

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**QUÍMICA E ABSORÇÃO DE ZINCO, COBRE E NÍQUEL POR
BRAQUIÁRIA (*Brachiaria decumbens* Stapf) EM SOLO
TRATADO COM BIOSSÓLIDO**

CARLOS ANTONIO CENTURIÓN MACIEL
Engenheiro Agrônomo

CAMPINAS
DEZEMBRO DE 2003

FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**QUÍMICA E ABSORÇÃO DE ZINCO, COBRE E NÍQUEL POR
BRAQUIÁRIA (*Brachiaria decumbens* Stapf) EM SOLO TRATADO
COM BIOSSÓLIDO**

Tese submetida à banca examinadora para
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Agrícola na Área de concentração de Água
e Solo

CARLOS ANTONIO CENTURIÓN MACIEL

Orientador: Prof. Dr. Otávio Antônio de Camargo

CAMPINAS

DEZEMBRO DE 2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C333q Centurión Maciel, Carlos Antonio
Química e absorção de zinco, cobre e níquel por
braquiária (Brachiaria Decumbens Stapf) em solo tratado
com bio sólido / Carlos Antonio Centurión Maciel.--
Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Otávio Antônio de Camargo.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Lodo. 2. Capim-braquiária. 3. Estatística agrícola.
4. Solos lixiviação. 5. Plantas efeito dos metais pesados.
I. Camargo, Otávio Antônio. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. III.
Título.

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Otávio Antônio de Camargo pela orientação e amizade;
- Ao Curso de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pela oportunidade e acolhida;
- À Fundação Pinhalense de Ensino pelo apoio e uso de suas dependências, materiais e equipamentos para a execução deste trabalho;
- Ao professor Dr. Newton Roberto Boni (*In memorian*) pela orientação inicial;
 - Aos pesquisadores e funcionários do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento "Sylvio Moreira" e do Centro de Solos e Recursos Agroambientais, do Instituto Agrônomo, pelas sugestões e facilidades concedidas;
- Aos professores Benedito de Freitas Bueno, Fernando Cesar Bertolani, Nirlei Maria de Oliveira, Gerson Araujo de Medeiros, Nilva Teresinha Teixeira, Carlos Roberto Espíndola e Odilon Leme da Costa pelas sugestões e contribuições relevantes a este trabalho;
- Aos funcionários do Laboratório de Solos do Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal (CREUPI), Paulo Sérgio Franco de Oliveira, Luciano Rissetto e Marcelo Acayabe, pelo auxílio nas análises de solo e plantas;
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

DEDICATÓRIA

A minha mãe, pelo exemplo de humildade e fé.
A meus irmãos, pela minha formação.

Dedico

A Leila, minha maior felicidade,
pela compreensão e sabedoria com que soube me incentivar
a conseguir este objetivo,

A meus filhos Maurício, Hugo Alberto e Gustavo pela graça divina em poder
compartilhar com eles este momento,

À minha nora Samanta e meu neto Filipe, pela esperança e alegria que nos
proporcionam,

A Deus, que sempre esteve presente em todos os momentos da minha vida.

Ofereço.

SUMÁRIO

	Pag.
AGRADECIMENTOS	ii
DEDICATÓRIA	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DOS ANEXOS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1. Caracterização do bioossólido.....	4
3.2. Potencial de uso agrícola do bioossólido.....	5
3.3. Parâmetros de valor agrônômico do bioossólido.....	7
3.4. Riscos de contaminação pelo uso de bioossólido.....	8
3.5. Reações do zinco, cobre e níquel no solo.....	10
3.6. Variabilidade espacial e propriedades químicas do solo	12
3.7. Biodisponibilidade do zinco, cobre e níquel no solo.....	13
3.8. Translocação do zinco, cobre e níquel em profundidade.....	15
4. MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1. Histórico e localização da área determinada como objeto de estudo.....	19
4.2. Origem e características do bioossólido utilizado no experimento.....	20
4.3. Estudos realizados de acordo com o esquema do experimento de bioossólido...24	
4.3.1. Variabilidade espacial das amostras analisadas.....	24
4.3.2. Procedimento para retirada da amostras de superfície e subsuperfície de solo e folha de capim braquiária para análise.....	26
4.3.3. Análise química de rotina: macronutrientes.....	27
4.3.4. Determinação do zinco, cobre e níquel do solo.....	27
4.3.4.1. Extração com solução de DTPA.....	27
4.3.4.2. Extração com solução de Mehlich	28

4.3.5.	Procedimento para retirada de folhas de capim braquiária	29
4.3.6.	Preparo e análise química do capim braquiária colhido	29
4.4.	Disponibilidade de nutrientes em casa de vegetação.....	30
4.4.1.	Escolha das parcelas para experimentação em casa de vegetação.....	30
4.4.2.	Delineamento experimental em casa de vegetação.....	31
4.4.3.	Coleta e análise de material vegetal.....	31
4.4.4.	Coleta e análise de solo com DTPA e Mehlich 3 após o terceiro corte da braquiária.....	31
4.5.	Translocação do zinco, cobre e níquel em profundidade.....	32
4.5.1.	Localização da área para avaliação do zinco, cobre e níquel em profundidade.....	32
4.5.2.	Análise de zinco, cobre e níquel das amostras escolhidas para avaliação de translocação em profundidade.....	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1.	Variabilidade espacial no campo.....	33
5.1.1.	Teores de zinco, cobre e níquel extraídos com solução de DTPA	33
5.1.2.	Teores de zinco, cobre e níquel extraídos com solução de Mehlich 3.....	40
5.1.3.	Absorção do zinco, cobre e níquel pela braquiária.....	45
5.2.	Disponibilidade de zinco, cobre e níquel.....	49
5.2.1.	Em condições de campo.....	49
5.2.2.	Em condições de casa de vegetação.....	50
5.2.2.1.	DTPA e disponibilidade de zinco, cobre e níquel	50
5.2.2.2.	Mehlich 3 e disponibilidade de zinco, cobre e níquel	51
5.3.	Translocação do zinco, cobre e níquel em profundidade.....	54
5.3.1.	Análise de zinco, cobre e níquel das amostras escolhidas para avaliação da translocação em profundidade.....	54
5.3.1.1.	Translocação do zinco em profundidade.....	55
5.3.1.2.	Translocação do cobre em profundidade.....	57
5.3.1.3.	Translocação do níquel em profundidade.....	59
6.	CONCLUSÕES.....	61
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Croqui da área de amostragem do solo e do capim braquiária	21
Figura 2. Seqüência de fotografias da época de implantação do experimento com biossólido	22
Figura 2a. Seqüência de fotografias da época de implantação do experimento com biossólido	23
Figura 3. Modelo esférico de semivariograma	24
Figura 4. Semivariogramas para os teores de Zn, Cu e Ni no solo extraídos com DTPA nas duas profundidades	35
Figura 5. Mapas de isolinhas e intervalos de confiança de Zn e Cu extraídos com DTPA.....	38
Figura 5a. Mapas de isolinhas e intervalos de confiança para valores de Ni extraídos com DTPA	39
Figura 6. Semivariogramas para os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com Mehlich 3 nas duas profundidades.....	41
Figura 7. Mapas de isolinhas e intervalos de confiança para valores de Zn e Cu de 0-20 e 20-40 cm extraídos com Mehlich 3	43
Figura 7a. Mapas de isolinhas e intervalos de confiança para valores de Ni de 0-20 e 20-40 cm extraídos com Mehlich 3	44
Figura 8. Semivariograma dos teores de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária nos três transetos amostrados	46
Figura 9. Mapas de isolinhas para valores de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária.....	48
Figura 10. Translocação do zinco em profundidade	56
Figura 11. Translocação do cobre em profundidade	58
Figura 12. Translocação do níquel em profundidade	59

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1. Disposição final de bioossólido nos Estados Unidos e Europa.....	5
Tabela 2. Principais parâmetros de valor agrônômico de dois bioossólidos, base seca.....	8
Tabela 3. Concentrações limites de metais no bioossólido, taxa anual máxima de metais e cargas cumulativas máximas permissíveis para aplicação em solos agrícolas, em mg kg ⁻¹ , base seca.....	9
Tabela 4. Conteúdo de metais pesados de bioossólidos obtidos na Região metropolitana de São Paulo (ETE Barueri) e Franca-SP.....	10
Tabela 5. Análise do bioossólido utilizado no experimento de milho.....	20
Tabela 6. Parâmetros de semivariograma e estatística descritiva para valores de Zn, Cu e Ni de 0-20 e 20-40 cm de profundidade, extraídos com DTPA.....	37
Tabela 7. Parâmetros de semivariograma e estatística descritiva para valores de Zn, Cu e Ni de 0-20 e 20-40 cm de profundidade extraídos com Mehlich 3.....	42
Tabela 8. Parâmetros de semivariograma e estatística descritiva para valores de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária.....	47
Tabela 9. Correlações entre o Zn, Cu e Ni do solo extraídos com DTPA e o Zn, Cu e Ni do solo extraído com DTPA e o Zn, Cu e Ni na folha da braquiária, nos três cortes realizados.....	50
Tabela 10. Correlações entre o Zn, Cu e Ni do solo extraídos com Mehlich 3 e o Zn, Cu e Ni na folha da braquiária, nos três cortes realizados.....	51
Tabela 11. Resultados de análise de variância (F calculado) entre os metais Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA, Mehlich 3 e três cortes de braquiária, nas cinco amostras de solo.....	53
Tabela 12. Teste de Tukey para médias de Zn, Cu e Ni obtidos com DTPA e Mehlich 3 nas cinco amostras de solo estudadas.....	54

LISTA DOS ANEXOS

	Pag.
Anexo 1. Características das cinco amostras de solo para experimentação em vasos.....	71
Anexo 2. Teores de Zn, Cu, Ni (mg dm^{-3}), extraídos com DTPA e Mehlich 3 das cinco amostras de solo para experimentação em vasos.....	72
Anexo 3. Teores de Zn, Cu e Ni, extraídos com DTPA a 0-20 e 20-40 cm.....	72
Anexo 4. Teores de Zn, Cu e Ni, extraídos com Mehlich 3 a 0-20 e 20-40 cm.....	75
Anexo 5. Teores de Zn, Cu e Ni (mg kg^{-1}) na folha de capim braquiária.....	76
Anexo 6. Atributos químicos das amostras superficiais de solo.....	77
Anexo 7. Correlações entre o Zn extraído pelos extratores DTPA e Mehlich 3 e o Zn absorvido pela braquiária e o pH, matéria orgânica e CTC do solo.....	79
Anexo 8. Correlações entre o Cu extraído com DTPA, Mehlich 3 e o Cu absorvido pela braquiária e o pH, matéria orgânica e CTC do solo.....	79
Anexo 9. Correlações entre o Ni extraído pelo DTPA, Mehlich 3 em superfície e subsuperfície e o Ni absorvido pela braquiária e o pH, matéria orgânica e CTC do solo.....	80
Anexo 10. Teores de Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) no solo e na braquiária (mg kg^{-1}).....	80
Anexo 11. Análise de rotina e de micronutrientes das três amostras escolhidas para amostragem em profundidade.....	82
Anexo 12. Teores de Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) em profundidade da Amostra 4 (biossólido: 0 Mg ha^{-1}).....	83
Anexo 13. Análise em profundidade (cm) do Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) da amostra 14 (biossólido: 40 Mg ha^{-1}).....	83
Anexo 14. Teores de Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) em profundidade da amostra 15 (biossólido: 60 Mg ha^{-1}).....	83
Anexo 15. Análise de variância para translocação de zinco em profundidade.....	83
Anexo 16. Teste de Tukey para zinco em profundidade.....	84
Anexo 17. Análise de variância para translocação de cobre em profundidade.....	85
Anexo 18. Teste de Tukey para cobre em profundidade.....	85
Anexo 19. Análise de variância para translocação de níquel em profundidade.....	86
Anexo 20. Teste de Tukey para níquel em profundidade.....	87

QUÍMICA E ABSORÇÃO DE ZINCO, COBRE E NÍQUEL POR BRAQUIÁRIA (*Brachiaria decumbens* Stapf) EM SOLO QUE RECEBEU BIOSSÓLIDO

Autor: **Carlos Antonio Centurión Maciel**

Orientador: **Prof. Dr. Otávio Antônio de Camargo**

RESUMO

Após a coleta, o tratamento das águas servidas gera o bio sólido, composto predominantemente orgânico com teores variáveis de nutrientes essenciais aos vegetais, constituindo-se numa opção atrativa para sua utilização como fertilizante orgânico e mineral ao mesmo tempo. Todavia, devem-se tomar as devidas precauções quanto à possibilidade de acúmulo íons metálicos que poderão ser lixiviados e pôr em risco a qualidade das águas superficial e subterrânea ou serem absorvidos pelos vegetais e, assim, ingressarem na cadeia alimentar.

Muitos experimentos têm sido conduzidos sobre o uso agrícola do bio sólido e suas conseqüências no solo e na planta, porém, a maioria de curta duração. São escassos os trabalhos de longo prazo que contêm informações sobre os efeitos de metais pesados contido no bio sólido, quanto à sua permanência sob formas assimiláveis, translocação em profundidade, absorção pelas plantas dentre outros, principalmente em solos sob clima tropical e subtropical.

Assim, procedeu-se à avaliação do Zn, Cu e Ni provenientes de uma área cujo solo é classificado como Latossolo Vermelho distrófico, argiloso do "Centro de Citricultura Sylvio Moreira" em Cordeirópolis-SP, onde foram aplicadas doses crescentes de bio sólido nos anos 1983 a 1987, o correspondente a 0, 20, 40, 60 e 80 Mg ha⁻¹ de bio sólido proveniente da ETE de Vila Leopoldina-SP, além dos tratamentos com 0, 50, 100 e 150 kg ha⁻¹ de N respectivamente e cultivados por quatro anos com milho.

Após o experimento a área permaneceu intacta, coberta com vegetação natural de capim braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf) até o ano 1999, quando foram realizadas as amostragens de solo e planta bem como o georeferenciamento de todos os pontos.

As amostras de solo a 0-20 e 20-40 cm de profundidade e de braquiária para fins de análise foram obtidas a partir do estabelecimento de três transetos paralelos distanciados de quinze metros com uma inclinação de 45 ° em relação a uma linha horizontal na base da área do antigo experimento, a cada três metros de distância em cada transeto, totalizando cinquenta pontos de amostragem.

De posse dos resultados de análise de solo e planta e fotografias da época de implantação, elaborou-se um mapa do projeto experimental com a localização dos tratamentos originais aplicados nos anos 1983 a 1987. Para análise da variabilidade espacial do Zn, Cu e Ni no solo e na planta utilizou-se do auxílio da geoestatística determinando-se os semivariogramas e respectivos mapas de isolinhas, além dos parâmetros calculados pela estatística descritiva.

Coletaram-se também amostras de solo que receberam originalmente quantidades crescentes de biossólido para estudos da biodisponibilidade do Zn, Cu e Ni em casa de vegetação. Estes solos foram semeados com braquiária em vasos com capacidade de 3 kg de solo. Após efetuados três cortes sucessivos de braquiária a cada noventa dias, procedeu-se à análise de Zn, Cu e Ni do solo dos vasos utilizando os extratores DTPA e Mehlich 3 e ainda os teores totais da planta.

Nas correlações entre os extratores de Zn, Cu e Ni e o absorvido pela planta, somente o Zn apresentou correlações positivas entre os extratores e o absorvido pela braquiária.

Para avaliação da movimentação dos elementos em profundidade, colheram-se amostras das áreas que receberam quantidades crescentes de biossólido em três trincheiras com 60 cm de lado e 80 cm de profundidade, segmentadas a cada 10 cm. Após quinze anos da aplicação do biossólido os metais permaneceram com maior intensidade na camada de 0-30 cm da superfície.

Palavras-chave: biossólido, braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf), geoestatística, biodisponibilidade, translocação, metais pesados.

CHEMISTRY AND SIGNAL GRASS (*Brachiaria decumbens* Stapf) UPTAKE OF ZINC, COPPER AND NICKEL IN BIOSOLID TREATED SOIL

Author: Carlos Antonio Centurión Maciel

Adviser: Prof. Dr. Otávio Antônio de Camargo

ABSTRACT

After catchment the handling of served waters generates biosolid, a predominantly organic compound with variable nutrient contents, which are essential to vegetables. It constitutes an attractive option to be used as a mineral and organic fertilizer. However, precautions must be taken regarding the possibility of metals being transported increasing the risk of the quality of surface and subterranean waters and the absorption by vegetables, becoming part of the alimentary chain.

Many experiments have been carried out about the agricultural use of biosolid and its consequences in soil and plants, but the majority of them resulting from short-term experiments. Studies on long term experiments are scarce and when they are found they do not have enough information about effects of heavy metals contained in the biosolid, about its permanence under labile forms, its *translocation* to depth and its absorption by plants, mainly in tropical and subtropical climate soils.

Therefore, it was evaluated the Zn, Cu and Ni elements proceeding from a tipic clayed haplodux in the “Centro de Citricultura Sylvio Moreira”, in Cordeirópolis, state of São Paulo, where increasing doses of biosolid were applied from 1983 to 1987 corresponding to 0, 20, 40, 60 e 80 Mg ha⁻¹ coming from the sludge treatment plant of the city of São Paulo, State of São Paulo, besides treatments with 0, 50,100 and 150 kg ha⁻¹ of N respectively and cultivated with corn for four years.

After the experiment, the area remained intact, covered with native signal grass (*Brachiaria decumbens* Stapf) vegetation, up to the year 1999 when the soil and plant sampling was accomplished in a georeferenciaded way. The soil samplings at 0-20cm and at 20-40 cm depths and aerial part of signal grass were taken with the purpose of analyses. They

were taken from the settlement of three parallel transept 15 meters apart each other with an inclination of 45° in relationship to the experimental area and 3 meters distant in each transept, totalizing fifty points of sampling.

Having the results of soil analyses, a map of the original experimental project indicating the site of treatment areas and photographs taken during the establishment of it, it was possible to situate the parts where biosolid application was held from 1983 to 1987.

In order to analyze the spatial variability of Zn, Cu and Ni amounts in soil and plant, geostatistics tools were used to determine the semivariograms and the respective maps of isolines, and, also, the parameters calculated by the descriptive statistics.

Soil samplings, that received increased quantities of biosolid, were also collected to provide studies on Zn, Cu and Ni bioavailability in green house. These soil samples were sown with signal grass (*Brachiaria decumbens* Stapf) seeds in 3 kg soil capacity pats. After three consecutive cuts in signal grass at each 90 days, the analyses of Zn, Cu and Ni in the soil of the pots extracted by DTPA and Mehlich 3 and the complete content of the plant were performed.

For the correlation between Zn, Cu and Ni extracted absorbed by the plant, only Zn showed positive correlation.

For the study of movement of Zn, Cu and Ni in depth, samples were taken in areas that received increased quantities of biosolid in trenches with 60 cm width and 80cm in depth. The Zn, Cu and Ni contents were analyzed at each 10 cm depth segment. After fifteen years from biosolid application metals remained more intensively in the 0-30 cm surface layer.

Key words: biosolid, signal grass (*Brachiaria decumbens* Stapf), geostatistics, bioavailability, translocation, heavy metals.

1. INTRODUÇÃO

O tratamento do esgoto e a retirada do lodo, resíduo obtido após o tratamento das águas servidas, domésticas ou industriais, vem se tornando uma necessidade ambiental considerável, a medida que as águas destinadas ao consumo da população vão se escasseando. A descarga direta das águas servidas nos corpos de água durante muito tempo e a demanda cada vez maior por água potável vêm forçando rigorosa fiscalização pelas autoridades competentes.

O aumento populacional, aliado ao desenvolvimento industrial, induzem a produção de grandes volumes de resíduos, que promovem desequilíbrios ao meio ambiente. Os resíduos sólidos, semilíquidos, líquidos e gasosos podem conter quantidades significativas de substâncias tóxicas, podendo contaminar as águas, os solos e o ar, afetando a qualidade de vida e o ambiente.

O uso agrícola do lodo de esgoto constitui excelente opção para o seu uso graças aos seus efeitos favoráveis para o sistema solo-planta, uma vez que contém apreciável quantidade de matéria orgânica, fundamental no aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos, e na disponibilidade de nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio, enxofre e micronutrientes, além dos benefícios nas propriedades físicas do solo (BETIOL & CARVALHO, 1982; JORGE et al. 1991; MELO et al. 1994).

Nos centros urbanos, os resíduos da atividade industrial, adicionam complexos produtos orgânicos e inorgânicos, modificam os componentes finais do lodo de esgoto, apresentando, com frequência, metais pesados, constituídos por grupo de elementos com densidade atômica maior que 5 g cm^{-3} , os quais, conforme a concentração, contaminam o ambiente (MALAVOLTA, 1994). Conforme ALLOWAY(1995), dentre os contaminantes inorgânicos, ocupam lugar de destaque os metais pesados: Cd (cádmio), Cu (cobre), Cr

(crômio), Hg (mercúrio), Mn (manganês), Mo (molibdênio), Ni (níquel), Pb (chumbo) e Zn (zinco).

Já existe atualmente uma consciência ecológica de que todo o resíduo deva ser previamente tratado antes de ser lançado no meio ambiente. A destinação adequada do biossólido é uma questão bastante delicada, pela possível presença de elementos nocivos à saúde humana, animal ou vegetal.

Muitos estudos têm sido conduzidos a esse respeito, porém a maioria decorrente de experimentação de curta duração, com resultados de caráter efêmero. Nacionalmente, há raras informações de experimentos de longa duração. Sabe-se entretanto, que a disponibilidade, em certas circunstâncias, poderá aumentar com o decorrer do tempo, colocando em risco o equilíbrio de sistema.

O impacto da aplicação do biossólido a longo prazo, tanto em solos de regiões tropicais como subtropicais úmidas, constitui uma linha de pesquisa de grande importância atual procurando caracterizar as formas químicas e a dinâmica dos metais pesados, suas ações e como eles agem nas suas diferentes frações químicas, com os componentes minerais e orgânicos do solo, visando ao planejamento sustentável do seu uso agrícola.

Ao se colocar no solo biossólido contendo metais pesados, estes permanecem imobilizados temporariamente sob diferentes formas químicas, algumas retidas com maior intensidade do que outras, dependendo das modificações na composição da matéria orgânica e na reação do solo, podendo se tornar disponíveis com o decorrer do tempo, ocasionando danos ao ambiente.

2. OBJETIVOS

- a. Avaliar a variabilidade espacial do Zn, Cu e Ni no solo, em superfície e subsuperfície e sua absorção pelo capim braquiária.
- b. Verificar a fitodisponibilidade do Zn, Cu e Ni em amostras superficiais e subsuperficiais de solos tratados com biossólido há quinze anos.
- c. Avaliar a absorção desses elementos no campo e em casa de vegetação, relacionando-a com a sua solubilidade ou biodisponibilidade nos extratores DTPA e Mehlich 3.
- d. Verificar a translocação e distribuição do Zn, Cu e Ni nas camadas superficiais do solo em diferentes tratamentos com biossólido.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Caracterização do biossólido

Conforme MELO & MARQUES (2000) a composição do lodo de esgoto varia, entre outros fatores, em função da origem, se industrial ou residencial e do processo utilizado na estação de tratamento. A composição média do esgoto doméstico é a seguinte: água, 99,9%; sólidos, 0,01%, dos quais, orgânico (proteínas, carboidratos, lipídeos), 70% e inorgânico (areia, sais, metais), 30%. A fração sólida, contendo componentes orgânicos e inorgânicos, é separada da água, após processos de digestão e desidratação. Dos componentes sólidos de origem orgânica ou inorgânica, a fração solúvel e coloidal permanecem na líquida. Os componentes orgânicos são utilizados como fonte de energia pelos microrganismos responsáveis pela estabilização do lodo de esgoto, o qual após devidamente higienizado, estabilizado e seco, é denominado biossólido.

