actividades del ⁶³Ni adicionado a la tierra y el de la planta que creció en esta,^{14,15} basado en que no se modifica el equilibrio químico de los elementos de la tierra y en la consideración que las plantas, actuando como extractoras, toman los elementos de aquella fracción en la tierra que participa en el intercambio con el radioisótopo adicionado,

Tabla 4. Fitodisponibilidad de Ni (Valor L) en suelo de diferente pH tratado con LA y sus relaciones con las dosis de lodo

Dosis de LA (Mg ha ⁻¹)	pH inicial de las muestras de suelo					
	4,3		5,3		5,9	
0	1,00	A	0,79	A	0,89	A
15	1,25	C	2,33	B	2,89	A
30	1,70	C	2,82	B	3,29	A
45	2,59	B	3,41	A	2,46	B
60	2,72	B	3,66	A	1,03	C
Modelo	$y = 0,03x + 0,89$		$y = -0,001x^2 + 0,09x + 0,88$		$y = -0,002x^2 + 0,15x + 0,98$	
R ²	0,949*		0,983*		0,979*	

Valores con letras iguales en las líneas no difieren a 5% por la prueba de Tukey. *Indica correlación significativa ($P \leq 0,01$) por la prueba F .

Tabla 5. Coeficientes de correlación lineal entre el Ni acumulado por la parte aérea de las plantas con el valor L de Ni del suelo y con el Ni-DTPA en suelo de diferente pH

Método	pH 4,3	pH 5,3	pH 5,9
valor L	0,839*	0,949*	0,739*
Ni-DTPA	0,883*	ns	ns

*Indica correlación significativa ($P \leq 0,01$) y ns no significativa por la prueba F .

fracción disponible, puede afirmarse que en los tratamientos de mayor valor L , el intercambio isotópico fue superior debido a la presencia de mayor cantidad de elemento disponible y/o mejores condiciones químico-físicas del suelo en que, las raíces de las plantas, a través de procesos de solubilización por la segregación de ácidos orgánicos de bajo peso molecular,³⁹ aumentan la extracción del elemento y la dilución isotópica, que finalmente termina reflejado en el aumento del valor L y consecuentemente incremento del elemento acumulado en la planta, como encontrado en las plantas de varios tratamientos en el presente trabajo.

A partir de los valores L (Tabla 4) y del Ni total presente en la tierra (Total de la tierra + adicionado con el lodo) fue posible calcular la fracción de Ni fitodisponible en cada tratamiento, las que fueron crecientes y variaron del testigo a la mayor dosis de lodo entre 10,1 y 21,5%, de 7,9 a 28,8% en las tierras de pH 4,3 y 5,3 respectivamente. En la tierra de pH 5,9, el aumento fue del testigo a la dosis de 30 Mg ha⁻¹ de 9,0 a 29,2% y disminuyó en las dosis de lodo de 45 Mg ha⁻¹ y 60 Mg ha⁻¹, a 20,5 y 8,1%, respectivamente.

Desde el punto de vista químico-físico, como demostrado por los resultados de la prueba Tukey de comparación múltiple de los valores medios de los tratamientos mostrados en la Tabla 3, al aumentar el pH de la tierra, la disponibilidad del Ni (Ni-DTPA) disminuye, lo que puede implicar menor dilución isotópica del radioisótopo adicionado al suelo y consecuentemente menor valor L . Pero considerando los factores fisiológicos de la extracción de elementos por las plantas, un pH mayor que aquel fisiológicamente adverso para estas, favorece el desarrollo de las mismas, en especial de la raíz y puede conducir al aumento de la extracción de elementos inclusive de fracciones en que estos están ligados de forma menos disponibles, consecuentemente esto puede causar aumento de la dilución isotópica y del valor L como fue obtenido en los tratamientos de mayor pH de la tierra (Tabla 4).