À medida que as implantações de estações de tratamento de esgoto vão sendo realizadas, os acréscimos na disponibilidade de resíduos implicarão necessidade de implementação de infra-estrutura e logística para a adequada destinação do biossólido. Na região metropolitana de São Paulo-SP, para 2015, espera-se uma disponibilidade de 766 Mg dia⁻¹, base seca, com taxa média de acréscimo de 1,42 % ao ano.

TSUTIYA (2001) enumera as alternativas mais usuais para o aproveitamento e/ou destino final do lodo/biossólido na seqüência: para uso agrícola, em plantações florestais, disposição em aterro sanitário, reuso industrial (agregado leve, cerâmica, cimento, etc), incineração, recuperação de solos (áreas degradadas e de mineração) e disposição oceânica. Na Europa, com produção estimada em 7 milhões Mg ano⁻¹ e nos Estados Unidos, com cerca de 13 milhões Mg ano⁻¹, as alternativas mais usuais são: uso agrícola, disposição em aterro, incineração, disposição oceânica, recuperação de áreas degradadas e aplicação em áreas

florestais, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Disposição final de biossólido nos Estados Unidos e Europa

Disposição	Estados Unidos (%)	Europa (%)
Aterro	41	42
Uso agrícola	25	36
Incineração	16	11
Disposição oceânica	6	5
Reflorestam., áreas degradadas	12	6

Quanto à disposição oceânica, adotada em países com áreas urbanas costeiras, uma grande parte deles já não lançam seus lodos no mar, obedecendo um acordo feito em Helsinski, para eliminar a disposição oceânica até 1998.

Na Europa, CHANG & PAGE (2003) destacam a França que utiliza 65% do biossólido aplicado no campo, e na Inglaterra, com 45% do produzido, é aplicado nas áreas cultivadas.

3.2 Potencial de uso agrícola do biossólido

Conforme MELO & MARQUES (2000) a aplicação direta de biossólido na agricultura é uma alternativa mais sensata e útil, por ser constituído por componentes benéficos ao solo e às plantas. A matéria orgânica, pela sua capacidade de melhorar as características físicas e biológicas do solo, aliada à presença de macronutrientes, com destaque para o nitrogênio, fósforo, enxofre, cálcio e micronutrientes como o cobre, ferro, zinco, manganês, boro e molibdênio, tornam atrativa a disposição em solos cultiváveis.

Monitorando as características quanto ao conteúdo de metais pesados, organismos patogênicos e atração de vetores e conhecendo-se as condições do solo que irá receber o biossólido, assim como a taxa de aplicação e as culturas a serem implantadas, é possível seu uso sem esperar efeitos que prejudiquem a saúde ou o ambiente, por ser um produto semelhante a outros orgânicos de uso agrícola, tais como o esterco bovino, avícola, suíno, caprino etc. As culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar, café, citrus e floresta dentre outras,

têm obtido resultados satisfatórios com sua utilização, substituindo em parte os fertilizantes minerais e a calagem.

Alterações sobre efeitos na porosidade, agregação, retenção e infiltração de água num Latossolo Vermelho, distrófico, textura argilosa, foram observadas por JORGE et al. (1991) após aplicações de 40 e 80 Mg ha⁻¹ de bio sólido com e sem calcário. Houve alteração na relação entre os micro e os macroporos, na retenção de água e no índice de agregação, mesmo em solo com alta estabilidade de agregado, não alterando significativamente a densidade, a porosidade total e infiltração de água nas dosagens aplicadas parceladamente (20 Mg ha⁻¹) ou de uma única vez.

Em solos de regiões tropicais e subtropicais úmidas, a maioria altamente intemperizados, a matéria orgânica é de fundamental importância como componente da capacidade de troca catiônica (CTC) e fonte de nutrientes para a nutrição das plantas na mineralização. Neste sentido, MELO et al. (1994), cultivaram cana-de-açúcar em Latossolo Vermelho, distrófico, utilizando bio sólido nas dosagens de 4, 8, 16 e 32 Mg ha⁻¹ e verificaram que a dose de 32 Mg ha⁻¹ promoveu aumento significativo na CTC e teor de C-orgânico até os 230 dias da aplicação do resíduo. Nas dosagens menores o efeito do resíduo sobre o C-orgânico permaneceu até aos 77 dias para retornarem a seus valores originais.

Também OLIVEIRA et al. (2002) após duas aplicações anuais de bio sólido em Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar, verificaram aumentos nos teores de C-orgânico, condutividade elétrica e pH do solo. Aos 360 dias após aplicação do resíduo, os aumentos de C-orgânico foram de 13, 14 e 15% respectivamente para as doses de 33, 66 e 99 Mg ha⁻¹. No ano agrícola seguinte os aumentos foram de 17, 25 e 43% para as doses de 37, 74 e 110 Mg ha⁻¹ respectivamente, evidenciando que há possibilidade de incrementos de C-orgânico através de aplicações sucessivas e elevadas do resíduo orgânico. Para o pH, na primeira aplicação resultou em aumento de 1,9, 2,5 e 2,7 unidades e na aplicação seguinte, os acréscimos verificados foram de 2,6, 2,9 e 3,2 unidades em relação à testemunha verificando-se pequeno acréscimo em virtude do efeito de tamponamento do solo. Os autores justificam o efeito corretivo do resíduo graças à sua alcalinidade, por ter sido usado CaO durante o processo de higienização. Quanto à CTC, as alterações não foram proporcionais às doses aplicadas e sim diretamente relacionadas com as variações do pH ocasionadas pelo bio sólido.

Com relação ao fornecimento de nutrientes essenciais aos vegetais, os maiores

benefícios estão no fornecimento de nitrogênio, fósforo e cálcio. Assim, MELO & MARQUES (2000) informam que nos primeiros cultivos a eficiência do biofósforo como fonte de fósforo em comparação com o adubo fosfatado solúvel em água, varia de 20 a 80% dependendo do tipo de solo, clima e cultura, acrescentando que o fósforo do biofósforo, com baixa relação C/P, possui maior efeito residual quando comparado aos superfosfatos. O potássio, em geral, é deficiente no biofósforo não sendo capaz de atender as exigências nutricionais dos vegetais.

BERTON et al. (1989) utilizando cinco solos representativos do estado de São Paulo, após misturados com doses crescentes de biofósforo e cultivados com milho, constataram que houve elevação do pH e eliminação do alumínio trocável em todos os solos, aumentando o desenvolvimento das plantas em função do acréscimo na absorção de N, P, Ca, Mg e Zn.

SILVA et al. (2002) aplicando biofósforo com 100 g kg^{-1} de matéria seca em dose única de 54, 108 e 216 Mg ha^{-1} em Latossolo Vermelho distrófico, verificaram que na dose de 54 Mg ha^{-1} o fornecimento de nutrientes foi suficiente para três anos, com produtividade média de grãos de $4,7 \text{ Mg ha}^{-1}$ pela incorporação de 240 kg ha^{-1} de P_2O_5 , 320 kg ha^{-1} de N, 160 kg ha^{-1} de Ca e 13 kg ha^{-1} de K_2O , dentre outros, e que a dosagem de $189,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ seria suficiente para o rendimento máximo de milho. O fósforo presente apresentou eficiência de 125% nos três anos de cultivo ao ser comparado com o superfosfato triplo.

Como fonte de fósforo e alguns micronutrientes (P, Fe, Zn, Mn e Cu), DEFELIPO et al. (1991) avaliaram a eficiência do biofósforo em dois latossolos cultivados com sorgo, concluindo que houve efeitos positivos no rendimento de matéria seca e nos valores analisados de Fe, Mn, Zn e Cu na parte aérea.

3.3. Parâmetros de valor agrônomo do biofósforo

Em virtude da sua atuação como fornecedor de nutrientes essenciais às plantas, principalmente nitrogênio e fósforo, e de matéria orgânica como condicionadora de solo, o uso agrícola é o que se apresenta com maior potencial para disposição do biofósforo.

Na Tabela 2 constam as características agrônômicas de dois biofósforos, base seca, produzidos na ETE Barueri em São Paulo e na ETE Franca - SP, operados pela SABESP (valores adaptados de TSUTIYA, 2000).

Tabela 2. Principais parâmetros de valor agrônômico de dois biossólidos, base seca.

Parâmetros	ETE Barueri- SP	ETE Franca-SP
	Iodo digerido + cal	Iodo digerido + polímero
Nitrogênio total (N:g kg ⁻¹)	2,25	9,15
Fósforo (P:g kg ⁻¹)	5,7	6,9
Potássio (K:g kg ⁻¹)	0,008	0,29
Carbono Orgânico (C:g kg ⁻¹)	210	340
Cálcio (Ca:g kg ⁻¹)	72,9	21,3
Magnésio (Mg:g kg ⁻¹)	nd	2,5
Enxôfre (S:g kg ⁻¹)	5,1	20,7
Cobre (Cu:mg kg ⁻¹)	2,86	1,27
Ferro (Fe:mg kg ⁻¹)	15.080	27.253
Zinco (Zn:mg kg ⁻¹)	1.140	1.647
Manganês (Mn:mg kg ⁻¹)	81	230
Boro (B:mg kg ⁻¹)	nd	92
Molibdênio (mg kg ⁻¹)	nd	0,007
pH	11,0	6,6

Observa-se que, graças ao processo de condicionamento e desidratação do biossólido, as concentrações do nitrogênio e cálcio variam significativamente. O potássio, por ser solúvel em água, fica na maior parte no efluente líquido.

3.4. Riscos de contaminação pelo uso de biossólido

De acordo com BERTON (2000) os patógenos e compostos orgânicos contidos no biossólido são de pequena durabilidade; no entanto, os metais pesados podem permanecer no solo durante muito tempo, dificultando a sua remoção. No biossólido de origem urbana, adicionada de água de chuva e de esgoto industrial, os metais comumente encontrados são: Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, e Zn dos quais o Cu, Fe, Ni, Mn, Mo e Zn, são essenciais aos vegetais e o Co às bactérias fixadoras de nitrogênio. São indispensáveis aos animais o Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn contidos no biossólido. Já, quando o biossólido é

proveniente de áreas estritamente residenciais, a presença de metais pesados é reduzida.

CHANG & PAGE (2003) alertam que as quantidades de metais pesados adicionados no campo pela aplicação de biossólido são sempre maiores que as quantidades que podem ser removidas pela absorção das plantas e lixiviadas pelo solo. Como resultado, metais pesados são acumulados e suas concentrações aumentam em cada aplicação. Uma vez acumuladas naquele solo, o nível de metal e suas correspondentes concentrações em solução poderá permanecer elevada por longa data, mesmo seguida de suspensão da aplicação de biossólido. Também informam que a absorção de Cr, Cu Ni e Pb pelas plantas, cuja área recebeu biossólido, provavelmente não seja afetada pelo elevado nível de metal dissolvido dos solos, porém a concentração de Cd e Zn no tecido da planta aumenta com o conteúdo destes metais nos solos. Uma vez presente, os metais permanecerão neles por longo período. Aumentando a absorção de Cd e Zn do biossólido pelas plantas, poderá se tornar um legado permanente.

Para o estado de São Paulo está em vigor a norma CETESB p.4230 (CETESB, 1999) que estabelece as exigências para aplicação de biossólido visando ao atendimento de parâmetros ambientais. Determina as concentrações limites de metais que podem ser aplicados e também as cargas cumulativas máximas de metais permitidas para aplicação em solos agrícolas. Na Tabela 3 constam estes parâmetros.

Tabela 3. Concentrações limites de metais no biossólido, taxa anual máxima de metais e cargas cumulativas máximas permissíveis para aplicação em solos agrícolas, em mg kg⁻¹, base seca (CETESB,1999)

Metal	Concentrações limites (mg kg⁻¹)	Taxa de aplicação anual máxima (kg ha⁻¹)	Carga cumulativa máxima (kg ha⁻¹)
Arsênio	75	2,0	41
Cádmio	85	1,9	39
Cobre	4300	75	1500
Chumbo	840	15	300
Mercúrio	57	0,85	17
Níquel	420	21	420
Selênio	100	5,0	100
Zinco	7500	140	2800

Na Tabela 4 estão inseridos os teores de metais pesados contidos no biossólido, base seca, provenientes de área urbana com atividade industrial (ETE Barueri) e de área urbana mas predominantemente residencial (ETE Franca), citados por TSUTIYA (2000). Sendo a presença de metais pesados contidos no biossólido originária de efluentes industriais, o seu permanente controle é indispensável para não ultrapassar os limites estabelecidos.

Tabela 4. Conteúdo de metais pesados de biossólidos obtidos na Região Metropolitana de São Paulo (ETE Barueri) e Franca-SP

Poluente	ETE Barueri		ETE Franca
	março/97	Dez/97	1998
Arsênio (mg kg ⁻¹)	5,3	nd	<0,06
Cádmio (mg kg ⁻¹)	7,7	7,6	0,06
Chumbo (mg kg ⁻¹)	152	152	2,94
Cobre (mg kg ⁻¹)	619	664	6,19
Mercúrio (mg kg ⁻¹)	1,6	0,67	4
Molibdênio (mg kg ⁻¹)	5	nd	0,02
Níquel (mg kg ⁻¹)	211	268	0,38
Zinco (mg kg ⁻¹)	1850	1800	4,43

3.5. Reações do Zn, Cu e Ni no solo

De acordo com SHUMAN (1991) a concentração dos elementos Zn, Cu e Ni no solo, está em fluxo constante, influenciada por vários fatores entre os quais: umidade, pH, temperatura, condições de oxidação/redução, adição de fertilizantes e absorção por plantas. A água do solo é o fator mais importante, pois sob determinadas condições de umidade solubilizam-se ou ocorre difusão e, com a água livre sofrem influência gravitacional. Com o solo seco, os íons em solução estão mais concentrados, podendo ser precipitados ou adsorvidos. A maior parte dos micronutrientes metálicos na solução do solo não se encontram na forma iônica livre, mas estão complexados por ligações orgânicas e inorgânicas. Os micronutrientes existem na solução na forma de cátions, sendo adsorvidos pelas cargas da superfície dos coloides, onde estão presentes os aluminossilicatos, óxidos e hidróxidos de alumínio, de ferro e de manganês e matéria orgânica, sendo que a adsorção e dessorção

principalmente na superfície dos óxidos, controlam o teor dos metais em solução. Também a matéria orgânica do solo, ocorrendo sob formas solúveis em água e sólidas em vários estágios de decomposição, associam-se aos micronutrientes por quelação, e causam resistência à troca. Os óxidos de ferro e manganês são importantes na reação dos micronutrientes, pois ocorrem comumente como uma película envolvendo as partículas mais grosseiras ou concreções, e como discretas partículas de tamanho coloidal que, pela forte afinidade pelos íons metálicos, constituem principal fator de retenção do Zn, Cu e outros íons metálicos.

CAMARGO (1991) considera que a adsorção e a precipitação são os mecanismos principais que controlam os níveis de micronutrientes na solução do solo, sendo que, a adsorção pode ser reversível, parcialmente reversível ou irreversível, e ocorre na superfície coloidal segundo diversos mecanismos envolvendo ou não troca iônica, e juntamente com a atividade da solução do solo e a fase mineral, é o agente controlador da quantidade de elementos na solução. A precipitação depende da quantidade do mineral em equilíbrio na solução do solo. A adsorção ocorre em resposta a: concentração do íon em solução; concentração de elementos competidores pelos locais de adsorção; concentração de íon hidrogênio e formação e destruição de quelatos orgânicos e complexos inorgânicos. Na fração mineral, os constituintes importantes na adsorção são os minerais de argila e os óxidos cristalinos ou amorfos de ferro, alumínio e manganês. Os minerais de argila têm cargas negativas provenientes de substituição isomorfa e que atraem cátions. Por outro lado, apresentam oxigênio ou hidroxila, ligados a silício ou alumínio, que estão nas arestas onde pode haver complexação de hidroxila ou dissociação de hidrogênio, criando cargas negativas onde cátions podem ser adsorvidos e ânions sofrem repulsão. Da mesma maneira, pode haver adsorção hidrogeniônica ou dissociação de hidroxila formando cargas positivas, onde podem ser adsorvidos ânions por simples atração eletrostática. Essas últimas cargas negativas e positivas descritas são dependentes do pH da solução e, assim, de maneira geral, quando o pH aumenta, aumentam as cargas negativas e diminuem as positivas, então a adsorção de cátions aumenta e a de ânions diminui. Para os óxidos existe um mecanismo similar a este último, sendo a criação de cargas positivas ou negativas na superfície, também dependentes do pH.

CAMARGO (1991) ainda acrescenta que a matéria orgânica oferece sítios para a troca de cátions, mas sua grande afinidade com os metais é devida a ligantes ou grupos que

formam quelatos ou complexos com esses metais, dentre os quais os carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e alguns tipos de carbonila.

3.6. Variabilidade espacial e propriedades químicas do solo

Existem várias técnicas para analisar ou modelar estruturas de variabilidade espacial, dentre as quais o conjunto de técnicas da Geoestatística ou Teoria das Variáveis Regionalizadas, introduzida por MATHERON (1971) para estimativa de reservas de minerais e geologia. Essa técnica vem sendo utilizada também na área agrônômica em amostragem em experimentos agrícolas, levando em conta a possibilidade da área de cultivo não ser homogênea, como também da aplicação de técnicas de agricultura de precisão.

O semivariograma e o interpolador “kriging” (krigagem) são duas ferramentas de geoestatística utilizadas no estudo de variabilidade e reconhecimento de padrões espaciais em estudos relacionados à agricultura, como os que envolvem amostragem de solo.

De acordo com REICHARDT et al.(1986) pela própria natureza dos fatores responsáveis pela sua formação, o solo apresenta heterogeneidade, tanto vertical como horizontal. Em condições de campo, a única heterogeneidade considerada é em direção da profundidade, reconhecendo-se camadas ou horizontes de propriedades distintas. No entanto, com o avanço da ciência do solo e as exigências para altos níveis de produtividade, os modelos simples tem sido insuficientes e a necessidade de considerar a variabilidade nas três direções x, y e z, têm-se mostrado eficiente nas áreas de física, química, fertilidade e conservação do solo.

Na estatística clássica, a coleta de amostras de solo é de forma inteiramente casualizada, considerando cada observação como independente das demais, e a posição relativa de cada amostragem não é levada em consideração. Nela a variabilidade dos números medidos é descrita pela estimativa da variância e pelo coeficiente de variação. Esse mesmo

autor afirma ainda que outra forma de coletar amostras é por meio de um plano espacial determinado, sendo a amostragem ou medida regionalizada segundo transeções em dada direção x. Cada local de amostragem pode ser equidistante do outro, ou segundo um “grid” ou malha nas direções x, y com espaçamento constante, mantendo assim a constância da intensidade de amostragem em toda a área.

Segundo LIBARDI et al. (1986) enquanto na estatística clássica as amostras de solo são coletadas ao acaso, ignorando-se sua posição geográfica, na geoestatística os locais de amostragem são importantes. Em ambos os casos, a média e a variância poderão ser calculadas; todavia, somente a geoestatística espacial promove a obtenção da estrutura da variabilidade espacial porque considera a dependência entre as medidas, o que não acontece com a estatística clássica. Então a geoestatística é capaz de promover o desenvolvimento de uma tecnologia para amostragem e descrever a variabilidade espacial das propriedades do meio físico.

CARVALHO et al. (1998) ponderam que o estudo de variabilidade espacial das propriedades químicas e físicas do solo é particularmente importante em áreas onde o solo está submetido a diferentes manejos, pois a análise estatística pode indicar alternativas de manejo não só para reduzir efeitos da variabilidade do solo na produção de culturas, mas também para aumentar a possibilidade de se estimarem respostas dos atributos do solo em função de determinadas práticas de manejo. Os autores, estudando a variabilidade espacial das características físicas e químicas do solo submetido a três sistemas de cultivo, encontraram correlação espacial para o conteúdo de matéria orgânica nos três sistemas estudados. O alcance, parâmetro de distribuição espacial, para o monocultivo da cevada foi de 3 m, enquanto para os sistemas ervilhaca - aveia/girassol e pastagem/ervilhaca - aveia foi de 2 m, também constataram que houve menor variação para as propriedades físicas em relação às propriedades químicas.

Também sobre as características químicas, BERG & KLAMT (1997) detectaram ausência de correlação espacial ou efeito pepita puro, para valores de pH em áreas onde a aplicação de calcário não foi uniforme.

BERTOLANI et al (2000) ponderam que amostras separadas por distâncias menores que as determinadas para o alcance (**a**), são correlacionadas espacialmente, enquanto que as separadas por distâncias maiores não estão correlacionadas entre si.

3.7 Biodisponibilidade do zinco, cobre e níquel no solo

As metodologias existentes para avaliação das quantidades de Zn, Cu e Ni e outros metais pesados são vastas. Com os resultados das análises, a finalidade é a de quantificar no

solo os valores apropriados para a nutrição das plantas, e para os valores encontrados superiores à quantidade necessária para sua nutrição, predizer o nível de fitotoxicidade ou prováveis limites de metais pesados na planta aceitáveis para o consumo.

De acordo com MATTIAZZO et al. (2001) a previsão da quantidade de metais presentes no solo sob forma fitodisponível é uma tarefa complicada e dependente das características do solo, do metal avaliado, da planta e de outros elementos presentes, sendo extremamente difícil definir uma forma única de avaliação capaz de levar em conta todas essas variáveis.

Também LOGAN et al. (1997) após aplicação no solo de dosagens crescentes de biossólido até ao nível de 300 Mg ha⁻¹, base seca, e utilizando milho e alface como plantas-teste, verificaram que a absorção de Cd, Cu e Zn pelo milho aumentou significativamente com a aplicação de biossólido, porém de forma não linear, formando um platô. No entanto, este comportamento já não foi o mesmo para o Ni e o Pb. Quanto ao alface, os autores constataram acréscimo linear do Cd, Cu e Zn durante a aplicação nos dois primeiros anos, atribuída à mineralização dos metais do biossólido, concordando que a absorção destes metais pelos vegetais pode apresentar respostas do tipo linear, assintótica, sem resposta ou mesmo negativas, ou seja, a absorção de metais pesados pelos vegetais nem sempre ocorre, como seria o esperado, de forma linear e crescente conforme a taxa de aplicação utilizada.

PIRES & MATTIAZZO (2003) utilizando dois latossolos, um de textura arenosa e outro de textura argilosa, misturados com quatro diferentes biossólidos, avaliaram os teores de Cu e Zn do solo com os extratores químicos DTPA, Mehlich 3 e HCl 0,1 mol L⁻¹ e o Cu e Zn absorvidos pela planta de arroz, encontrando elevados coeficientes de correlação entre eles e portanto, representativos da fitodisponibilidade desses metais.

ANJOS & MATTIAZZO (2001) também determinaram a eficiência dos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich 3 e DTPA para determinação dos teores trocáveis e da água régia para os totais, na previsão da fitodisponibilidade de metais pesados presentes em dois latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho em vasos com capacidade de 0,5 m³ de terra. As correlações entre os teores de metais presentes nas várias partes da planta e teores de metais removidos pelos extratores estudados, mostraram eficiência na previsão de biodisponibilidade de Cu e Zn apenas para o extrator Mehlich 3 nas plantas de milho.

Nas culturas de aveia, centeio e beterraba, KUKIER & CHANEY (2001) utilizando

solos contaminados por atividade industrial e contendo níveis fitotóxicos de Ni, encontraram correlação entre os valores de Ni extraídos com solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, DTPA e os valores de Ni absorvidos pelas culturas citadas.

SIMONETE & KIEHL (2002) em amostras superficiais de um Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico incubadas com doses crescentes de bio-sólido e cultivadas com milho, determinaram no solo os teores de Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cd, Cr e Pb, extraídos por HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Mehlich 3 e DTPA e também na parte aérea do milho. Os autores encontraram correlações altamente significativas entre os teores de Zn e Cu extraídos pelos três extratores e os absorvidos pelo milho, enquanto que para o Mn destacaram-se o Mehlich 3 e o HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para o Fe, o DTPA e o HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram os mais eficientes. Para o Ni e os demais metais estudados, os extratores se mostraram pouco eficientes para predição da fitodisponibilidade.

3.8. Translocação do zinco, cobre e níquel em profundidade

BERTI & JACOBS (1998) afirmam que muitos trabalhos de longa duração com metais pesados provenientes da aplicação de bio-sólido têm constatado movimentação deles em profundidade, por lixiviação ou lateralmente, através de práticas culturais de preparo de solo ou da erosão, permanecendo sob formas disponíveis em quantidades significativamente superiores daqueles solos que não receberam bio-sólido. A permanência até os primeiros 30 cm da maior parte dos metais pesados aplicados e incorporados superficialmente, credita-se ao fenômeno de adsorção, limitando a sua mobilidade. Assim, após aplicação de bio-sólido durante nove anos, evidenciaram deslocamentos laterais de metais como resultado dos tratamentos culturais e em profundidade não constataram deslocamentos além dos 15-30 cm. Também o SO_4^{-2} proveniente da mineralização do bio-sólido tem importante implicação no comportamento do metal promovendo acidificação do meio e sendo intensamente lixiviado, induzindo o arrastamento dos cátions, além das formas móveis de quelantes orgânicos aos quais os metais são adsorvidos.

De acordo com MATOS et al. (1996) embora o solo possua grau de capacidade de retenção de metais pesados, quando esta é ultrapassada, os metais em disponibilidade podem ingressar na cadeia alimentar ou serem lixiviados e pôr em risco a qualidade dos sistemas

subjacentes de água subterrânea. A retenção dos metais pesados no solo pode se dar a partir dos argilominerais que possuem sítios negativos de adsorção, onde são adsorvidos por forças eletrostáticas. Também os metais podem ser complexados com compostos orgânicos e adsorvidos aos óxido de ferro, alumínio e manganês. Os autores, estudando a mobilidade e as principais formas de retenção do Cd, Zn, Cu e Pb de um Latossolo Vermelho-Amarelo, verificaram que a seqüência de mobilidade nos três horizontes do solo foi : Zn > Cd > Pb > Cu. A retenção do Cu foi intensa, considerando-se imóvel neste solo. Assim sendo, o Zn e o Cd oferecem maior potencial de risco à contaminação de águas subterrâneas por estarem na maior parte retidas na fração trocável. Esta retenção preferencial do Cu nas frações oxídica e orgânica, indica que em condições de competição iônica com o Zn e Cd, o Cu será adsorvido primeiramente, ocupando sítios de maior energia, restando ao Cd e Zn a ocupação de sítios de menor energia, apresentando maior risco potencial para a cadeia biológica e águas subterrâneas.

AMARAL SOBRINHO et al. (1998) estudando os metais pesados Cr, Ni, Cu, Zn e Pb provenientes de resíduo ácido siderúrgico, em colunas de um Argissolo Vermelho Amarelo, encontraram que o Pb, Cu e Cr foram retidos nos primeiros 5 cm da coluna de lixiviação. O Zn, Mn, Ni e Cd, tiveram aumento de concentração em profundidade predizendo potencial de contaminação.

McBRIDE et al. (1997) estudando o efeito residual de metais pesados do lodo após quinze anos de única aplicação de 240 Mg ha⁻¹, verificaram que os teores de Zn e Cu na solução do solo foram dez a vinte vezes mais altos que os da testemunha onde não foi aplicado biossólido. Significativa fração de Cu estava sob formas orgânicas complexas, móveis, permitindo seu deslocamento. O Zn e o Cd remanescentes na camada arável após quinze anos, permaneceram disponíveis às plantas, indicadas pelo excesso de absorção e sintomas de fitotoxicidade. Encontraram que 40% do Zn e Cu foram deslocados da camada superficial e que embora a movimentação de metais pesados através do perfil não seja substancial, frações de certos metais aplicados tem redistribuição e deslocamento na superfície por meio de processos físico-químicos ou biológicos, considerando-se como potencial de contaminação da água superficial e subsuperficial.

WILLIAMS et al. (1987) após intensa aplicação de biossólido durante oito anos consecutivos, observaram que os metais Cd, Cu, Pb, Zn, Cu e Cr contidos no lodo não foram

translocados em profundidade, mesmo em quantidades acumuladas de 1440 a 1800 Mg ha⁻¹. A disponibilidade dos metais, determinada pelo DTPA e HNO₃, foi maior para o Cd, Zn, Ni, Cu, Fe e Mn respectivamente. Mesmo com o aumento da acidez, em virtude da nitrificação, não houve significativa movimentação desses metais através do perfil, permanecendo entre a profundidade incorporada de 0-20 cm, até os 30 cm. Esta ausência de movimentação vertical, permanecendo os metais na zona de incorporação, os autores atribuem ao pH do solo e do lodo, à adsorção em óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, às reações de troca de cátions e reações para formas químicas mais estáveis.

OLIVEIRA & MATTIAZZO (2001,b) em solo cultivado com cana-de-açúcar onde foi aplicado biossólido de ETE/Barueri-SP durante dois anos e avaliadas nos teores de Zn, Cu, Ni, Cd, Cr e Pb nas profundidades de 30, 60 e 90 cm, verificaram que o Cu não proporcionou incrementos em seus teores nas camadas abaixo dos 0-20 cm e do Zn até o segmento de 40 a 60 cm de um ano para outro.

ANJOS & MATTIAZZO (2000) utilizando um Latossolo Vermelho distrófico e um Latossolo Amarelo distrófico, em vasos com 0,5 m³ de capacidade, aplicando cinco doses de 78 Mg ha⁻¹ de biossólido proveniente da ETE/Barueri-SP, num período de onze meses, não constatarem presença de Zn, Cu, Ni, Cd, Cr e Pb para camadas inferiores a 60 cm de profundidade, mesmo no Latossolo Amarelo com baixo teor de argila: 151 g kg⁻¹ e 161 g kg⁻¹ nas camadas de 0-30 cm e de 30 a 60 cm e pH de 4,3 e 4,2 respectivamente, não havendo portanto influência da textura e da acidez como mecanismos da lixiviação. Os autores atribuem este comportamento ao pH 7,5 do biossólido, que recebeu processo de tratamento denominado digestão anaeróbica do lodo ativado, com posterior adição de FeCl₃ e cal, elevando o pH para 7,4 nos dois solos utilizados.

Também, BERTONCINI & MATTIAZZO (1999) em três solos classificados como Neossolo Quartzarênico, Latossolo Vermelho Amarelo e Latossolo Vermelho, condicionados em tubos de percolação, incorporaram sucessivas quantidades de biossólido num total correspondente a 156 Mg ha⁻¹, num período de incubação de 310 dias. No líquido percolado pela passagem de soluções salinas, as análises de Zn, Cu, Ni, Cd e Cr presentes indicaram que a retenção de Cu, Ni, Cd e Cr aumentou com os teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ presentes no solo e que os elevados valores de pH e o aumento da matéria orgânica proporcionado pela adição do biossólido, influenciaram para a menor mobilidade desses

metais.

CAMOBRECO et al. (1996) acrescentam que embora seja unânime que os metais Zn, Cu, Ni, Cd, Cr e Pb são imóveis em solos cultivados, alguns fatores que promovem a mobilidade podem resultar em aumento de absorção pela planta ou sua lixiviação. Estes fatores incluem as características de cada metal, a quantidade e tipo de pontos de adsorção do solo, pH, a concentração de ânions orgânicos e inorgânicos complexantes e competição de cátions na solução do solo. Neste experimento de lixiviação em colunas de solo, quando utilizaram solos com estrutura indeformada tratada com metais como complexos orgânicos, constataram que a percolação dos metais Zn e Cu foram de 26 e 28% do aplicado e quando percolados apenas com água, para o Zn e Cu foram de 23 e 15% respectivamente. Já em colunas com amostra deformada, todos os metais foram retidos, mesmo aqueles como complexos orgânicos, subestimando a mobilidade de metais em condições de campo onde existem espaços para fluxos de líquido provenientes das raízes, fraturas, atividades dos organismos do solo, etc.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Histórico e localização da área determinada como objeto de estudo

Em virtude da dificuldade em se instalar e acompanhar um experimento de longa duração para estudo do efeito residual, biodisponibilidade, translocação e transformações possíveis de metais provenientes da aplicação de biofósforo, utilizou-se um trabalho realizado no período compreendido entre os anos de 1983 a 1987 no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Citricultura "Sylvio Moreira" do Instituto Agrônomo, em Cordeirópolis, estado de São Paulo, num Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa. O delineamento experimental original era constituído de onze tratamentos, com quatro blocos completos ao acaso, totalizando quarenta e quatro parcelas, cada uma delas constituídas de seis linhas de 7 m de comprimento e 1 m entre as linhas e cultivadas com milho. As oitenta e oito subparcelas foram instaladas em faixas dentro de cada bloco, com e sem adição de calcário, de acordo com (JORGE et al, 1991; MARTINS et al, 2003).

Os tratamentos utilizados, cujos números encontram-se no lado superior esquerdo de cada parcela na Figura 1, foram:

- 1.- Testemunha
- 2.- Biofósforo: 20 Mg ha⁻¹
- 3.- Biofósforo: 40 Mg ha⁻¹, parcelado em duas aplicações de 20 Mg ha⁻¹ ano⁻¹ em 1983 e 1984
- 4.- Biofósforo: 40 Mg ha⁻¹
- 5.- Biofósforo: 60 Mg ha⁻¹, parcelado em três aplicações de 20 Mg ha⁻¹ ano⁻¹ em 1983, 1984 e 1985
- 6.- Biofósforo: 60 Mg ha⁻¹
- 7.- Biofósforo: 80 Mg ha⁻¹, parcelado em 4 aplicações de 20 Mg ha⁻¹ ano⁻¹, em 1983, 1984, 1985 e 1986
- 8.- Biofósforo: 80 Mg ha⁻¹
- 9.- N na forma de uréia: 50 kg ha⁻¹
- 10.- N na forma de uréia: 100 kg ha⁻¹

11.- N na forma de uréia: 150 kg ha⁻¹

A partir de novembro de 1983, o bio sólido foi aplicado e incorporado a 15 cm de profundidade nas parcelas, sendo da mesma forma procedida nos anos de 1984, 1985 e 1986 para os tratamentos 3, 5 e 7 respectivamente. Nas Figuras 1 e 2 pode-se observar o croqui da área utilizada e os procedimentos durante a implantação do experimento com bio sólido, respectivamente. Após quatro plantios sucessivos de milho (MARTINS et al. 2003) o experimento foi concluído, tendo ficado a área em pousio de 1987 até 1999, regenerando uma vegetação composta basicamente por capim braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf).

4.2. Origem e características do bio sólido utilizado no experimento

O bio sólido aplicado entre os anos de 1983 a 1986, com 60% de umidade em média, foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), de Vila Leopoldina, São Paulo-SP, e sua análise consta da Tabela 5.

Tabela 5. Análise do bio sólido utilizado no experimento de milho

Características	1983	1984	1985	1986
C (g kg ⁻¹)	217	265	261	286
N (g kg ⁻¹)	14	16	16	9
C/N	15,5	16,6	16,3	31,2
Ca (g kg ⁻¹)	24	15	20	21
Mg (g kg ⁻¹)	9	6	7	12
K (g kg ⁻¹)	4	2	3	2
Na (g kg ⁻¹)	0,72	0,28	1,57	0,84
P(g kg ⁻¹)	8	2	2	2
Cu (mg kg ⁻¹)	791	975	1148	989
Zn (mg kg ⁻¹)	1888	2904	3326	4035
Ni (mg kg ⁻¹)	342	410	459	1240
Fe (mg kg ⁻¹)	38486	44363	41597	84436
Mn (mg kg ⁻¹)	315	423	479	223

Fonte: JORGE et al. (1991); MARTINS et al. (2003)

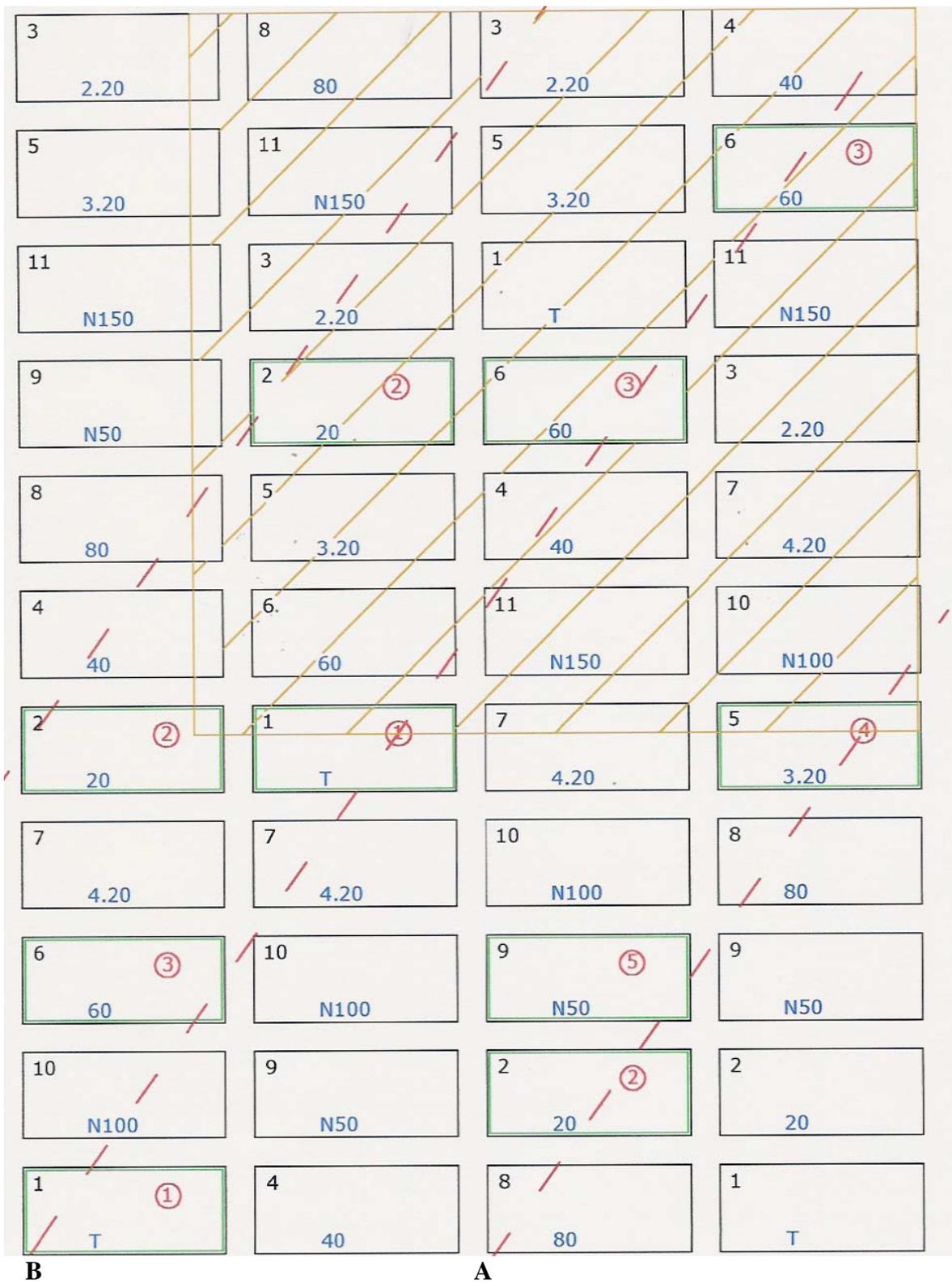


Figura 1. Croqui da área de amostragem do solo e do capim braquiária



Figura 2. Seqüência de fotografias da época de implantação do experimento com biossólido



Figura 2a. Sequência de fotografias da época de implantação do experimento com biossólido

4.3. Estudos realizados de acordo com o esquema do experimento de biossólido

4.3.1. Variabilidade espacial das amostras analisadas.

Para o estudo da variabilidade espacial dos teores de Zn, Cu e Ni em superfície (0-20 cm) e subsuperfície (20-40 cm), determinados com os extratores DTPA e Mehlich 3 e os absorvidos pela vegetação de braquiária, foram utilizadas algumas técnicas da geoestatística conforme descritas por VIEIRA (2000) iniciando-se pela verificação da existência da dependência espacial ou autocorrelação. Nesse caso os valores mais próximos são mais semelhantes que aqueles localizados em espaçamentos maiores. A dependência espacial é estimada com o uso do semivariograma, utilizando-se a seguinte equação:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n(h)} \sum_{i=1}^{n(h)} [z(x_i) - z(x_i+h)]^2$$

em que $\gamma(h)$ é a semivariância; $n(h)$ representa o número de pares de valores medidos, sendo os valores de análise $[z(x_i), z(x_i + h)]$ separados por um vetor h que é a distância de separação entre amostras.

No presente estudo, os valores de z são representados pelos valores de Zn, Cu e Ni determinados com o uso dos extratores DTPA e Mehlich 3, e aqueles absorvidos pelo capim braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf).

Os valores de x_i e $x_i + h$ são definidos de acordo com as posições das amostras no campo. A Figura 3 ilustra o modelo experimental de semivariograma.

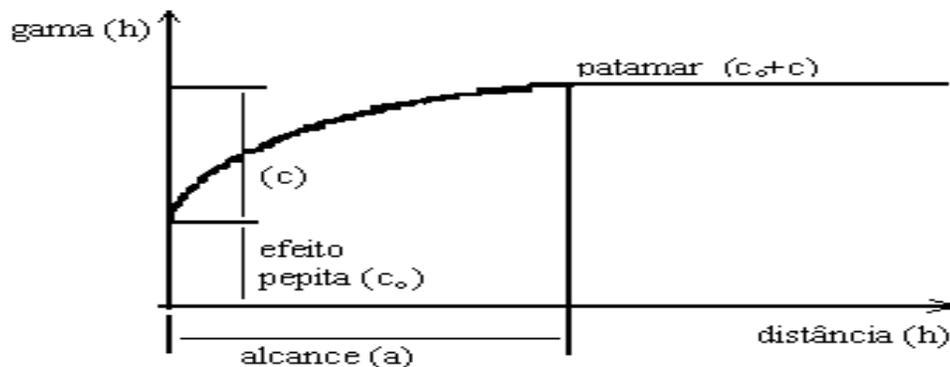


Figura 3. Modelo experimental de semivariograma.

Quando se calcula o semivariograma, obtêm-se pares de valores de semivariâncias $\gamma(h)$ e distâncias, h , os quais são dispostos em gráfico de dispersão, tendo como valores da ordenada, as semivariâncias e da abcissa as distâncias, ajustando-se a esse gráfico uma equação.

Para propriedades espacialmente dependentes, espera-se que a diferença entre os valores $[z(x_i) - z(x_i + h)]$, em média, sejam crescentes com a distância, até um determinado ponto a partir do qual se estabiliza num valor determinado **patamar**, representado pelo símbolo $C_0 + C$ e aproximadamente igual à variância dos dados. Na distância (**h**) em que os valores de semivariância se mantêm constante, têm-se o valor do **alcance (a)**. Esse parâmetro indica a distância máxima em que os valores estão correlacionados espacialmente.

O valor da semivariância na interseção do eixo Y tem o nome de **efeito pepita**, cujo símbolo é C_0 e representa a dependência espacial dos teores de Zn, Cu e Ni em espaçamentos menores que o amostrado. Assim, quanto maior o efeito pepita, mais fraca é a dependência espacial ou correlação entre os valores de análise. O semivariograma é representado pelo gráfico da função $\gamma(h)$ em relação à distância h .

Um exemplo do gráfico no caso ideal é mostrado na Figura 3. Neste caso, quando a distância h se torna bastante grande, os valores amostrais da variável medida, se tornam independentes.

Existem, conforme VIEIRA et al.(2002), vários modelos de semivariogramas possíveis para serem ajustados ao semivariograma empírico. Os mais comuns são:

modelo esférico: $\gamma(h) = C_0 + C ; h \geq a$;

modelo exponencial: $\gamma(h) = C_0 + C [1 - \exp (-3 h/a)] ; 0 < h < d$, onde d é a maior distância na qual o semivariograma é definido;

modelo linear: $\gamma(h) = C_0 + C ; h \geq a$ e

modelo gaussiano: $\gamma(h) = C_0 + C [1 - \exp (-3 h/a)^2] ; 0 < h < d$

Os valores de zinco, cobre e níquel das análises químicas de solo, de superfície (0-20 cm e subsuperfície (20-40 cm), assim como da parte aérea do capim braquiária, foram submetidas à análise geoestatística, verificando-se assim o comportamento espacial das variáveis estudadas, por meio do programa VARIOWIN (PANNATIER, 1996).

As correlações, análise de variância e teste de Tukey dos valores de análise de solo e folha, foram obtidos com o auxílio do programa Statgraphics plus (MANUGISTICS, INC., 1995).

Conhecendo-se o semivariograma dos valores de Zn, Cu e Ni e havendo dependência espacial entre as amostras, é possível interpolar valores em qualquer posição da área objeto de estudo, sem tendência e com variância mínima. Este método de interpolação chama-se "krigagem" e tem a finalidade de determinar os pontos não amostrados a partir dos valores vizinhos com o mínimo de erro. Estes pontos permitiram a elaboração de mapas de contorno ou isolinhas, as quais foram realizadas com auxílio do programa SURFER (KECKLER, 1995).

4.3.2. Procedimento para retirada de amostras de superfície e subsuperfície de solo e folha de capim braquiária para análise

Para verificar o efeito residual do Zn, Cu e Ni no solo, provenientes do biossólido entre 1983 e 1987, delineou-se originalmente um esquema experimental com base em parcelas de 6x7m. Na medida que não se tinha a delimitação exata das parcelas originais, decidiu-se estabelecer três transetos distanciados de 15 m, denominados A, B e C com inclinação de 45° em relação a uma linha imaginária que coincidia com o lado menor do retângulo que originalmente limitava o experimento, conforme ilustra a Figura 1. Assim procedeu-se uma amostragem em pontos distanciados de 3 em 3 m em cada transeto, numerados de 1 a 15 para os transetos A e C e de 1 a 20 para o transeto B. Essa linha hipotética foi estabelecida com base em fotografias da época (Figura 2) onde o experimento foi instalado e em dois marcos de madeira que ainda existiam no local.

Amostras superficiais de 0-20 cm de profundidade e de subsuperfície, de 20-40 cm, foram coletadas tomando-se o cuidado para evitar contaminação. Após secas ao ar, homogeneizadas e tamisadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, efetuaram-se análises de macro e micronutrientes denominadas de rotina, conforme metodologia do Sistema IAC de Análise (RAIJ et al., 1987). Além do extrator DTPA, utilizado para determinação dos elementos Zn, Cu e Ni, as amostras foram também analisadas utilizando-se o extrator Mehlich 3 (MEHLICH, 1984), em ambas profundidades.