La reducción del valor L observada con las mayores dosis de lodo en la tierra de mejor pH (5,9) e índices químicos para el desarrollo de las plantas, Ca y Mg intercambiable, CIC y MO, podría ser explicada por las condiciones adversas de pH y acidez potencial provocadas por el lodo (Figura 1) en esa tierra y por factores antagónicos entre elementos que afectan la absorción y/o transporte del Ni de la raíz hacia la parte aérea de la planta.^{6,36} Ese comportamiento reafirma entonces que, la fitodisponibilidad de los elementos, nutritivos o no, es función de la conjugación de factores físicos, químicos y químico-físicos del suelo con los factores bioquímicos y fisiológicos de las plantas.

Considerándose la cantidad total de Ni en la tierra tratada con la mayor dosis de LA, las plantas extrajeron 0,04; 0,05 y 0,02% de Ni, en relación al Ni disponible (Ni-DTPA), 1,29; 2,18 y 0,97% y en relación al Ni fitodisponible (Valor L) 0,17; 0,19 y 0,22% en los suelos de pH 4,3, 5,3 y 5,9, respectivamente.

Las diferencias encontradas en relación a las concentraciones de Ni disponible y fitodisponible en las tierras utilizadas son debidas a las características intrínsecas de cada método.

CONCLUSIONES

La aplicación de lodo albañal ácido alteró las características químicas y químico-físicas de la tierra como pH, acidez potencial (H + Al), conductividad eléctrica, concentración de bases intercambiables (Ca, Mg e K), capacidad de intercambio catiónico, porcentaje de saturación por bases, la concentración de materia orgánica y el fósforo disponible así como aumentó la disponibilidad de Ni (Ni-DTPA), el rendimiento de materia seca aérea, la concentración y cantidad de Ni acumulado en las plantas de maíz.

La fitodisponibilidad de Ni (valor-L) para el cultivo de maíz aumentó con todas las dosis de LA ácido aplicadas en el Oxisolo (Typic Hapludox) de pH 4,3 y 5,3 y disminuyó con las dosis de 45 Mg ha⁻¹ y 60 Mg ha⁻¹ en el de pH 5,9.

La disponibilidad de Ni (Ni-DTPA) disminuyó con el aumento del pH de la tierra y la fitodisponibilidad (valor L) aumentó.

El método isotópico del valor L fue más eficiente que el método de extracción con solución de DTPA para determinar fitodisponibilidad de Ni en muestras de suelo de diferente pH tratado con lodo albañal, evidenciando que la fitodisponibilidad del Ni es función de la conjugación de los factores químicos y químico-físicos del suelo con los factores bioquímicos y fisiológicos de las plantas.

AGRADECIMIENTOS

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

- Binder, D. L.; Dobermann, A.; Sander, D. H.; Cassman, K. G.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2002**, *66*, 531.
- Tsutiya, M. T. Em *Biossólidos na agricultura*; Tsutiya, M. T.; Comparini, J. B.; Alem Sobrinho, P.; Hespagnol, I.; Torres de, C. P. de C.; Melfi, A. J.; José de Mello, W.; Marques, M. O., eds.; ABES: São Paulo, 2002, cap. 4.
- Silva, J. E.; Resck, D. V. S.; Sharma, R. D.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* **2002**, *26*, 487; Cavallaro, N.; Padilla, N.; Villarrubia, J.; *Soil Sci.* **1993**, *156*, 63; Oliveira, F. C.; Matiazzo, M. M. E.; Marciano, C. R.; Rosseto, R.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* **2002**, *26*, 505.
- Logan, T. J.; Chaney, R. L. *Proceedings of Workshop on Utilization of Municipal Wastewater and sludge on Land*, Riverside, USA, 1983.
- Reis, T. C.; Rodella, A. A.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* **2002**, *26*, 619.
- Alloway, B. J., ed.; *Heavy Metals in Soils*, 2nd ed., Blackie Academic & Professional: London, 1995.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H.; *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press: Boca Raton, 1992.
- Lindsay, W. L.; Norvell, W. A.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1978**, *42*, 421.
- Cantarella, H.; van Raij, B.; Quaggio, J. A.; *Resumos da 21^a Reunião Brasileira de Fertilidade de Solo e Nutrição de Plantas*, Petrolina, Brasil, 1995.
- Berton, R. S.; Valadares, J. M. A. S.; Camargo, O. A. de; Bataglia, O. C.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* **1997**, *21*, 685.
- Borges, M. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2000.
- Berton, R. S. Em *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*; Bettiol, W.; Camargo, O. A., eds.; Embrapa Meio Ambiente: Jaguariúna, 2000, cap. 16.
- Havlin, J. L.; Beaton, J. D.; Tisdale, S. L.; Nelson, W. L.; *Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management*, 7th ed., Prentice Hall: New Jersey, 2005.
- Larsen, S.; *Plant Soil* **1952**, *4*, 1.
- Fardeau, J. C.; Guiraud, G.; Marol, C.; *Fert. Research.* **1996**, *45*, 101.
- FAO World reference base for soil resources: draft; UNESCO: Paris, 1994.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Manual de métodos de análise de solo*, 2^a ed., EMBRAPA, CNPS: Rio de Janeiro, 1997.
- Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. S.; *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas*, IAC: Campinas, 1986 (Boletim Técnico, 106).
- van Raij, B.; Quaggio, J. A.; Cantarella, H.; Ferreira, M. E.; Lopes, A. S.; Bataglia, O. C.; *Análise química do solo para fins de fertilidade*, Fundação Cargill: Campinas, 1987.
- van Raij, B.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; Furlani, A. M. C.; *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*, 2^a ed., Instituto Agronômico de Campinas: Campinas, 1996 (Boletim Técnico, 100).
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*, CETESB: São Paulo, 2001.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, *Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E*, CETESB: São Paulo, 2005.
- Boaventura, G. R.; Santos, A. R.; Pinelli, M. P.; Dias, R. P.; *Anais do 25^o Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, Viçosa, Brasil, 1995.
- Kiehl, E. J.; *Fertilizantes orgânicos*, Ceres: Piracicaba, 1985.
- Andreoli, C. V.; Sperling, M.; Fernandes, F.; *Lodo de esgotos: Tratamento e disposição final. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*, UFMG: Belo Horizonte, 2001, vol. 6.
- Bataglia, O. C.; Furlani, A. M. C.; Teixeira, J. P. F.; Furlani, P. R.; Gallo, J. R.; *Métodos de análise química de plantas*, Instituto Agronômico de Campinas: Campinas, 1983.
- Analytical Methods Committee; *Analyst* **1987**, *112*, 199.
- SAS Institute; *2001. SAS system for Windows. Release 8.02*, SAS Institute: Cary, NC.
- Simonete, M. A.; Kiehl, J. C.; *Sci. Agric.* **2002**, *59*, 555.
- Anjos, A. R. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1999.
- Oliveira, F. C.; Mattiazzo, M. E.; Marciano, C. R.; Rosseto, R.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2002**, *26*, 505.
- Fassbender, H. W.; *Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina*, IICA: Turrialba, 1975.
- Malavolta, E.; *Elementos de nutrição mineral de plantas*, Agronômica Ceres: São Paulo, 1980.
- Anjos, A. R. M.; Mattiazzo, M. E.; *Sci. Agric.* **2001**, *58*, 337.
- Malavolta, E.; *Fertilizantes e seu impacto ambiental. Micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos*, Produquímica: Piracicaba, 1994.
- Epstein, E.; Bloom, A. J.; *Mineral nutrition of plants: Principles and perspective*, 2nd ed., Sinauer Associates: Sunderland, 2005.
- Reis, T. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
- Marques, M. O.; Melo, W. J.; Wanderley, J. M. de; Marques, T. A. En ref. 2, cap. 12.
- Marschner, H.; *Mineral nutrition of higher plants*, Academic: London, 1995.