4.3.3. Análise química de rotina: macronutrientes

Para análise de pH, foi utilizada solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na relação 1:2,5 (solo: solução); o Ca, Mg, K e P foram extraídos com resina trocadora de ânions e avaliados por espectrofotometria de absorção atômica (Ca, Mg e K) e colorimetria (P). A acidez potencial (H+Al) foi determinada por meio de solução SMP e quantificada em potenciômetro; na análise do carbono orgânico foi usado o método de oxidação por bicromato de sódio, conforme metodologia proposta por RAIJ et al (1987). Para determinação da granulometria foi utilizada a metodologia descrita em EMBRAPA (1997).

4.3.4. Determinação do zinco, cobre e níquel do solo

4.3.4.1. Extração com solução de DTPA

Os metais Zn, Cu e Ni foram extraídos pelo DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + trietanolamina (TEA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,3 de acordo com a metodologia desenvolvida por LINDSAY & NORVELL (1978) e utilizada na metodologia do Sistema IAC de análise de solo (ABREU et al 2001; ABREU et al 2002) brevemente, descritas a seguir:

a. Reagentes: DTPA, TEA, cloreto de cálcio e ácido clorídrico: Para o preparo da solução de DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + TEA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a pH 7,3: dissolveu-se 1,96 g de DTPA num béquer com aproximadamente 200 ml de água deionizada (dissolução parcial), adicionaram-se 14,9 ml de TEA e, em seguida, 1,47 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que foram transferidas para balão volumétrico de 1 L e o volume completado com água deionizada, corrigindo-se o pH para 7,3 com ácido clorídrico 4 mol L^{-1} .

b. Soluções padrão: padrões de zinco, cobre e níquel, foram obtidas a partir de solução padronizada comercial .

Solução de trabalho I : transferiu-se 1 ml da solução estoque de zinco (1000 mg L^{-1}), 2 ml da solução estoque de cobre (1000 mg L^{-1}) e 2 ml da solução estoque de níquel (1000 mg L^{-1}) para um balão de 100 ml e completou-se o volume com a solução extratora de DTPA. Esta solução contém 10 mg Zn L^{-1} , 20 mg Cu L^{-1} e 20 mg Ni L^{-1} .

Solução de trabalho II : transferiram-se os volumes indicados a seguir, da solução de trabalho I para balões de 100 ml e completou-se o volume com a solução extratora de DTPA.

Concentração no extrato (mg L⁻¹)

Padrão	Sol. I (ml)	Zn	Cu	Ni
1	0	0	0	0
2	5	0,5	1,0	1,0
3	10	1,0	2,0	2,0
4	20	2,0	4,0	4,0
5	25	2,5	5,0	5,0

c. Extração: Transferiram-se 20 cm³ de terra fina seca ao ar (TFSA) em frascos cônicos de polietileno, a seguir adicionaram-se 40 ml da solução extratora (DTPA + TEA + CaCl₂) a pH 7,3, tamparam-se os frascos e agitaram-se por 2 h a 220 rpm, filtrando-se a suspensão. A seguir filtrou-se novamente o extrato em papel de filtro Whatman n° 42 e leram-se as concentrações dos elementos por fotometria de chama.

d. Procedimento final: Calibrando-se o espectrofotômetro de absorção atômica utilizando as soluções-padrão de trabalho leu-se diretamente no filtrado as concentrações de zinco, cobre e níquel.

e. Cálculos : concentração de zinco, cobre e níquel (mg dm⁻³ de solo) = suas concentrações x 2.

f. Repetições: cada amostra foi analisada em triplicata.

4.3.4.2.Extração com solução de Mehlich 3

A metodologia empregada é semelhante à descrita quando se usa o extrator DTPA, diferindo basicamente em relação aos reagentes.

a. Reagentes: Solução estoque de fluoreto/EDTA(NH₄F 3,75 mol L⁻¹ + EDTA 0,25 mol L⁻¹): Usando um balão volumétrico de um litro, misturou-se em 600 ml de água, 138,9 g de NH₄F, dissolvendo-se a seguir 73,5 g de EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) e completando-se o volume 1 L com água deionizada.

Solução de Mehlich 3 (5000 ml) : Usando balão volumétrico de 5.000 ml foram adicionados 4.000 ml de água e 100 g de NH_4NO_3 . Após dissolvido, foi transferido 20 ml da solução estoque fluoreto/EDTA, misturando-se. A seguir, foram adicionados 57,5 ml de ácido acético glacial (CH_3COOH) e 4,1 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, completando-se o volume para 5000 ml com água deionizada. O pH da solução foi ajustado a 2,5 (+ ou - 0,1).

Solução de trabalho I : mesmo procedimento ao utilizado com DTPA, porem com extrator de Mehlich 3.

Solução de trabalho II: idem ao utilizado pelo extrator DTPA, porém com extrator de Mehlich 3.

b. Extração: Agitaram-se, durante 5 min, 5 cm^3 de terra fina seca ao ar (TFSA) com 50 ml da solução extratora Mehlich 3, usando agitador circular horizontal com 240 rpm. A seguir, o extrato foi filtrado em papel Whatman N^o 42, lendo-se as concentrações dos elementos por espectrofotometria de absorção atômica.

A calibração do equipamento foi efetuada como em 4.3.4.1.

a. Cálculos: concentração de zinco, cobre e níquel(mg dm^{-1})= suas concentrações x 10.

d. Repetições: cada amostra foi analisada em triplicata.

4.3.5. Procedimento para retirada de folhas de capim braquiária

Exatamente em cada local da amostragem superficial e subsuperficial do solo, indicada no item 4.3.1.1., foram colhidas também amostras da parte aérea de capim braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf), vegetação existente que ocorre com formação muito homogênea e dominante em toda área, e mantida sob controle apenas com rebaixamento periódico.

4.3.6. Preparo e análise química do capim braquiária colhido

A parte aérea, depois de cortada, foi lavada, posta a secar em estufa a 65-70^oC, moída em moinho de aço inoxidável onde determinaram-se os teores totais de Zn, Cu e Ni utilizando-se a digestão nitro-perclórica conforme metodologia do Programa de Controle de Qualidade de Análise Foliar, proposta por MALAVOLTA et al. (1989), nesta seqüência:

passou-se 0,5 g de material seco e moído para tubo de digestão, adicionando-se a seguir 6 ml de uma mistura de HNO₃ e HClO₄ na proporção 2:1(v/v). Levou-se para bloco digestor, aumentando gradativamente a temperatura, até atingir 160⁰C, deixando-se nessa temperatura até o volume ser reduzido pela metade. Aumentou-se a temperatura para 210⁰C e mantendo-a nesta temperatura até se obterem fumos brancos de HClO₄ e o extrato apresentar-se incolor. Após resfriamento, o extrato foi transferido para balão volumétrico de 50 ml com porções de água deionizada, determinando-se as quantidades de Zn, Cu e Ni diretamente no extrato nitro-perclórico, por espectrofotometria de absorção atômica, usando lâmpadas de cátodo oco.

4.4. Disponibilidade de nutrientes em casa de vegetação

4.4.1. Escolha das parcelas para experimentação em casa de vegetação

Usando-se os resultados de análise de solo e planta, um mapa do local e fotografias da época do ensaio, como já mencionadas, localizaram-se com razoável precisão as parcelas delineadas no experimento de 1983 a 1986 (números em círculos vermelhos na Figura 1).

Destes locais foram escolhidos os seguintes tratamentos:

- 1.- Testemunha
- 2.- Biossólido: 20 Mg ha⁻¹
- 3.- Biossólido: 60 Mg ha⁻¹ em aplicação única.(novembro de 1983)
- 4.- Biossólido: 60 Mg ha⁻¹ em três aplicações de 20 Mg ha⁻¹ ano⁻¹ (nov.1983; 1984 e1985)
- 5.- Nitrogênio: 50 kg ha⁻¹ de N na forma de uréia

As características químicas (análise básica) e físicas destas cinco amostras superficiais (0-20 cm) encontram-se no Anexo 1 enquanto que as análises dos cátions zinco, cobre e níquel determinados pelos extratores DTPA e Mehlich 3, encontram-se no Anexo 2.

4.4.2. Delineamento experimental da braquiária em casa de vegetação

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado com cinco tratamentos e cinco repetições, conduzidos em ambiente protegido. Cada parcela experimental constituiu-se de um vaso plástico com 3 L de capacidade que recebeu 3 kg de solo passado em peneira de 2 mm de diâmetro (ABNT 10). Seguidamente, em todos os vasos foi semeado capim braquiária e mantendo-se o solo úmido com água desionizada. Após germinação, procedeu-se ao desbaste, deixando-se quinze plantas por vaso.

4.4.3. Coleta e análise do material vegetal

Aos noventa dias após germinação, procedeu-se ao primeiro corte de toda a parte aérea, muito próximo ao colo da planta. O material vegetal foi lavado e seco em estufa, moído e analisado quimicamente para o zinco, cobre e níquel, conforme metodologia descrita em 4.3.6.

Aos noventa dias após o primeiro corte, procedeu-se ao segundo corte da rebrota, procedendo-se seqüencialmente de igual forma para o preparo e análise.

O terceiro e último corte da rebrota, foi realizado aos noventa dias após o segundo corte, com o mesmo procedimento para preparo e análise.

4.4.4. Coleta e análise de solo com DTPA e Mehlich 3 após o terceiro corte da braquiária

Logo após a realização do terceiro corte do capim braquiária, deixou-se o solo no vaso secar ao ar para seguidamente ser peneirado em peneira com malha de 2 mm de diâmetro (ABNT 10) a fim de proceder às análises dos valores disponíveis de zinco, cobre e níquel, utilizando-se os extratores DTPA e Mehlich 3, descritas em 4.3.4.1. e 4.3.4.2. respectivamente.

4.5. Translocação do zinco, cobre e níquel em profundidade

4.5.1. Localização da área para avaliação de translocação do zinco, cobre e níquel em profundidade

No local do experimento , conforme Figura 1, em destaque em cor amarela no lado superior direito, demarcou-se uma área de 25 x 25m que foi dividida em uma grade de 25 parcelas onde foi feita a amostragem da camada superficial (0-20 cm) para análise química de rotina e de micronutrientes. A finalidade deste procedimento foi escolher três locais com variação importante nos teores superficiais de Zn, Cu e Ni.

De posse das 25 análises, escolheram-se três parcelas, cujos resultados constam no Anexo 11, a fim de proceder à amostragem em profundidade. As características da amostra 4 da grade estabelecida indicam que não houve adição de bio sólido, enquanto que na parcela 14 da grade considerou-se que a adição de bio sólido foi de 40 Mg ha⁻¹ e na parcela 15 da grade, considerou-se que a adição de bio sólido foi de 60 Mg ha⁻¹ , respectivamente.

4.5.2. Análise de zinco, cobre e níquel das amostras escolhidas para avaliação de translocação em profundidade

Estabelecidas as três parcelas procedeu-se à amostragem em profundidade numa trincheira isoquadrangular de 60 cm de lado e 80 cm de profundidade, retirando-se amostras das quatro faces da trincheira (N,S,L,O) a 0-10; 10-20; 20-30; 30-40; 40-50; 50-60; 60-70 e 70-80 cm .

As amostras retiradas, foram secas ao ar peneiradas e analisado nos teores de Zn, Cu e Ni utilizando-se o extrator DTPA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Variabilidade espacial no campo

5.1.1. Teores de zinco, cobre e níquel extraídos com solução de DTPA

No Anexo 3 podem ser observados os valores do Zn, Cu e Ni no solo extraídos com DTPA nas profundidades de 0-20 e de 20-40 cm para os transetos A, B e C. Com esses dados procedeu-se à análise da estatística descritiva, avaliando-se a média, variância, desvio padrão, coeficiente de variação, mínimo, máximo, assimetria e curtose e com o auxílio da geoestatística, ajustaram-se modelos de semivariograma, estimando-se os valores de efeito pepita, patamar e alcance (Tabela 6).

Na Figura 4 são mostrados os semivariogramas correspondentes aos valores de Zn, Cu e Ni no solo a 0-20 e 20-40 cm de profundidade, extraídos com DTPA. Em cada um deles consta o modelo ao qual os dados foram ajustados obtendo-se os parâmetros efeito pepita (Co), patamar (Co + C) e o alcance (a).

O efeito pepita (Co), parâmetro importante do semivariograma, quando expresso em porcentagem do patamar, facilita a comparação do grau de dependência espacial (GDE) dos valores de Zn, Cu e Ni extraídos pelo DTPA. Este GDE entre amostras, representado pela relação existente entre o efeito pepita e o patamar $(Co/Co+C_1) \times 100$, conforme CAMBARDELLA et al. (1994), poderá ser classificado em forte, os semivariogramas que tem um efeito pepita (Co) até 25% do patamar, de dependência espacial moderada quando está entre 25 e 75% e de dependência espacial fraca quando o efeito pepita é maior de 75% do patamar.

O maior valor encontrado de Co foi para o Ni (0-20 cm), indicando grau de dependência espacial mais fraco em relação aos demais elementos. Já o efeito pepita puro verificado para os valores de Zn (20-40 cm) das cinquenta amostras retiradas, indica ausência

de dependência espacial entre os valores de análise determinados, em função da amplitude (mínimo de 0,30 e máximo de 10,60 mg Zn dm⁻³, respectivamente) dos valores encontrados em resposta às quantidades diferenciadas de biossólido incorporadas em parcelas próximas uma das outras, obtendo-se esses valores de análises bastante distintos a curta distância.

Para os elementos Cu e Ni extraídos com DTPA os valores de análise tendem a situar-se na faixa de grau de dependência espacial moderada. Para o Zn a 0-20 cm o GDE é forte, indicando que em áreas experimentais a determinação da dependência espacial de propriedades químicas é dificultada dada a irregularidade imposta pelos tratamentos inicialmente aplicados.

No caso do cobre, tem-se o alcance (a) de 14 m na camada de 0-20 cm e de 17 m na de 20-40 cm. Neste caso, os valores estão próximos, podendo-se adotar a menor distância ou seja, 14 m. Já no caso do níquel, o alcance (a) dobra da camada de 0-20 cm para a de 20-40 cm, confirmando a dificuldade de se utilizar parâmetros geoestatísticos em áreas que apresentam irregularidades acentuadas.

Este comportamento foi constatado por BERTOLANI & VIEIRA (2001) em áreas que apresentam solos degradados sob cultivos de café e pastagem, onde a elevada amplitude da espessura do horizonte A provocada pelos processos erosivos e o efeito pepita puro, evidenciaram a ausência de dependência espacial. A mesma situação foi verificada com taxas de infiltração de água no horizonte A.

Os valores de alcance(a) da autocorrelação espacial, indicam a distância máxima em que os valores de Zn, Cu e Ni encontrados estão espacialmente correlacionados um com os outros. Para o Zn (0-20 cm) o raio em que os valores encontrados apresentam-se correlacionados é de 9,0 m; para o Cu de 0-20 e 20-40 cm é de 14 e 17m e para o Ni de 8 e 15,7 m, respectivamente. Isto indica que para futuras amostragens de solo, as distâncias indicadas pelo alcance da dependência espacial, não sejam maiores que as calculadas pelo semivariograma. A implicação prática destes valores de alcance, reside na condução de experimentos, por definir a distância em que pontos de amostragem estão espacialmente correlacionados entre si (VIEIRA & LOMBARDI NETO, 1995). Então, se for instalado no local um experimento para estudo de Zn, Cu e Ni, o valor do alcance determinado na estatística descritiva, poderá ser utilizada como parâmetro para definir a distância máxima de

amostragem para fins de análise entre um ponto e outro em que elas estariam correlacionadas espacialmente.

Para os valores de análise de Zn (20-40 cm), os valores de semivariância foram constantes para as distâncias analisadas, havendo ausência total de dependência espacial, ou seja, efeito pepita puro. Isto pode ser justificado devido ao fato de o solo ter recebido dosagens crescentes de bio-sólido em parcelas distribuídas ao acaso, alterando os valores de zinco.

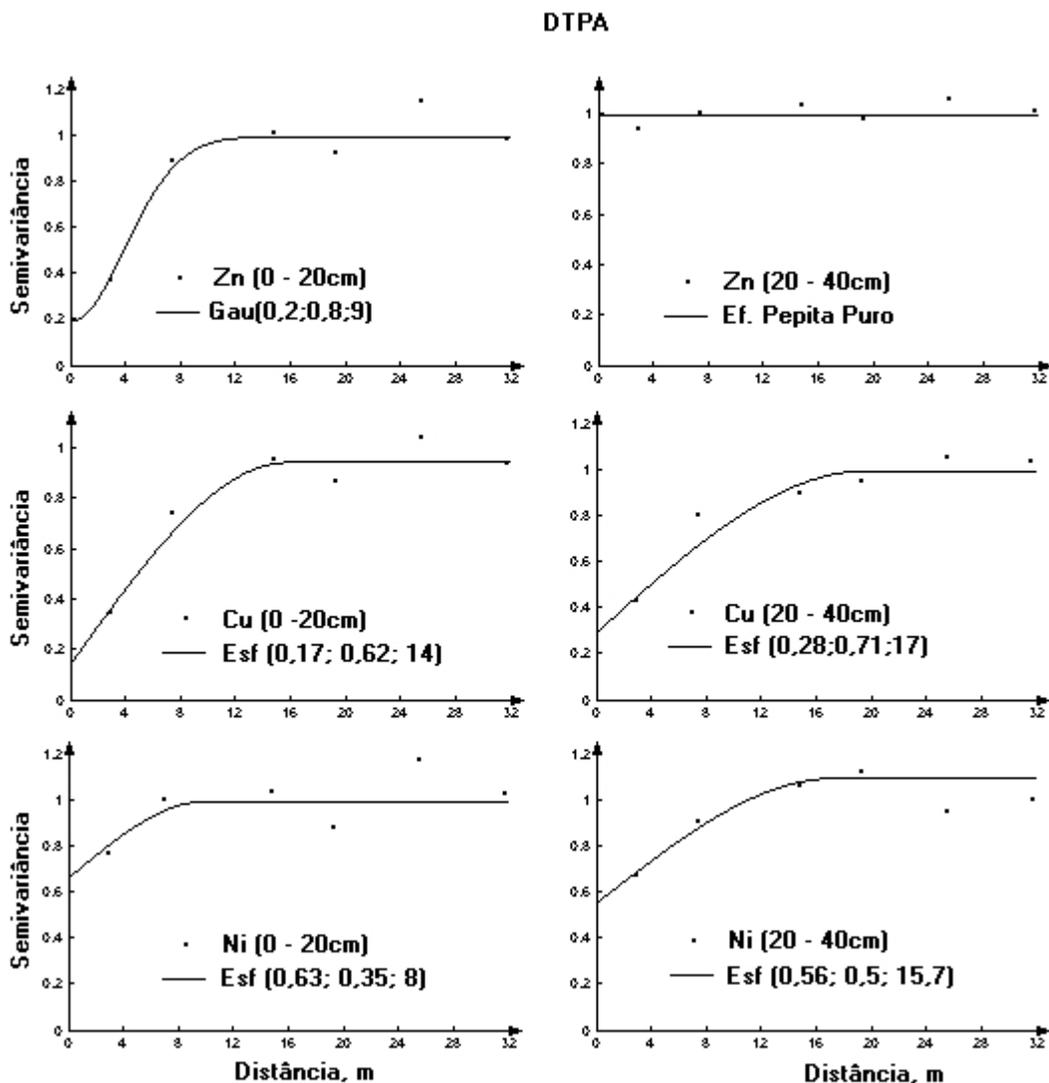


Figura 4. Semivariogramas para os teores de Zn, Cu e Ni no solo extraídos com DTPA nas duas profundidades.

Por meio de técnica de interpolação de dados ou krigagem, que estima valores para locais onde não se têm dados determinados analiticamente e cada estimativa representa a média ponderada dos valores observados na sua vizinhança; definiram-se zonas homogêneas quanto aos valores de Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA, permitindo a elaboração de mapas de isolinhas, conforme pode-se verificar nas Figuras 5 e 5a, que corresponde a uma área do experimento de 60m de comprimento por 30 m de largura.

Em relação à estatística descritiva (Tabela 6), todas as variáveis estudadas apresentam variabilidade superior a 30%, muito alto quando avaliado pelo do coeficiente de variação (CV%) (PIMENTEL GOMES, 1984) revelando desuniformidade dos valores de análise em função das dosagens de biossólido aplicadas nas diferentes parcelas do experimento a partir de 1983, e que pode ser visto com clareza examinando os valores máximos e mínimos encontrados nas análises.

Os valores de assimetria e curtose são apresentados para efeito de comparação com a distribuição normal para o qual esses coeficientes tem um valor 3 para assimetria e 0 para curtose (VIEIRA, 2000). Os altos coeficientes de curtose indicam excesso de valores próximos à média com distribuição diferente da normal; também os altos valores de assimetria indicam outra distribuição de frequência, a lognormal.

Os valores de assimetria positivos, indicam maior frequência de valores menores do que a média e poucos valores superiores a ela, resultante dos tratamentos cujas parcelas receberam dosagens diferenciadas de biossólido originando pontos com teores mais altos de zinco, cobre e níquel.

Tabela 6. Parâmetros do semivariograma e estatística descritiva para valores de Zn, Cu e Ni de 0-20 e 20-40cm de profundidade, extraídos com DTPA

Variável	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
	0-20 cm			20-40 cm		
Ef. pepita(Co)	0,20	0,17	0,63	Ef. pep.puro	0,28	0,56
Patamar(C)	0,80	0,62	0,35	Ef. pep.puro	0,71	0,50
Co/Co+C(%)	20,00	21,5	64,29	Ef. pep.puro	28,28	52,83
GDE	forte	forte	moderada	Ef. pep.puro	moderada	moderada
Alcance(a)	9,00	14,00	8,00	Ef. pep.puro	17,00	15,70
Modelo	Gaussiano	Esférico	Esférico	Ef. pep.puro	Esférico	Esférico
Média	2,99	2,00	0,51	2,42	1,35	0,75
Mediana	1,70	1,80	0,50	1,45	1,15	0,70
Desv. Padrão	2,91	1,25	0,41	2,28	0,75	0,53
C.V(%)	97,32	59,81	80,39	94,21	55,56	70,67
Mínimo	0,40	0,40	0,10	0,30	0,50	0,10
Máximo	12,20	5,60	1,80	10,60	3,60	2,50
Assimetria	1,77	1,07	1,41	1,61	1,27	1,06
Curtose	2,88	0,60	2,02	2,95	1,28	1,96

GDE: Grau de dependência espacial

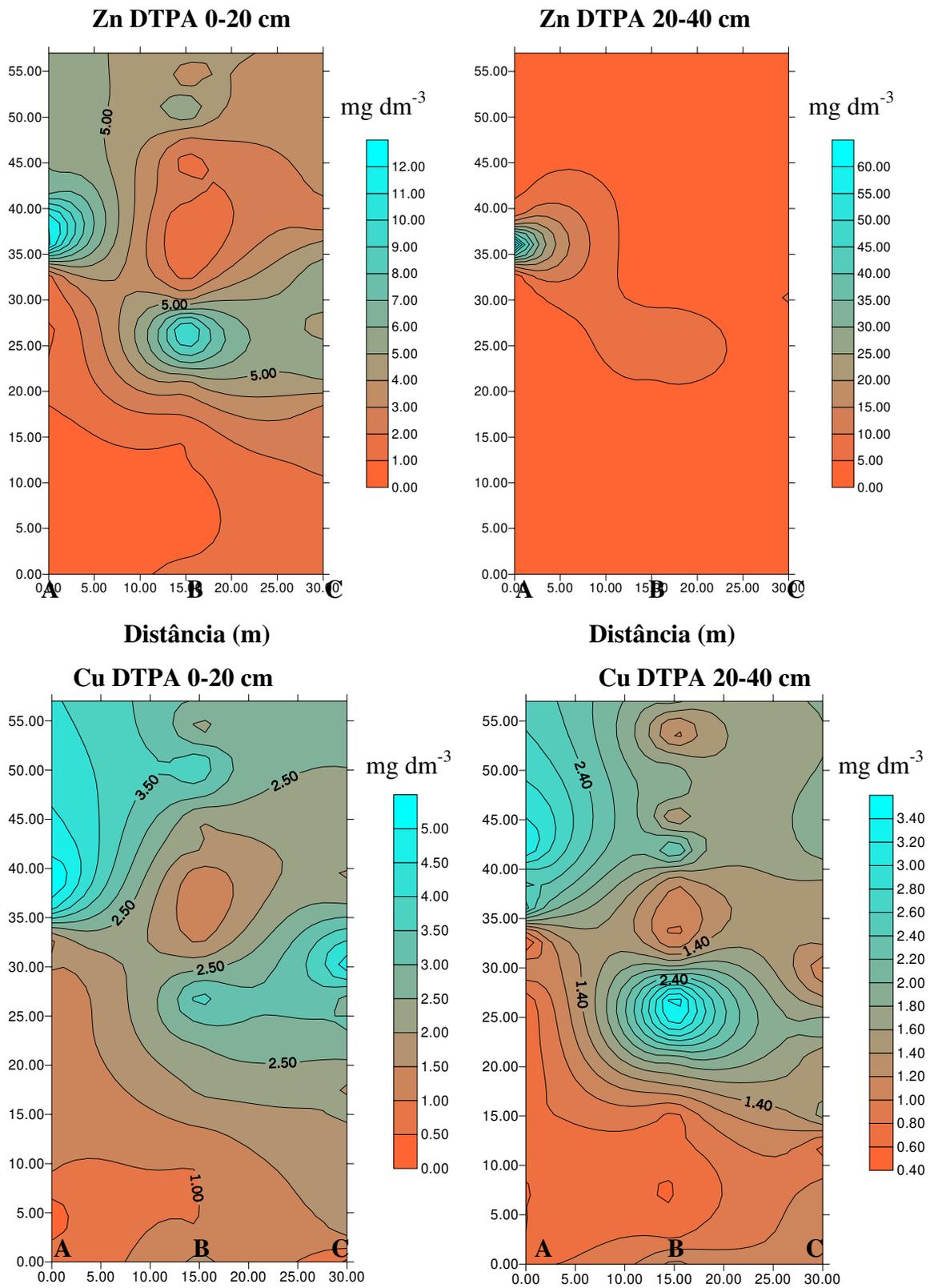


Figura 5. Mapas de isolinhas e intervalos de confiança de Zn e Cu extraídos com DTPA

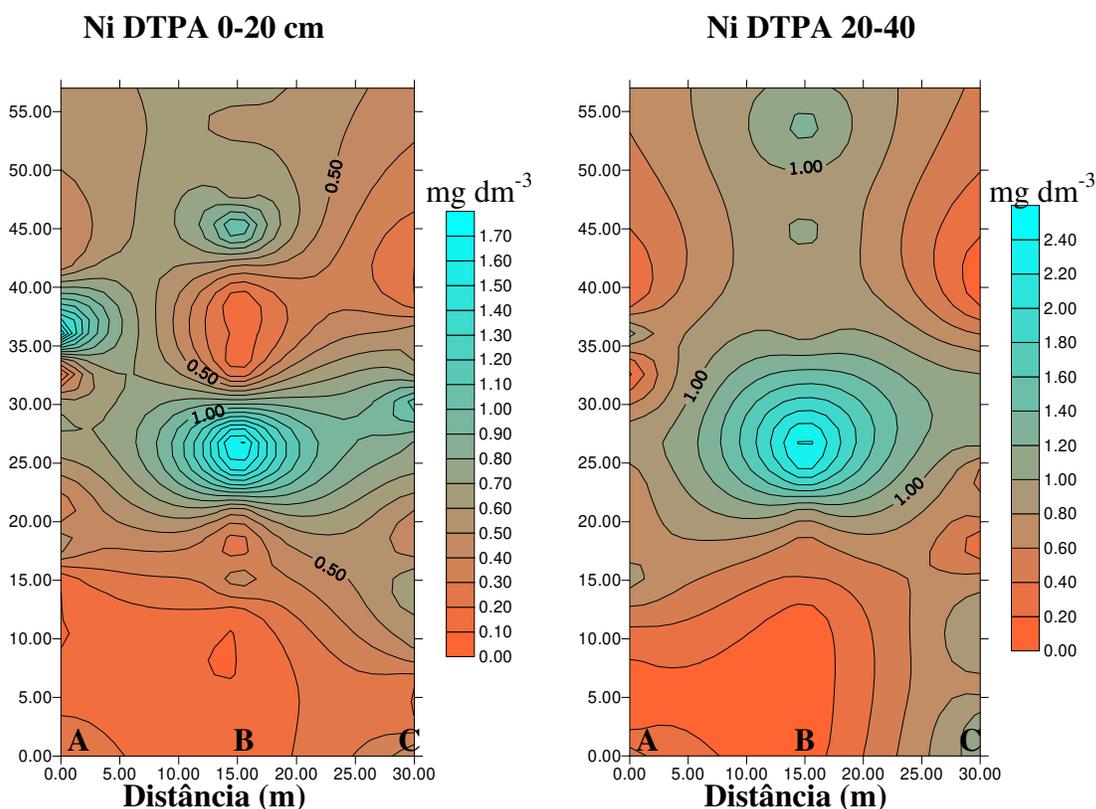


Figura 5a. Mapas de isolinhas em intervalos de confiança para valores de Ni extraídos com DTPA.

No mapa de isolinhas para o Zn DTPA 0-20 cm (Figura 5), observa-se que a distribuição superficial de Zn apresenta áreas de maior concentração de metal relativo aos tratamentos com maior dosagem de biossólido e que a maior parte ainda permanece nesta profundidade, com baixa taxa de translocação.

A textura do solo onde foi instalado o ensaio, é classificada como muito argilosa (EMBRAPA, 1999) com teores de argila acima de 700 g kg^{-1} (Anexo 1), pode ser considerada como um dos principais fatores pela baixa mobilidade.

Quanto à distribuição de Zn de 20-40 cm não apresentou nenhuma dependência espacial entre os valores de análise em razão da sua distribuição irregular em profundidade encontrando-se teores mais altos em pontos específicos onde a adição de biossólido foi maior ($60 \text{ a } 80 \text{ Mg ha}^{-1}$) como pode ser visto no Anexo 3 nas amostras A13, A14, A15, B9, B10, B18 e C11. Comparando os valores de análise nas duas profundidades 70% das amostras superficiais de 0-20 cm, possuem teor de Zn maior.

Quanto ao Cu DTPA 0-20 cm, à semelhança do Zn também encontra-se melhor distribuído na camada superficial e nos locais onde houve adição de maior quantidade de biossólido a partir de 1983 quando o experimento foi iniciado. Pela distribuição mais homogênea nesta camada, com GDE forte conforme classificação de CAMBARDELLA et al.(1994), percebe-se que a movimentação em profundidade não foi considerável, configurando efeito residual intenso, como pode ser visto no Anexo 3 das amostras A13, A14, A15, B9, B10, C11 e C12. A maior parte dos teores de Cu da camada superficial, em 86% das amostras, são mais altos que os da camada de 20-40 cm por razão da formação de compostos complexos com a matéria orgânica existente na camada superficial, como pode ser observado nas análises que constam do Anexo 6 .

No mapa de isolinhas a distribuição de Cu a 20-40 cm, apresenta-se de forma mais concentrada onde a adição de biossólido foi mais alta e também com menor homogeneidade que a observada na camada superior.

No que tange ao Ni DTPA 0-20 cm da Figura 5a, os intervalos de confiança mostram concentrações mais altas nos locais onde houve adição de maior quantidade de biossólido coincidindo com o verificado para o Zn e o Cu, porém em concentrações mais baixas, havendo distribuição mais homogênea na camada de 20-40 cm, indicando intensidade de movimentação em profundidade.

Comparando as análises nas duas profundidades (Anexo 3) pode-se verificar que 70% das amostras de 20-40 cm possuem Ni mais elevado que o encontrado na camada de 0-20 cm, com evidências de maior capacidade de translocação que o Cu e Zn.

5.1.2. Teores de zinco, cobre e níquel extraídos com solução de Mehlich 3

No Anexo 4 encontram-se os valores da análise do Zn, Cu e Ni determinados com solução extratora Mehlich 3 nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm, nos transetos A, B e C.

À semelhança do que foi avaliado para o extrator DTPA com os valores de análise do Anexo 4, procedeu-se à avaliação da dependência espacial utilizando-se a geoestatística, ajustando-se modelos de semivariogramas, com as estimativas dos valores do efeito pepita (Co), patamar (C) e alcance(a), conforme pode-se verificar na Figura 6.

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros do semivariograma e a estatística descritiva dos valores de análise do Zn, Cu e Ni retirados a 0-20 e 20-40 cm de profundidade extraídos com solução de Mehlich 3.

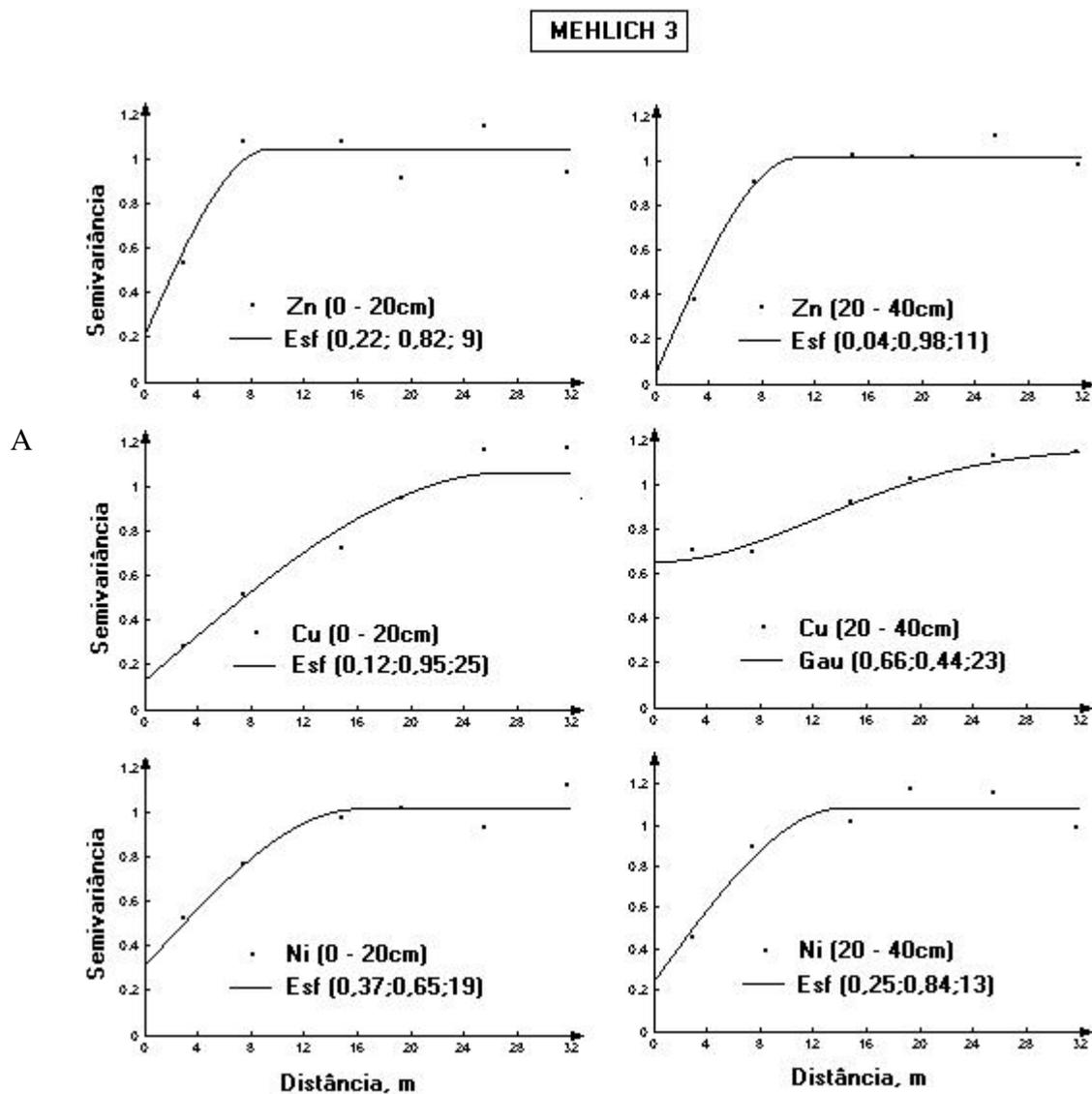


Figura 6. Semivariogramas para os teores de análise de Zn, Cu e Ni extraídos com Mehlich 3 nas duas profundidades

Tabela 7. Parâmetros de semivariograma e estatística descritiva para valores de Zn, Cu e Ni, de 0-20 e 20-40 cm de profundidade, extraídos com Mehlich 3

Variável	Zn (0-20)	Cu (0-20)	Ni (0-20)	Zn (20-40)	Cu (20-40)	Ni (20-40)
Ef.pepita(Co)	0,22	0,12	0,37	0,04	0,66	0,25
Patamar(C)	0,82	0,95	0,65	0,98	0,44	0,84
Co/Co+C(%)	21,15	11,21	36,27	3,92	60,00	22,93
GDE	forte	forte	moderada	forte	moderada	forte
Alcance(a)	9	25	19	11	23	13
Modelo	Esférico	Esférico	Esférico	Esférico	Gaussiano	Esférico
Média	2,60	3,27	1,27	1,18	1,66	1,76
Mediana	1,55	3,05	0,15	1,75	1,40	1,20
Variância	9,92	4,65	3,28	10,08	3,05	3,22
Desv. Padrão	3,15	2,16	1,81	3,17	1,75	1,79
C.V.(%)	121,15	66,05	142,52	266,64	105,42	101,70
Mínimo	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Máximo	14,00	9,90	8,50	14,20	6,90	6,70
Assimetria	2,15	0,63	1,84	1,92	1,20	1,04
Curtose	4,44	0,41	3,87	4,00	1,12	0,30

GDE: Grau de dependência espacial

Confrontando-se o GDE resultante dos extratores DTPA e Mehlich 3, há convergência de faixas na classificação de CAMBARDELLA et al. (1994) de forte para os elementos Zn e Cu (0-20 cm) e moderada para o Ni (0-20 cm) e Cu (20-40 cm).

Nas Figura 7 e 7a constam os mapas de isolinhas obtidas pela técnica da krigagem, definindo as zonas homogêneas quanto aos valores de Zn, Cu e Ni , extraídos com o extrator Mehlich 3, numa área do experimento de 60 m de comprimento e 30 m de largura.

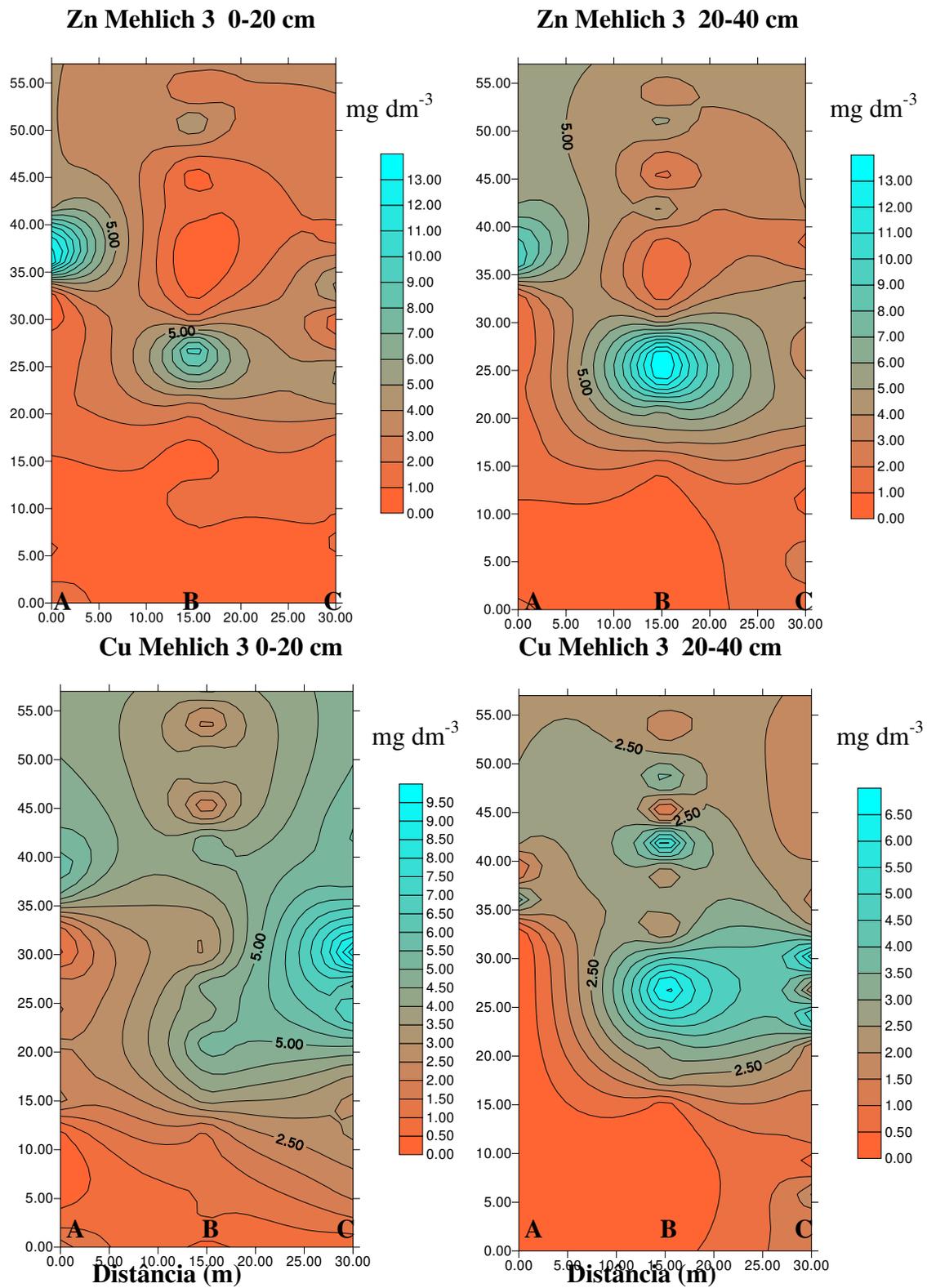


Figura 7. Mapas de isolinhas de intervalos de confiança para valores de Zn e Cu de 0-20 e 20-40 cm extraídos com Mehlich 3.

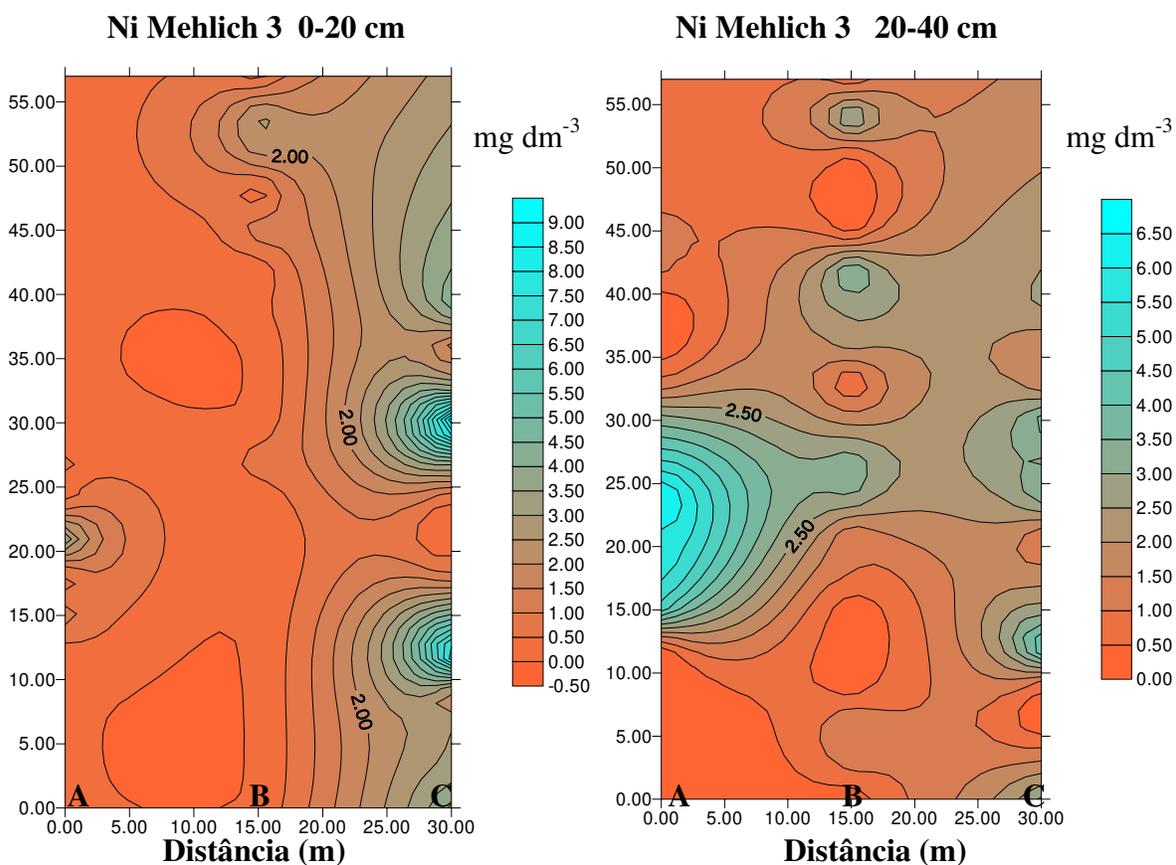


Figura 7a. Mapas de isolinhas e intervalos de confiança para os valores de Ni de 0-20 e 20-40 cm extraídos com Mehlich 3.

No mapa de isolinhas para o Mehlich 3, na camada de 0-20 cm (Figura 7) encontramos maior quantidade de Zn nos locais de maior adição de biossólido conforme análise das amostras A13, A14, A15, B9, B10, C11 do Anexo 4. Quanto à distribuição de Zn de 20-40 cm, o mapa indica ser mais abrangente e melhor distribuído em profundidade, com evidências de movimentação para esta camada, ficando mais esclarecido o comportamento do Zn com a utilização deste extrator. No Anexo 4, em 62% das amostras analisadas, apresentaram na camada de 0-20 cm teores menores de Zn, evidenciando a sua translocação em profundidade.

Quanto ao Cu, extraído com solução Mehlich 3, na camada de 0-20 cm (Figura 7) o mapa de isolinhas indica o mesmo comportamento verificado para o extrator DTPA no que diz respeito a distribuição. A maior parte permanece na camada superior apresentando baixa translocação.

Também na profundidade de 20-40 cm o mapa de isolinhas mostra menor homogeneidade que a existente na camada superior. Observando os dados do Anexo 4, , 82% das amostras analisadas apresentam teor de Cu maior na camada superior.

Quanto ao Ni Mehlich 3 (Figura 7a) as análises que constam do Anexo 4 e o mapa de isolinhas não mostram a mesma eficiência que a encontrada para o DTPA nas duas profundidades.

5.1.3. Absorção do zinco, cobre e níquel pela braquiária

Na Tabela 5 A encontram-se os valores de análise de folhas de capim braquiária retiradas dos locais onde foram efetuadas as amostragens de solo.

De posse destes valores de análise, procedeu-se à avaliação da dependência espacial, ajustando-se modelos de semivariogramas, com as estimativas dos valores de efeito pepita (Co), patamar (C) e alcance(a), conforme mostrado na Figura 8.

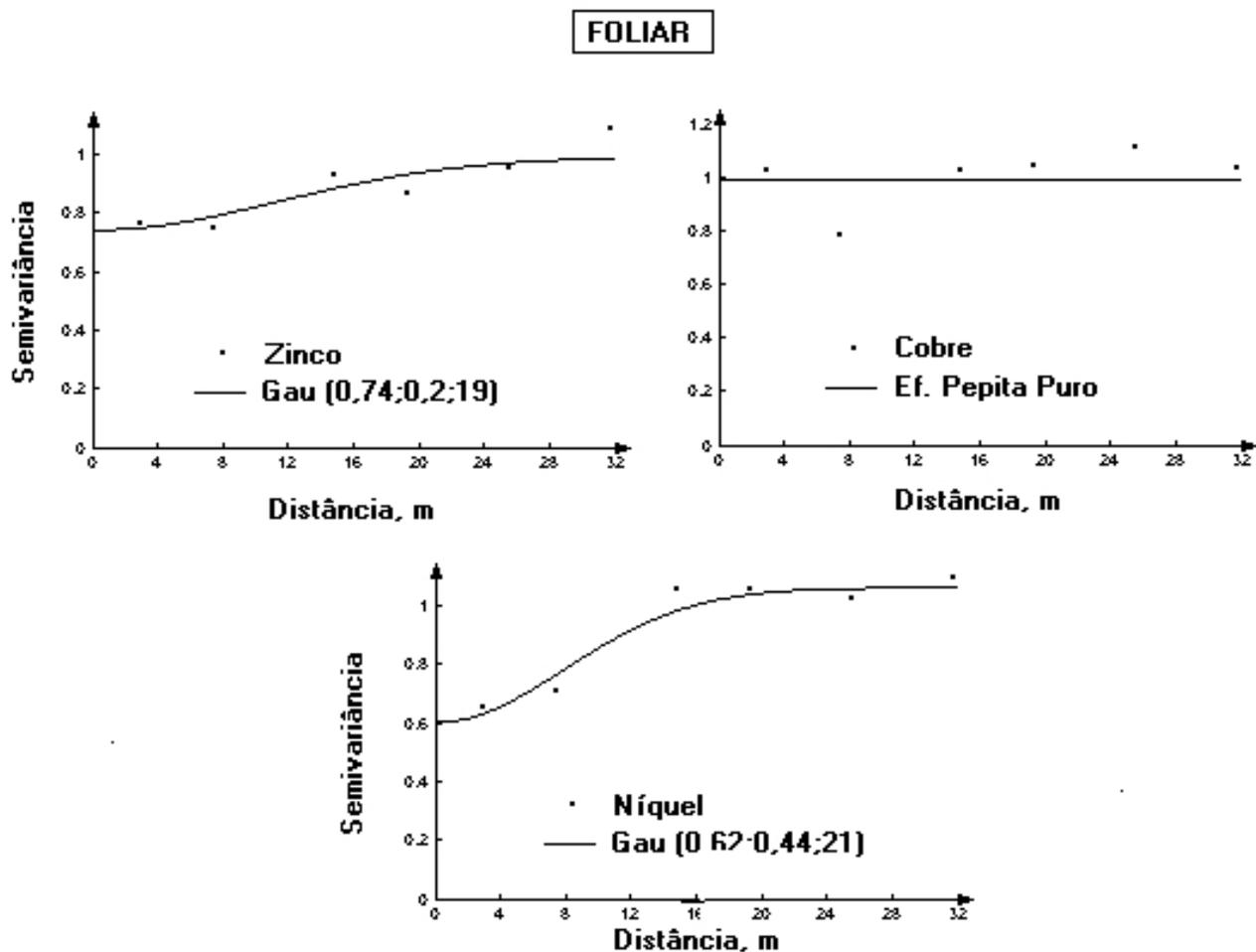


Figura 8. Semivariograma dos valores de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária, nos três transetos amostrados.

Na Tabela 8 encontram-se os parâmetros do semivariograma e estatística descritiva dos valores de análise de Zn, Cu e Ni, absorvidos pelas folhas de braquiária.

Tabela 8. Parâmetros de semivariograma e estatística descritiva para as variáveis Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária

Variável	Zinco	Cobre	Níquel
Efeito pepita (Co)	0,74	Efeito pepita puro	0,62
Patamar (C)	0,20	Efeito pepita puro	0,44
Co/Co+C (%)	78,72	Efeito pepita puro	58,49
GDE	fraca	Efeito pepita puro	Moderada
Alcance (a)	19	Efeito pepita puro	21
Modelo	Gaussiano	Efeito pepita puro	Gaussiano
Média	48,46	12,56	25,00
Mediana	41,50	12,00	20,00
Variância	485,31	52,94	402,37
Desvio Padrão	22,03	7,28	20,06
C.V. (%)	45,46	57,96	80,24
Mínimo	17	1,00	1,00
Máximo	120,00	29,00	76,00
Assimetria	1,32	0,43	0,90
Curtose	1,51	-0,32	0,29

GDE: Grau de dependência espacial

Na Figura 9 constam os mapas de isolinhas definindo as zonas homogêneas quanto aos valores de Zn, Cu e Ni absorvidos pelo capim braquiária, numa área de experimento de 60 m de comprimento e 30 m de largura, onde o Zn absorvido pela braquiária foi aquele melhor correlacionado com o encontrado nas análises do Anexo 4.

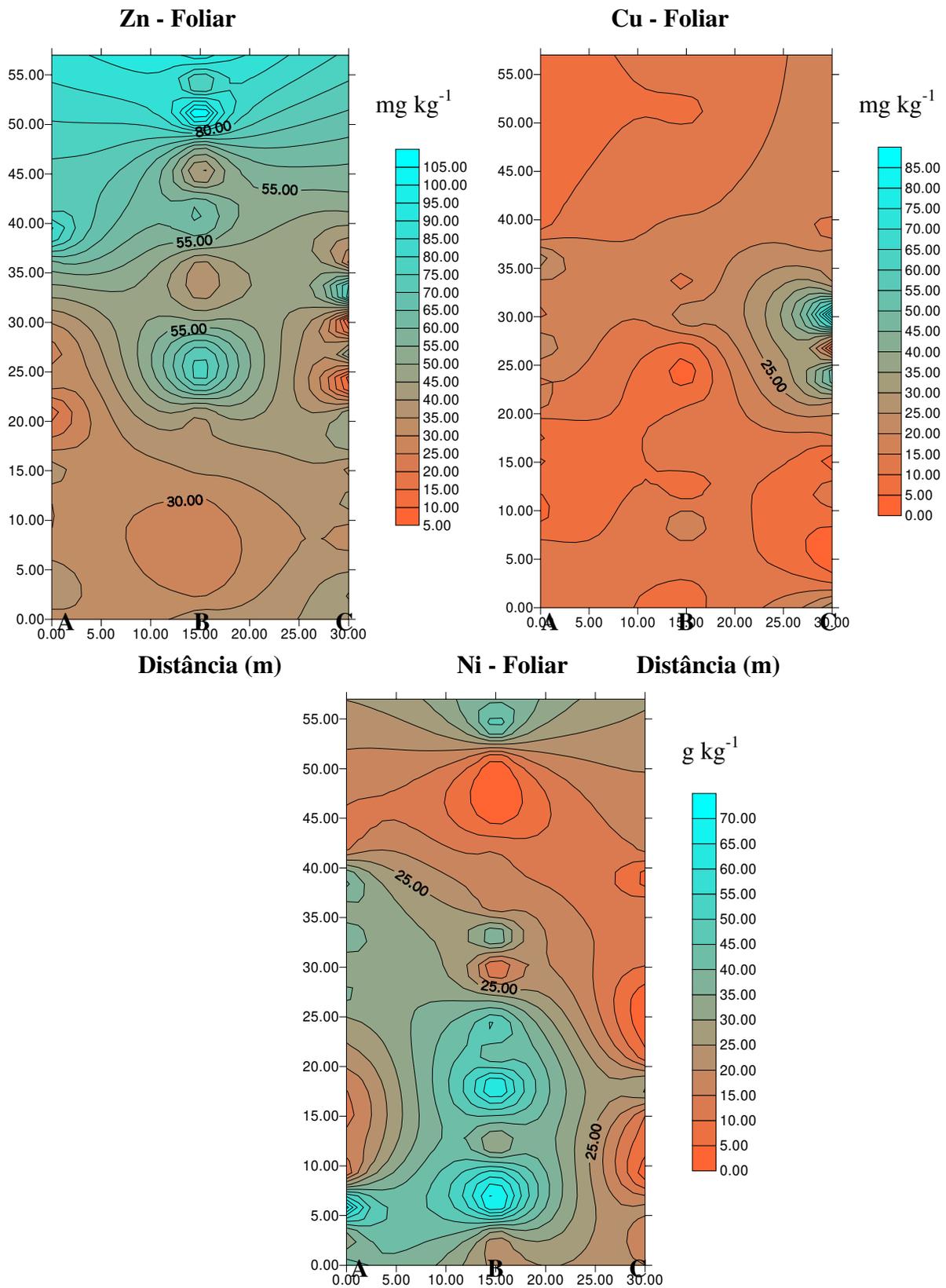


Figura 9. Mapas de isolinhas para os valores de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária.

5.2. Disponibilidade do zinco, cobre e níquel

5.2.1. Em condições de campo

Após quinze anos de finalizada a aplicação de biossólido na área em estudo, procedeu-se à retirada de amostras de solo de superfície (0-20 cm) e subsuperfície (20-40 cm) e de folha do capim braquiária existente em cada ponto de amostragem de solo, com o objetivo de constatar possíveis relações entre os teores biodisponíveis de Zn, Cu e Ni do solo, extraídos pelo DTPA e Mehlich 3 e os de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária, bem como os atributos pH, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC) das mesmas amostras.

Os atributos químicos das cinquenta amostras de solo retiradas nos três transetos a 0-20 cm de profundidade, determinadas conforme RAIJ et al. (1987), constam do Anexo 6.

Os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA constam do Anexo 3 e os do Zn, Cu e Ni extraídos com solução de Mehlich 3 constam do Anexo 4, ambos a 0-20 cm e 20-40 cm.

Os valores de análise foliar do capim braquiária para o Zn, Cu e Ni constam do Anexo 5

As correlações entre o Zn extraído com DTPA e Mehlich 3, em superfície (0-20cm) e subsuperfície (20-40 cm) e Zn absorvido pela braquiária e o pH, a matéria orgânica e a CTC do solo nas cinquenta amostras analisadas e também as correlações entre os extratores e o Zn absorvido pela braquiária, podem ser observados no Anexo 7.

As correlações entre o Cu obtido pelos extratores DTPA, Mehlich 3 e o Cu absorvido pela braquiária, com os atributos pH, matéria orgânica e CTC do solo, assim como as correlações entre os extratores e o Cu absorvido pela braquiária, encontram-se no Anexo 8.

As correlações entre o Ni extraído com DTPA, Mehlich 3 em superfície e subsuperfície e o Ni absorvido pela braquiária, com os atributos pH, matéria orgânica e CTC do solo, assim como as correlações entre os extratores citados e o Ni absorvido pela braquiária, constam do Anexo 9.

Observando os dados apresentados nos Anexos 7, 8, e 9, verifica-se que os três atributos do solo considerados: pH, matéria orgânica e Capacidade de Troca Catiônica (CTC), possuem baixa correlação com os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA e Mehlich 3. Os valores de Zn, Cu e Ni encontrados na folha de braquiária, também não apresentaram coeficientes de correlação satisfatória com esses atributos, não sendo recomendável como

indicadores para avaliação da biodisponibilidade desses metais em solos que receberam biossólido.

No Anexo 7 encontram-se as correlações verificadas entre os extratores DTPA e Mehlich 3 nas duas profundidades, permitindo a utilização das duas metodologias para avaliação da disponibilidade de zinco em solos que receberam biossólido. Estes dois extratores também apresentam coeficientes de correlação significativas com ion zinco absorvido pela braquiária, sendo que, para o cobre e o níquel as correlações foram baixas entre os dois extratores e o absorvido pela braquiária (Anexos 8 e 9).

5.2.2. Em condições de casa de vegetação

Os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA e Mehlich 3 após o terceiro corte do capim braquiária, assim como os teores desses metais encontrados nas folhas, encontram-se no Anexo 10. O propósito deste experimento foi verificar se existem correlações entre o Zn, Cu e Ni disponíveis, retirados do solo pelos extratores DTPA e Mehlich 3 e o Zn, Cu e Ni absorvidos pelo capim braquiária nos três cortes realizados.

5.2.2.1. DTPA e disponibilidade de Zn, Cu e Ni

As correlações entre os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA, das cinco amostras de solo estudadas, e os encontrados na parte aérea da braquiária, nos três cortes efetuados constam da Tabela 9.

Tabela 9. Correlações entre o Zn, Cu e Ni do solo extraídos com DTPA e o Zn, Cu e Ni da folha nos três cortes realizados

DTPA	Braquiária 1^o. corte	Braquiária 2^o. corte	Braquiária 3^o. corte
Zinco	0,9858	0,9354	0,9476
Cobre	0,2766	0,2208	0,0880
Níquel	0,3171	0,1556	0,6284

Como pode ser visto nas Tabelas 9 e 10, o Zn extraído com DTPA e Mehlich 3 nos cinco solos estudados, foi o que apresentou correlações elevadas com o Zn retirado pela braquiária, enquanto que o Cu e o Ni, para os dois extratores, apresentaram correlações baixas nos três cortes. Este comportamento foi verificado por OLIVEIRA & MATTIAZZO (2001a) utilizando um Latossolo Amarelo distrófico típico para estudar os efeitos de aplicações sucessivas de biossólido sobre o acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar e a fitodisponibilidade desses metais pelos extratores DTPA, Mehlich 3 e HCl 0,1 mol L⁻¹, encontrando eficiência apenas para o zinco na avaliação da fitodisponibilidade.

Também BERTON et al (1997) avaliando a influência de três níveis de biossólido, peletizado ou não, com e sem adição de CaCO₃, em três solos do estado de São Paulo, na produção de matéria seca de milho, na disponibilidade de Zn, Cu e Ni e na eficiência do DTPA como extrator desses metais, constataram ser o mais adequado no prognóstico das quantidades disponíveis de Zn e Cu para o milho, independente do biossólido ser peletizado ou não e também da alteração ou não do pH pela adição do CaCO₃, destacando que as quantidades extraídas de Zn pelo DTPA correlacionaram-se melhor que o Cu e Ni com as quantidades acumuladas na parte aérea do milho.

5.2.2.2. Mehlich 3 e disponibilidade de zinco, cobre e níquel

As correlações entre os teores disponíveis do Zn, Cu e Ni extraídos com solução de Mehlich 3 e os teores de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária, constam da Tabela 10.

Tabela 10. Correlações entre o Zn, Cu e Ni do solo extraídos com Mehlich 3 e o Zn, Cu e Ni na folha da braquiária, nos três cortes realizados

Mehlich 3	Braquiária 1^o. corte	Braquiária 2^o. corte	Braquiária 3^o. corte
Zinco	0,9761	0,9183	0,9430
Cobre	-0,2917	0,2198	0,0882
Níquel	0,3150	0,2064	0,5908

Pelos valores expressos nessa tabela verifica-se que foi encontrada correlação elevada apenas entre o Zn retirado pelo extrator ácido Mehlich 3 e o Zn absorvidos pela braquiária,

nos três cortes realizados. Estes resultados vêm ao encontro com os determinados por SANTOS et al (2000) quando utilizaram dois latossolos, sendo um vermelho distroférico típico e outro vermelho distrófico típico, misturados com pó-de-aciaria como fonte de zinco e utilizando milho como planta teste. Os autores encontraram altos coeficientes de correlação entre o zinco extraído dos solos pelos extratores Mehlich 1, Mehlich 3 e DTPA e o zinco absorvido pelo milho, sendo eficientes para avaliar a sua biodisponibilidade.

SIMONETE & KIEHL (2002) também encontraram correlações altamente significativas entre os teores de Zn e Cu extraídos pelos extratores Mehlich 3, DTPA e HCl 0,1 mol L⁻¹ e os absorvidos pelo milho, não constatando eficiência para o Ni. Estudaram também as correlações entre os extratores citados e embora tenham diferido entre eles na capacidade de extração de metais em função da adição de doses crescentes de biossólido, houve correlações altamente significativas pelo teste de Tukey para o Zn e Fe e baixo índice de correlação para o Cu e Mn quando confrontados os extratores DTPA e Mehlich 3.

ABREU et al. (1995) utilizaram amostras superficiais de catorze tipos de solos representativos do estado de São Paulo e semearam em vasos trigo seguido de feijão. Após a análise de solo para os metais Pb, Cd, Cr e Ni utilizando os extratores DTPA, Mehlich 3 e Mehlich 1 e a concentração desses metais na parte aérea de plantas de trigo e feijão, verificaram haver baixa eficiência dos extratores para avaliação da disponibilidade de Pb, Cd, Cr e Ni em solos não contaminados e que o método de Mehlich 3 teve maior capacidade de extração de Cd, Cr e Ni que o DTPA.

Em culturas de beterraba, alface, tabaco e amendoim, instaladas em solo que recebeu biossólido durante dez anos, MINER et al. (1997) determinaram os teores disponíveis de Cd, Zn e Cu utilizando os extratores Mehlich 3, DTPA e EDTA. Ao correlacionarem os teores desses metais com os absorvidos pelas culturas, obtiveram baixas correlações. Embora entre os extratores utilizados houve alta correlação, resultando em indicadores eficientes da concentração de metais disponíveis em solos.

Conforme pode-se verificar na Tabela 11 o valor de **F** foi altamente significativo entre o Zn obtido com o extrator DTPA e Mehlich 3 e o Zn absorvido pela braquiária nos três cortes realizados.

Para o Cu também há correlação altamente significativa entre os dois extratores e o absorvido pela braquiária no segundo e terceiro corte.

Para o Ni, as correlações entre os extratores indicam ser altamente significativas, no entanto, as correlações foram menores ou ausentes com o Ni absorvido pela braquiária.

O elemento Zn foi aquele que apresentou melhor entre o Zn determinado pelos dois extratores e o absorvido pela braquiária nos três cortes realizados.

Tabela 11. Resultados da análise de variância (**F calculado**) entre os metais Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA, Mehlich 3 e três cortes de braquiária, nas cinco amostras de solo.

Metal	DTPA	Mehlich 3	Braq. 1ºCorte	Braq. 2ºCorte	Braq. 3ºCorte
Zinco	4893,26**	8452**	395,72**	224,63**	103,11**
Cobre	637,90**	1555,24**	1,68 n.s	10,57**	19,89**
Níquel	292,54**	333,79**	3,36*	1,16 n.s	6,80*

** Significativo a 1% de probabilidade

Aplicando o teste de Tukey (Tabela 12) para efeitos de comparação das médias de Zn, Cu e Ni obtidas pelos dois extratores nas cinco amostras de solo que receberam quantidades diferenciadas de biossólido, percebe-se nestes solos que mesmo expostos a três cortes sucessivos da braquiária na intenção de diminuir ao máximo possível os níveis destes elementos, ainda permanecem diferenças significativas entre as amostras 1 (biossólido 0 Mg ha⁻¹) e 3 (biossólido 60 Mg ha⁻¹), 1 e 4 (biossólido 3x20 Mg ha⁻¹), 2 (biossólido 20 Mg ha⁻¹) e 3, 2 e 4, 3 e 5 e 4 e 5 determinados pelo extrator DTPA.

Quando analisados pelo extrator Mehlich 3, as diferenças dos metais Zn, Cu e Ni também permanecem entre os solos que receberam dosagens diferenciadas de biossólido entre os anos 1983 a 1986.

Tabela 12. Teste de Tukey para médias de Zn, Cu e Ni obtidos com DTPA e Mehlich 3 nas cinco amostras de solo estudadas

Contraste	DTPA			Mehlich 3		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
1-2	0,04	-0,24	0,0	0,46*	0,24*	0,0
1-3	-3,5*	-3,1*	-0,26*	-3,36*	-4,1*	-0,88*
1-4	-9,4*	-4,92*	-0,9*	-11,72*	-5,18*	-1,32*
1-5	-0,04	-0,54*	0,0	0,34	0,76*	0,0
2-3	-3,54*	-2,86*	-0,26*	3,82*	-3,86*	-0,88*
2-4	-9,44*	-4,68*	-0,9*	12,18*	-4,94*	-1,32*
2-5	-0,08	-0,3	0,0	-0,12	-0,52*	0,0
3-4	-5,9*	-1,82*	-0,64	-8,36*	-1,08*	-0,44*
3-5	3,46*	2,56*	0,26*	3,7*	3,34*	0,88*
4-5	9,36*	4,38*	0,9*	12,06*	4,42*	1,32*

*significativo pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

5.3. Translocação do zinco, cobre e níquel em profundidade

Na Tabela 11 A constam os valores de análise de rotina e de micronutrientes das três amostras escolhidas para avaliação da translocação em profundidade, conforme descrito em 4.5.1.

5.3.1. Análise de zinco, cobre e níquel das amostras escolhidas para avaliação de translocação em profundidade

As análises em profundidade (cm) do Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) extraídos com DTPA, das amostras 4 (biossólido 0 Mg ha^{-1}); 14 (biossólido 14 Mg ha^{-1}) e 15 (biossólido 60 t ha^{-1}) encontram-se nos Anexos 12, 13 e 14, médias de análise das quatro amostras (N,S,L,O), retiradas a cada segmento de 10 cm de espessura até os 80 cm de profundidade.

5.3.1.1. Translocação do zinco em profundidade

A análise de variância (Anexo 15) revela que existe alta significância entre os tratamentos ou amostras 4 (biossólido 0 Mg ha⁻¹), 14 (biossólido 40 Mg ha⁻¹) e 15 (biossólido 60 Mg ha⁻¹). Quanto à profundidade, existe alta significância entre os segmentos, indicando que houve movimentação do zinco em profundidade. Já nos locais determinados (N,S,L,O), ou seja nos quatro lados da trincheira a uma mesma profundidade, não foram encontradas diferenças significativas entre os lados, havendo uniformidade de translocação.

A análise de variância que consta no Anexo 15, indica a diferença estatística entre os parâmetros A (tratamentos) referindo-se às áreas de amostragem, sendo Amostra 4 sem adição de biossólido, Amostra 14 com adição de 40 t ha⁻¹ de biossólido e amostra 15 com adição de 60 t ha⁻¹ de biossólido; B (profundidade) referindo-se às amostras coletadas a intervalos de 10 cm até chegar aos 80 cm.

A figura 10 ilustra a movimentação do zinco em profundidade nas três amostras selecionadas.

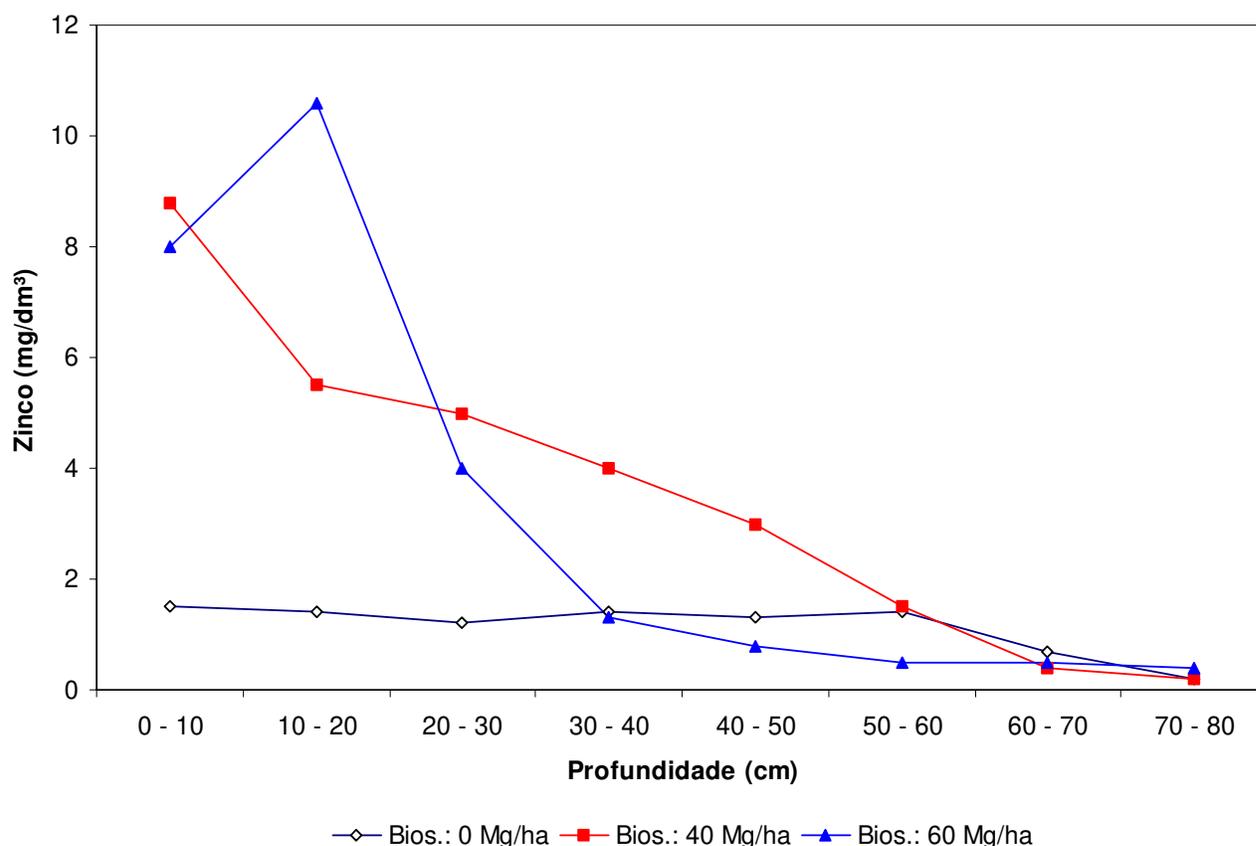


Figura 10. Translocação do zinco em profundidade

Quanto à distribuição do zinco em profundidade existe efeito estatisticamente significativo a 1% de probabilidade que há diferença entre os locais onde não foi adicionado biofertilizante comparado aos locais onde houve adição de 40 e 60 Mg ha⁻¹ respectivamente. Ao mesmo tempo, as quantidades encontradas a diferentes profundidades indicam haver diferenças quantitativas de distribuição através do perfil até 80 cm, exceto quando comparados os segmentos de 0-10 e 10-20 cm de profundidade onde as diferenças de concentração não são significativas, conforme indica os valores do Anexo 16.

A partir da camada de 30-40 cm de profundidade (contraste 4-5 do Anexo 16) a distribuição do zinco através dos segmentos subsequentes até os 70-80 cm (contraste 7-8), não demonstrou o mesmo comportamento dos segmentos anteriores, não sendo significativo pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. A partir dos 30-40 cm, comparando com os subsequentes, não houve diferenças significativas até os 80 cm amostrados.

Este comportamento foi verificado por Mc BRIDE et al. (1997) nas análises do extrato aquoso do solo ao constatar que quinze anos após adição de bio sólido, as concentrações solúveis de Zn, Cu e Ni na camada superficial de 0-20 cm, permaneciam dez a vinte vezes mais altas, comparando com as amostras que não receberam bio sólido. Embora a distribuição vertical destes metais através do perfil não seja substancial, eles são distribuídos e deslocados da camada superficial por meio de processos físico-químicos ou biológicos e por esta razão existe uma possibilidade potencial de contaminação das águas de superfície e subsuperfície.

Analisando a água de percolação, da camada superficial do solo que recebeu bio sólido por um período maior que quinze anos, Mc BRIDE et al. (1999) concluíram que o aumento na translocação dos metais seja uma resposta à elevada aplicação do metal no solo e provavelmente facilitada pelo elevado conteúdo de matéria orgânica dissolvida no lixiviado. Esta translocação poderia ter sido substancialmente mais intensa pouco tempo após a aplicação, no momento de maior atividade biológica, do que muitos anos após ter sido adicionado o bio sólido. Mesmo assim, no percolado colhido a 60 cm de profundidade, revelou-se elevada concentração de Zn, Cu Ni e outros metais quando comparados com o percolado do solo sem aplicação do resíduo.

Estes resultados também vêm ao encontro dos obtidos por CHANG et al. (1984) em solo onde foi aplicado bio sólido durante seis anos, em aplicações anuais, onde encontraram que mais de 90% dos metais pesados aplicados foram encontrados nos primeiros 15 cm superficiais e que em profundidade maiores que 30 cm, não foram detectados acréscimos significativos de Zn, Cu e Ni .

5.3.1.2. Translocação do cobre em profundidade

Da mesma forma que o zinco, a análise de variância (Anexo 17) revela existir alta significância entre os três tratamentos ou amostras de solo que receberam bio sólido: 0 Mg ha⁻¹, 40 Mg ha⁻¹ e 60 Mg ha⁻¹ respectivamente. Embora aplicado a partir de 1983 a presença dos elementos zinco e cobre nesses solos ainda é nítida.

A análise de variância, conforme ilustra o Anexo 17, indica a diferença estatística entre os tratamentos (0, 40 e 60 t ha⁻¹ de bio sólido) e as profundidades de amostragem (0-10, 10-20.....70-80cm).

A figura 11 ilustra a movimentação do cobre em profundidade nas três amostras selecionadas.

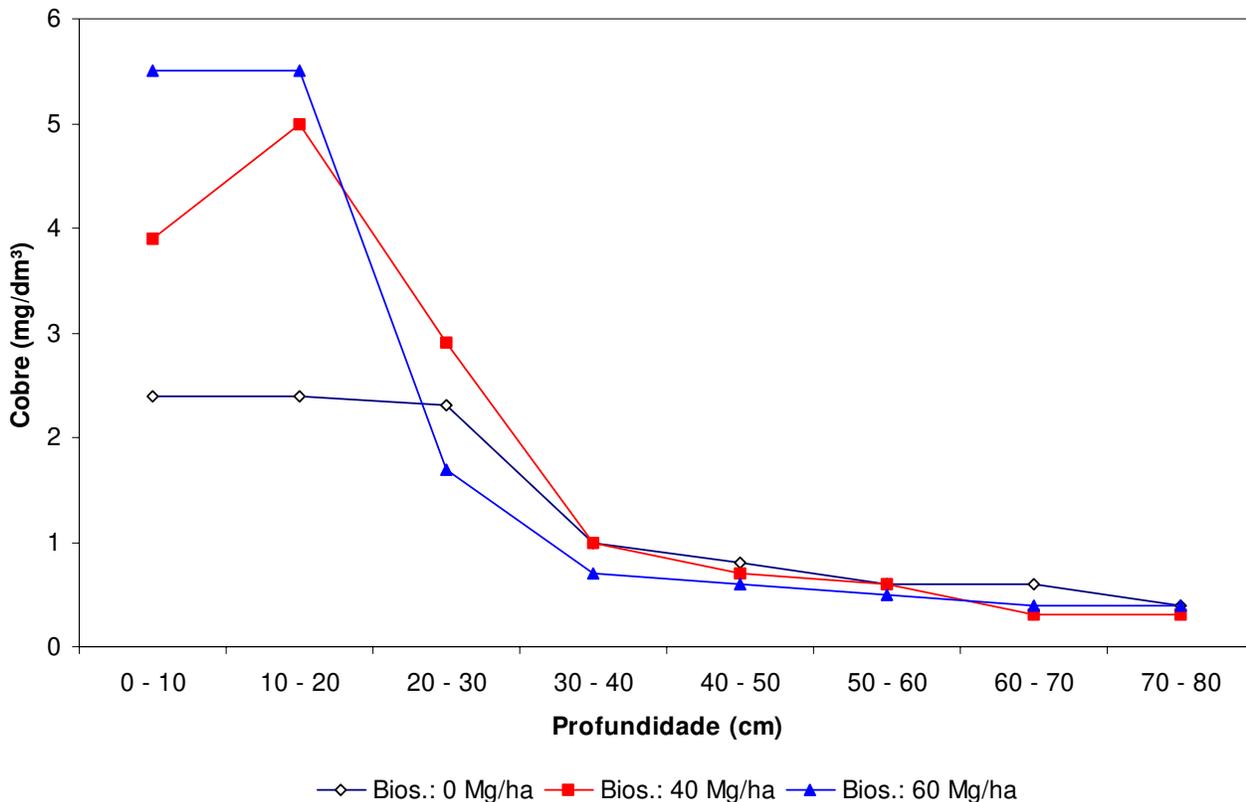


Figura 11. Translocação do cobre em profundidade

Em referência à translocação do cobre em profundidade, observam-se diferenças estatisticamente significativas de distribuição até os 30 cm (contraste 4-5 Anexo 18) porém, a partir desta profundidade não se observa movimentação significativa até os 80 cm amostrados. À semelhança do zinco, a concentração do cobre mantêm-se uniforme na camada superficial de 0-20 cm, porém, diferindo significativamente dos outros segmentos até os 80 cm amostrados, como pode-se observar nos resultados mostrados no Anexo 18.

5.3.1.3. Translocação do níquel em profundidade

À semelhança do zinco e do cobre, anteriormente mencionados, o níquel é encontrado nos tratamentos onde houve adição de biossólido em 40 e 60 Mg ha⁻¹ respectivamente, e em quantidades estatisticamente significativas quando comparadas com o tratamento sem adição de biossólido. A análise de variância do Anexo 19 indica que existe diferença estatisticamente significativa a nível de 1% de probabilidade entre médias de tratamentos. Não houve diferença significativa no que diz respeito ao local das amostras retiradas na mesma profundidade nos quadrantes norte, sul, leste e oeste das trincheiras. A Figura 12 ilustra a movimentação do Ni em profundidade nas três amostras.

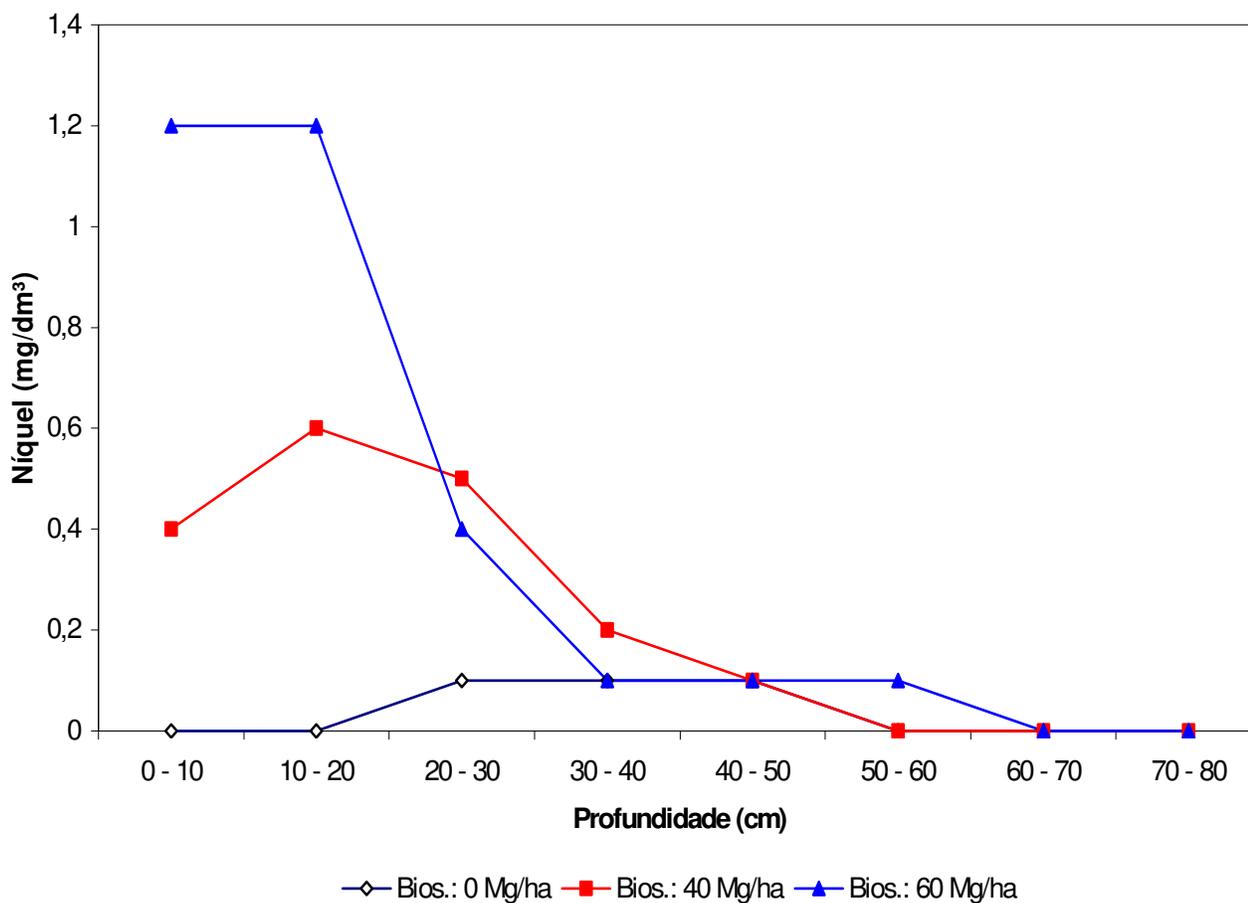


Figura 12. Translocação do níquel em profundidade

Também o Ni permanece na camada de 0-20 cm de profundidade nos locais onde foi adicionado entre os anos de 1983 a 1987 demonstrando da mesma forma que para o zinco e o cobre que houve prolongado efeito residual ou de permanência. A diferença estatisticamente significativa nos valores de níquel entre os tratamentos onde não houve adição de biossólido em comparação onde foram adicionados 40 e 60 Mg ha⁻¹, indicam que o uso de biossólido na agricultura, requer acompanhamento criterioso.

Quanto à translocação do níquel em profundidade, também existem diferenças estatisticamente significativas de distribuição até os primeiros 30 cm (contraste 4-5 Anexo 20) a partir do qual a movimentação não é significativa até os 80 cm amostrados. A distribuição mostrou ser homogênea nos primeiros 20 cm, a semelhança do zinco e do cobre, conforme constam do Anexo 20. A partir dos 30 cm de profundidade, a distribuição do níquel não foi estatisticamente significativa entre os segmentos de 10 cm amostrados até os 80 cm. Houve sim, maior permanência deste metal nos primeiros 30 cm do perfil.

Estes resultados vem ao encontro aos de BERTI & JACOBS (1998) que estudaram a distribuição vertical do Zn, Cu, Ni, Cd, Cr e Pb após aplicação contínua de biossólido durante os anos 1977 a 1986. Após doze anos do início da aplicação (1989-1990), verificaram que acima de 90% dos elementos ainda permaneciam na camada de 15-30 cm, sendo igual ou menor que a concentração no segmento de 0-15 cm.

Também WILLIAMS et al. (1980) após aplicação de 225 Mg ha⁻¹ ano⁻¹ de biossólido por um período de três anos, incorporado de 0-20 cm de profundidade e analisados utilizando o extrator DTPA, encontraram maiores concentrações de Zn, Cu e Ni biodisponíveis, limitados a uma profundidade de 30 cm. Embora o biossólido utilizado tenha promovido acidez, não foram afetadas a disponibilidade e a translocação através do perfil. A maior parte dos metais adicionados ainda permaneciam no solo em quantidades que poderiam ser fitotóxicas se estivessem completamente solúveis. No entanto, a maior parte destes metais encontravam-se sob formas relativamente imóveis e não disponíveis para os vegetais.

6. CONCLUSÕES

- Os teores de Zn, Cu e Ni (0-20 cm) extraídos pelo DTPA e Mehlich 3 apresentaram Grau de Dependência Espacial (GDE) forte para o Zn e Cu e moderada para o Ni.
- Na camada de 20-40 cm, somente o Cu extraído pelo DTPA e Mehlich 3, apresentou GDE dentro da mesma classificação (moderada).
- A análise geoestatística revelou a dificuldade de se detectar a dependência espacial de propriedades do solo em áreas experimentais.
- Os teores de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária apresentaram GDE baixo para o Zn, moderada para o Ni e sem correlação para o Cu.
- O GDE tende a ser baixo para os valores de Zn, Cu e Ni absorvidos pela braquiária, ao contrário desses elementos no solo, indicando que a variabilidade espacial dos metais no solo, não apresentam o mesmo comportamento na braquiária.
- Os atributos pH, matéria orgânica e CTC do solo não estão correlacionados com os valores de Zn, Cu e Ni determinados pelo DTPA e Mehlich 3 e os absorvidos pela braquiária.
- Das correlações entre o Zn, Cu e Ni extraídos pelo DTPA, Mehlich 3 e os absorvidos pela braquiária nos três cortes realizados, só foram significativas aquelas para o Zn.
- Após quinze anos da aplicação de biossólido, a movimentação em profundidade do Zn, Cu e Ni foi mais intensa apenas nos primeiros 30 cm superficiais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van ; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **R. Bras. Ci. Solo**, v.19, p. 463-468, 1995.

ABREU, C. A. de; ABREU, M.F. de ; ANDRADE, J.C. de. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A., (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, SP, Instituto Agronômico, 2001, p. 240-250.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F. ; BERTON, R.S. Análise química de solos para metais pesados. In: ALVAREZ V.V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. (Ed). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2, p. 645-692.

.ALLOWAY, B.J. The origin of heavy metals in soils. p. 39-57. In: **Heavy metals in soils** 2. ed. Glasgow: Chapman & Hall, 1995. 367 p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **R. Bras. Ci. Solo**, v.22, p.345-353, 1998.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com bio-sólido. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 24, p.927-938, 2000.

ANJOS, A. R. M. dos ; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Sci. Agríc.**, p.581-593, 2001.

BERG, M.V.D.; KLAMT, E. Variabilidade espacial de características de solos na região do planalto médio, RS: I: Análise de variância por amostragem aninhada. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 21, p.393-399, 1997.

BERTI, W.R.; JACOBS, L.W. Distribution of trace elements in soil from repeated sewage sludge applications. **J. Environ. Qual.**, v.27, p.1280-1286, 1998.

BERTOLANI, F.C.; GONZÁLES, A P.; LIÑARES, M.L.; VASQUEZ, E.V.; MIRANDA, J.G.V. Variabilidade espacial da rugosidade superficial do solo medida com rugosímetros de agulha e laser. **Bragantia**, Campinas, v.59, p. 227-234, 2000.

BERTOLANI, F.C.; VIEIRA, S.R. Variabilidade espacial da taxa de infiltração de água e da espessura do horizonte A, em um argissolo vermelho-amarelo sob diferentes usos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 987-995, 2001.

BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.S.S.; CAMARGO, O.A.; BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho e três latossolos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 21, p.685-691, 1997.

BERTON, R.S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. (Ed.) **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Embrapa-Meio Ambiente, 2000. p. 259-268.

BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **R. Bras. Ci. Solo**, v.13, p.187-192, 1989.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, v.23, p.737-744, 1999.

BETIOL, W.; CARVALHO, P.C.T. Lodo de esgoto como fertilizante para a cultura do milho (*Zea mays* L.) híbrido HMDO 7974. **Fertilizantes**, v. 4, p.9-11, 1982.

CAMARGO, O.A. Reações e interações de micronutrientes no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M. C. P. da. (Ed.). **Micronutrientes na Agricultura**. Piracicaba: Potafós 1991, p. 243-272.

CAMBARDELLA, C.A.; MOORMAN, T.B.; NOVAK, J.M.; PARKIN, T.B.; KARLEN, D.L.; TURCO, R.F.; KONOPKA, A.E. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa Soil. **Soil. Sci. Soc. Am. J.**, v. 58, p.1501-1508, 1994.

CAMOBRECO, V.J.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H.; Mc BRIDE, M.B. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. **Soil Sci.**, v.161, p.740-750, 1996.

CARVALHO, O.S., GASCO, J.M.; LÓPEZ, F.G.; REQUEJO, A.S. Variabilidade espacial de algumas propriedades químicas e físicas de um solo submetido a diferentes sucessões de cultivo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 22, p.479-503, 1998.

CETESB. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas. Critérios para projetos e operação**. São Paulo, 1999. 32 p. (Manual Técnico).

CHANG, A.C.; WARNEKE, J.E.; PAGE, A.L. ; LUND, L.J. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soil. **J. Environ. Qual.**, v.13, p. 87-91, 1984.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L. Soil sustainability of long-term cropland application of municipal wastewater and sewage sludge. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29. Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: SBCS, 2003. 1CD ROM, 15 p.

. DEFELIPO, B.V.; NOGUEIRA, AV.; LOURES,. E. G.; ALVAREZ V. V.H. Eficiência agronômica do lodo de esgoto proveniente de uma industria siderúrgica. **R. Bras. Ci. Solo**, v.15, p.389-393, 1991.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasilia, 1999. 412 p.**

JORGE, J.A.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J. M. A. S. Condições físicas de um Latossolo Vermelho-Escuro quatro anos após aplicação de lodo de esgoto e calcário. **R. Bras. Ci. Solo**, v.15, p. 237-240, 1991.

KECKLER, D. Surfer for windows. Version 6. Golden Softwares, Golden, CO. 1995.

KUKIER,U.; CHANEY, R.L. Amelioration of nickel phithotoxicity in muck and mineral soils. **J. Environ. Qual.**, v. 30, p.1949-1960, 2001.

LIBARDI, P. L.; PREVEDELLO, C. L.; PAULETTO, E. A.; MORAES, S. O. Variabilidade espacial da umidade, textura e densidade de partículas ao longo de uma transeção. **R. Bras. Ci. Solo**, v.10, p. 85-90, 1986.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron manganese and copper. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 42, p.421-428, 1978.

LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field assesment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. **J. Environ. Qual.**, v. 26, p.534-550, 1997.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional de plantas; princípios e aplicações.** Piracicaba: POTAFÓS, 1989. 201 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos.** São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

MANUGISTICS, INC. **Statgraphics plus for windows-user guide.** Manugistics, Inc. 1995

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O. A.; CANTARELLA, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 27, p.563-574, 2003.

MATHERON, G. **The theory of regionalized variables and its applications.** Fontainebleau: Lês Cahiers du Centre de Morphologie Mathematique, 1971.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P.da. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** CNPq/FAPESP/POTAFOS. Jaboticabal, 2001. p. 213-234.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA da, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **R. Bras. Ci. Solo**, v.20, p. 379-386, 1996.

McBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J. J.; SAUVÉ, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. **Soil Sci.**, v.162, p. 487-500, 1997.

McBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; SPIERS, G. Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. **Soil Sci.**, v.164, p. 613-623, 1999.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.15, p.1409-1416, 1984.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R.A.; LEITE, S.A.S. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um Latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **R. Bras. Ci. Solo**, v.18, p.449-455, 1994.

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

MINER, G.S.; GUTIERREZ, R.; KING, L.D. Soil factors affecting plant concentrations of cadmium, copper, and zinc on sludge-amended soils. **J. Environ. Qual.** , v.26, p.989-994, 1997.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas com cana-de-açúcar. **Sci. Agric.**, v. 58, p.581-593, 2001a.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Sci. Agric.**, v.58, p.807-812, 2001b.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. ; MARCIANO, C.R.; ROSSETTO, R. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. **R. Bras. Ci. Solo**, v.26, p.505-519, 2002.

PANNATIER, Y. **VARIOWIN**: Software for spatial data analysis in 2D. Springer-Verlag, New York, N.Y., 1995. 316 p.

PIMENTEL GOMES, F. **A estatística moderna na pesquisa agropecuária**. Piracicaba: POTAFÓS, 1984. 160 p.

PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.E. Biosolids conditioning and the availability of Cu and Zn for rice. **Sci. Agric.**, v.60, p.161-166, 2003.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. **Análise química de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. 170 p.

REICHARDT, K.; VIEIRA, S.R.; LIBARDI, P.L. Variabilidade espacial de solos e experimentação de campo. **R. Bras. Ci. Solo**, v.10, p.1-6, 1986.

SANTOS, G.C.G.dos; CAMARGO, O. A.; ABREU, C. A.; BERTON, R.S. Pós-de-aciaria como fonte de zinco para as plantas. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 24., 2000, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria-RS, 2000. 1 CD ROM.

SIMONETE, M.A.; KIEHL, J.C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto. **Sci. Agric.**, v.59, p.555-563, 2002.

SHUMAN, L.M. Chemical forms of micronutrients in soil. In: **Micronutrients in Agriculture**. 2. ed. Madison: Soil Sci. Soc. Am., 1991, p. 113-144.

SILVA, J.E.; RESCK, D.V.S.; SHARMA, R.D. Alternativa agrônômica para o biossólido produzido no distrito Federal. I. Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no cerrado. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p.487-495, 2002.

TSUTIYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Embrapa-Meio Ambiente, 2000. p. 69-105.

VIEIRA, S.R.; LOMBARDI NETO. Variabilidade espacial do potencial de erosão das chuvas do Estado de São Paulo. **Bragantia**, v.54, p.405-412, 1995.

VIEIRA, S.R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS,R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1, p. 1-54.

VIEIRA, S.R.; MILLETE, J.; TOPP,G.C.; REYNOLDS, W.D. Handbook of geoestatistical analysis of variability in soil and climate data. In: ALVAREZ V., V.H.;SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. (Ed.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2, p. 1-45.

WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Trace element accumulation movement, and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge. **Soil Sci.**, v.129, p.119-131, 1980.

WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Metal movement in sludge-amended soils: a nine-year study. **Soil Sci.**, v.143, p.124-131, 1987.

ANEXOS

Anexo 1. Características das cinco amostras de solo para experimentação em vasos .

Características	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5
Mat.Orgânica (g dm ⁻³)	50	46	48	44	44
pH (CaCl ₂ 0,01 Mol L ⁻¹)	3,9	3,8	3,8	4,4	3,9
P resina (mg dm ⁻³)	7	9	16	13	9
S (mg dm ⁻³)	15	14	15	14	14
K (mmol _c dm ⁻³)	2,9	2,2	1,5	1,0	2,0
Ca (mmol _c dm ⁻³)	15	12	14	24	18
Mg (mmol _c dm ⁻³)	5	4	5	8	6
Al (mmol _c dm ⁻³)	11	14	15	12	13
Soma das bases (mmol _c dm ⁻³)	22,9	18,2	20,3	33,0	26,0
H+Al (mmol _c dm ⁻³)	98	104	115	61	98
CTC efetiva (mmol _c dm ⁻³)	67,5	56,5	57,5	73,3	66,7
CTC total (mmol _c dm ⁻³)	120,9	122,2	135,5	94	124
Saturação por bases (%V)	19	15	15	35	21
Saturação por Al (m)	32	43	42	34	33
Areia Grossa (g kg ⁻¹)	55	57	55	53	55
Areia Fina (g kg ⁻¹)	119	114	119	126	116
Silte (g kg ⁻¹)	89	59	122	117	59
Argila (g kg ⁻¹)	737	770	704	704	770

Anexo 2. Teores de zinco, cobre e níquel (mg dm^{-3}) extraídos com DTPA e Mehlich 3 das cinco amostras de solo para experimentação em vasos.

Trat	DTPA			Mehlich 3		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
1	0,5	1,1	0,1	1,2	0,1	0,1
2	0,7	1,0	0,1	0,9	2,1	0,8
3	11,9	5,4	1,8	12,4	0,1	0,1
4	4,4	3,7	0,6	7,2	0,1	0,1
5	0,6	1,2	0,2	0,8	0,1	0,3

Anexo 3. Teores de Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA a 0-20 e 20-40 cm

Amostras	Profundidade:0-20 cm			Profundidade:20-40 cm		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
	←————— mg dm^{-3} —————→					
A ₁	0,9	0,8	0,3	0,6	0,8	0,5
A ₂	0,5	0,4	0,2	0,3	0,6	0,1
A ₃	0,5	0,4	0,2	0,5	0,6	0,2
A ₄	0,5	1,0	0,1	0,4	0,6	0,2
A ₅	0,4	1,1	0,1	0,5	0,7	0,5
A ₆	0,6	1,1	0,1	0,6	0,8	0,9
A ₇	1,0	1,1	0,6	0,6	0,7	0,7
A ₈	1,0	1,3	0,3	0,6	0,7	0,7
A ₉	1,0	1,3	0,5	0,7	0,7	0,7
A ₁₀	0,8	1,0	0,7	0,9	0,7	1,0
A ₁₁	1,7	1,6	0,7	2,4	1,2	0,6
A ₁₂	1,7	1,4	0,1	1,1	0,5	0,1
A ₁₃	12,2	4,7	1,7	6,4	2,7	1,1
A ₁₄	11,9	5,6	1,0	6,4	2,3	0,7
A ₁₅	6,3	4,8	0,4	4,4	3,2	0,3
B ₁	1,3	1,7	0,1	1,3	1,3	0,1
B ₂	0,8	1,0	0,2	0,5	0,7	0,1

B ₃	0,8	1,0	0,1	0,4	0,6	0,1
B ₄	0,7	1,0	0,1	0,3	0,6	0,1
B ₅	1,0	1,1	0,1	0,4	0,8	0,1
B ₆	1,0	1,8	0,5	0,7	0,7	0,4
B ₇	2,3	2,1	0,2	3,5	1,4	0,5
B ₈	3,6	2,3	0,5	4,4	1,9	0,9
B ₉	8,4	2,9	1,5	8,9	3,2	2,2
B ₁₀	10,7	3,8	1,8	10,6	3,6	2,5
B ₁₁	3,6	2,3	0,9	2,7	1,8	1,9
B ₁₂	1,4	1,3	0,1	1,0	0,9	1,4
B ₁₃	1,2	1,2	0,2	1,1	1,1	0,9
B ₁₄	1,1	1,1	0,1	1,3	1,2	0,9
B ₁₅	2,7	2,1	0,5	3,8	2,6	0,9
B ₁₆	1,4	1,9	1,2	1,4	1,3	1,1
B ₁₇	3,1	3,9	0,6	2,1	2,2	0,8
B ₁₈	6,5	3,9	0,7	4,0	1,8	1,1
B ₁₉	3,3	2,2	0,5	2,2	1,0	1,3
B ₂₀	4,4	3,0	0,7	4,2	1,9	1,0
C ₁	1,6	0,4	0,5	1,1	1,0	1,1
C ₂	1,4	1,7	0,2	1,4	1,1	1,1
C ₃	1,5	1,7	0,2	1,6	1,1	0,7
C ₄	1,6	1,8	0,5	0,8	1,0	1,0
C ₅	2,3	1,5	0,6	0,4	0,7	1,0
C ₆	2,3	2,2	0,7	2,2	1,7	0,7
C ₇	2,6	1,9	0,4	4,4	1,5	0,2
C ₈	4,9	2,6	0,5	4,3	1,4	0,7
C ₉	6,1	3,1	0,7	3,7	2,0	0,5
C ₁₀	4,1	2,8	0,8	3,0	1,4	1,1
C ₁₁	5,7	4,9	1,2	5,4	1,1	1,1
C ₁₂	5,6	3,9	0,6	3,9	1,5	1,0
C ₁₃	4,4	2,6	0,6	2,1	1,4	0,6

C ₁₄	1,9	1,9	0,2	1,5	1,6	0,1
C ₁₅	3,3	2,3	0,2	3,9	1,9	0,1

Anexo 4. Teores de Zn, Cu e Ni extraídos com Mehlich 3 a 0-20 e 20-40 cm

Amostras	Profundidade: 0-20 cm			Profundidade:20-40 cm		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
	mg dm ⁻³					
A ₁	1,6	1,8	0,1	1,2	0,1	0,1
A ₂	0,8	0,6	0,1	0,7	0,1	0,1
A ₃	1,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
A ₄	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
A ₅	0,5	0,4	0,2	1,2	0,1	0,1
A ₆	0,8	2,7	1,3	1,9	0,1	4,8
A ₇	1,8	2,1	0,1	1,3	0,1	5,7
A ₈	2,0	2,6	3,5	1,7	0,1	5,9
A ₉	1,6	1,9	0,2	1,8	0,1	6,7
A ₁₀	1,6	2,3	0,6	1,2	0,1	4,9
A ₁₁	0,6	0,9	0,1	1,5	0,1	3,3
A ₁₂	0,6	1,4	0,1	1,3	0,1	1,1
A ₁₃	14	4,9	0,1	9,8	3,8	0,1
A ₁₄	12,1	5,9	0,1	9,1	0,7	0,1
A ₁₅	4,5	5,1	0,1	6,0	2,6	1,1
B ₁	0,1	0,3	0,1	0,8	0,4	0,1
B ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
B ₃	1,0	1,0	0,1	0,7	0,1	1,6
B ₄	1,0	1,4	0,1	0,6	0,1	0,1
B ₅	1,5	1,4	0,1	0,5	0,1	0,3
B ₆	0,1	3,8	0,1	1,2	0,1	0,1
B ₇	1,3	4,5	0,1	4,7	3,0	1,1
B ₈	2,5	5,4	0,1	5,8	2,9	1,0

B ₉	7,0	4,1	0,1	13,8	5,1	3,1
B ₁₀	10,2	4,9	0,8	14,2	6,9	3,3
B ₁₁	1,9	2,9	0,1	4,4	4,6	1,8
B ₁₂	0,6	3,2	0,1	1,2	1,6	0,4
B ₁₃	0,1	3,9	0,1	1,4	3,2	2,3
B ₁₄	0,2	4,4	0,4	1,7	1,6	2,6
B ₁₅	1,9	5,0	0,1	5,7	6,5	3,7
B ₁₆	0,2	1,7	1,4	1,4	0,1	0,1
B ₁₇	2,6	3,9	0,1	3,0	4,1	0,1
B ₁₈	5,3	3,8	2,2	5,7	2,5	0,3
B ₁₉	1,4	2,0	2,7	2,6	1,4	3,4
B ₂₀	3,6	4,2	0,2	5,1	2,6	0,5
C ₁	0,1	0,6	4,1	1,3	1,4	3,1
C ₂	0,6	1,5	3,2	2,1	1,0	1,5
C ₃	1,1	2,3	3,0	2,6	2,1	0,1
C ₄	0,9	2,6	2,0	1,1	0,1	0,5
C ₅	1,6	3,2	8,5	0,8	1,4	4,8
C ₆	1,5	2,8	4,6	1,6	1,0	2,7
C ₇	1,9	3,6	1,0	3,5	2,0	1,6
C ₈	4,0	5,2	0,1	4,7	1,5	1,1
C ₉	5,4	7,2	0,4	4,6	3,5	0,1
C ₁₀	2,8	5,8	3,8	3,2	1,7	2,9
C ₁₁	10,1	9,9	4,1	6,6	3,8	0,2
C ₁₂	5,6	7,5	2,9	5,2	2,5	1,5
C ₁₃	3,7	5,8	1,3	2,6	1,8	1,6
C ₁₄	1,2	4,9	4,4	1,6	2,3	2,6
C ₁₅	2,8	5,6	4,0	4,1	1,5	2,5

Anexo 5. Teores de Zn, Cu e Ni (mg kg^{-1}) na folha de capim braquiária

Amostras	Zn	Cu	Ni	Amostras	Zn	Cu	Ni
A₁	33	10	43	B₁₁	50	26	4
A₂	39	14	28	B₁₂	37	13	46
A₃	35	13	75	B₁₃	37	17	14
A₄	30	4	10	B₁₄	64	19	18
A₅	30	5	18	B₁₅	67	11	15
A₆	39	11	13	B₁₆	35	13	2
A₇	20	3	15	B₁₇	56	15	1
A₈	17	17	23	B₁₈	120	7	11
A₉	34	14	27	B₁₉	66	12	51
A₁₀	27	25	36	B₂₀	101	12	38
A₁₁	45	14	33	C₁	43	29	20
A₁₂	47	17	37	C₂	46	6	16
A₁₃	58	28	33	C₃	36	1	22
A₁₄	89	8	43	C₄	33	6	1
A₁₅	70	9	13	C₅	43	15	7
B₁	39	8	24	C₆	33	1	9
B₂	27	10	20	C₇	50	17	35
B₃	25	13	76	C₈	48	22	6
B₄	27	20	62	C₉	61	2	1
B₅	29	6	25	C₁₀	55	1	1
B₆	36	12	44	C₁₁	92	10	3
B₇	40	13	71	C₁₂	90	25	13
B₈	38	10	37	C₁₃	29	24	15
B₉	78	2	55	C₁₄	44	11	1
B₁₀	76	7	32	C₁₅	53	20	17

Anexo 6. Atributos químicos das amostras superficiais de solo

Am.	pH	CTC	M.O	P	K	Ca	Mg	Al	Sb	H+Al	%V	CTCe	%m
	(1)	(2)	(3)	(4)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(5)	(6)	(7)
A ₁	4,3	100,2	31	3	3,2	24	9	12	36,2	64	36	48,2	25
A ₂	4,2	85,7	30	4	1,7	14	6	12	21,7	64	25	33,7	36
A ₃	4,5	91,1	33	4	1,3	24	8	6	33,1	58	36	39,1	15
A ₄	4,0	95,3	36	6	1,3	27	9	8	37,3	58	39	45,3	18
A ₅	4,0	88,2	33	4	1,2	9	3	19	13,2	75	15	42,2	45
A ₆	4,2	97,1	34	5	2,1	23	8	15	33,1	64	34	48,1	31
A ₇	4,0	92,2	28	7	1,2	12	4	20	17,2	75	19	37,2	54
A ₈	4,0	87,4	27	4	1,4	10	4	10	15,4	72	18	25,4	39
A ₉	4,1	85,8	25	5	2,8	11	4	15	17,8	68	21	32,8	46
A ₁₀	4,1	89,4	24	3	1,4	18	6	15	25,4	64	28	40,4	37
A ₁₁	4,3	81,9	27	3	0,9	19	7	8	26,9	55	33	34,9	23
A ₁₂	4,3	108,3	24	3	2,3	42	14	8	58,3	50	54	64,3	12
A ₁₃	4,6	89,9	33	15	0,9	31	11	4	42,9	47	48	46,9	8
A ₁₄	4,8	84,4	27	9	0,4	29	13	2	42,4	42	50	44,4	4
A ₁₅	4,2	99,7	30	7	0,7	25	10	11	35,7	64	36	46,7	23
B ₁	4,2	82	34	3	1,0	17	6	13	24,0	58	29	37,0	35
B ₂	4,2	93	36	4	2,0	24	9	9	35,0	58	38	44,0	20
B ₃	4,1	88,9	30	3	0,9	15	5	14	20,9	68	24	34,9	40
B ₄	4,3	68,8	28	3	0,8	9	4	7	13,8	55	20	20,8	34
B ₅	4,2	98	25	3	1,0	29	10	10	40,0	58	41	50,0	20
B ₆	4,2	121,9	27	3	0,9	45	15	9	60,9	61	50	69,9	13
B ₇	4,4	94,9	30	6	0,9	32	12	6	44,9	50	47	50,9	12
B ₈	4,3	94,9	28	7	0,9	27	9	8	36,9	58	39	44,9	18
B ₉	4,5	103,5	33	15	0,5	36	12	9	48,5	55	47	57,5	16
B ₁₀	4,2	97	41	11	1,0	20	8	10	29,0	58	30	39,0	26
B ₁₁	4,1	95,6	25	5	0,6	230	7	11	27,6	68	29	38,6	28

B ₁₂	4,2	83,4	21	6	1,4	15	6	8	22,4	61	27	30,4	26
B ₁₃	4,0	94	25	5	1,0	9	4	18	14,0	80	15	32,0	56
B ₁₄	4,0	98,8	20	5	1,8	16	6	14	23,8	75	24	37,8	37
B ₁₅	4,0	109,3	24	9	1,3	11	4	17	16,3	93	15	33,3	51
B ₁₆	3,9	100,9	21	6	0,9	12	4	18	16,9	84	17	34,9	52
B ₁₇	4,0	96	25	10	1,0	11	4	15	16,0	80	17	31,0	48
B ₁₈	4,1	89,7	24	9	0,7	12	5	12	17,7	72	20	29,7	40
B ₁₉	4,0	98,6	22	6	0,6	13	5	15	18,6	80	19	33,6	45
B ₂₀	4,1	100,6	22	6	0,6	21	7	12	28,6	72	28	40,6	30
C ₁	4,2	84,8	25	4	0,8	19	7	9	26,8	58	32	35,8	25
C ₂	4,0	121,2	28	3	1,2	36	12	13	49,2	72	41	62,2	21
C ₃	4,5	88,1	28	5	1,1	25	10	6	36,1	52	41	42,1	14
C ₄	4,3	88,7	25	4	0,7	27	11	5	38,7	50	44	43,7	11
C ₅	4,3	125	17	4	1,0	54	18	5	73,0	52	58	78,0	6
C ₆	4,1	129,2	31	5	1,2	48	16	10	62,5	64	50	75,2	13
C ₇	4,0	108,3	25	6	1,3	32	11	14	44,3	64	41	58,3	24
C ₈	4,4	125	27	10	1,0	39	13	15	53,0	72	42	68,0	22
C ₉	3,9	126,8	31	9	0,8	40	14	12	54,8	72	43	66,8	18
C ₁₀	4,0	137,2	28	8	1,2	42	14	16	57,2	80	42	73,2	22
C ₁₁	4,1	116,8	28	11	0,8	33	11	11	44,8	72	38	55,8	20
C ₁₂	4,1	95,0	31	9	1,0	16	6	12	23,0	72	24	35,0	17
C ₁₃	4,1	74,6	24	6	0,6	14	5	8	19,6	55	26	27,6	18
C ₁₄	4,1	83,3	25	5	2,3	16	7	9	25,3	58	30	34,3	20
C ₁₅	4,0	95,7	27	7	0,7	15	5	14	20,7	75	22	34,7	14

⁽¹⁾ pH em CaCl₂ 0,01 Mol L⁻¹; ⁽²⁾ mmol_c dm⁻³; ⁽³⁾ g dm⁻³; ⁽⁴⁾ mg dm⁻³;

⁽⁵⁾ Saturação por bases: %V= 100 Sb/CTC; ⁽⁶⁾ CTCefetiva: Sb+Al (mmol_c dm⁻³)

⁽⁷⁾ Saturação por Al(%): 100 Al/Al+Sb.

Anexo 7. Correlações entre o Zn extraído pelos extratores DTPA e Mehlich 3 e o Zn absorvido pela braquiária, e o pH, matéria orgânica e CTC do solo

Atributos	DTPA 0-20	DTPA 20-40	Mehlich 0-20	Mehlich 20-40	Braquiária
pH	0,3987	0,2879	0,4061	0,3368	0,0782
Mat. Orgânica	0,2179	0,2865	0,2722	0,2963	0,0685
CTC	0,1146	0,1824	0,0722	0,1243	0,1955
DTPA 0-20	1,0000				
DTPA 20-40	0,8908	1,0000			
Mehlich 0-20	0,9422	0,8146	1,0000		
Mehlich 20-40	0,8992	0,9723	0,8359	1,0000	
Braquiária	0,6972	0,6915	0,6272	0,6728	1,0000

Anexo 8. Correlações entre o Cu extraído com DTPA, Mehlich 3 e o Cu absorvido pela braquiária, e o pH, matéria orgânica e CTC do solo

Atributos	DTPA 0-20	DTPA 20-40	Mehlich 0-20	Mehlich 20-40	Braquiária
pH	0,2094	0,1677	0,4410	-0,0146	0,0393
Mat. Orgânica	0,0864	0,2234	-0,0449	0,0891	-0,3124
CTC	0,1923	0,1294	-0,0287	0,1962	-0,3075
DTPA 0-20	1,0000				
DTPA 20-40	0,7378	1,0000			
Mehlich 0-20	0,5716	0,3139	1,0000		
Mehlich 20-40	0,5685	0,7985	0,0882	1,0000	
Braquiária	0,0515	-0,0915	-0,0659	0,0251	1,0000

Anexo 9. Correlações entre o Ni extraído com DTPA, Mehlich 3, em superfície e subsuperfície e o Ni absorvido pela braquiária, e o pH, matéria orgânica e CTC do solo

Atributos	DTPA 0-20	DTPA 20-40	Mehlich 0-20	Mehlich 20-40	Braquiária
pH	0,1982	0,0282	-0,1579	-0,2472	0,4593
Mat. Orgânica	0,1378	-0,0343	-0,2859	-0,1617	0,1603
CTC	0,1966	0,1535	0,3305	0,0371	-0,3079
DTPA 0-20	1,0000				
DTPA 20-40	0,7021	1,0000			
Mehlich 0-20	0,0603	0,1252	1,0000		
Mehlich 20-40	0,0763	0,2644	0,3119	1,0000	
Braquiária	-0,1216	-0,1200	-0,3961	-0,0915	1,0000

Anexo 10. Teores de Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) no solo e na braquiária (mg kg^{-1}).

Trat	DTPA			Mehlich 3			Braq. 1 ^o corte			Braq. 2 ^o corte			Braq. 3 ^o corte		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
1.1	0,9	0,4	0,1	1,2	0,1	0,1	20	7	2,0	24	6	1,9	22	15	1,8
1.2	0,8	0,4	0,1	1,2	0,1	0,1	19	8	2,0	25	9	1,3	19	12	1,5
1.3	0,7	0,4	0,1	1,1	0,1	0,1	16	7	3,0	25	7	2,0	20	12	2,0
1.4	1,0	0,7	0,1	1,4	0,1	0,1	16	8	3,0	25	7	1,9	20	15	1,7
1.5	0,8	0,7	0,1	1,0	0,1	0,1	20	7	2,0	24	9	1,3	22	13	1,0
2.1	0,8	0,8	0,1	0,7	0,4	0,1	26	7	4,0	20	6	3,4	19	16	3,5
2.2	0,8	0,8	0,1	0,7	0,4	0,1	26	9	3,1	20	8	2,7	20	14	2,0
2.3	0,9	0,8	0,1	0,7	0,4	0,1	23	7	3,1	18	6	2,1	17	14	2,0
2.4	0,8	0,7	0,1	0,8	0,2	0,1	22	7	4,1	18	6	3,3	17	11	3,2
2.5	0,7	0,7	0,1	0,7	0,3	0,1	23	8	2,8	18	7	2,0	20	9	2,3
3.1	4,2	3,5	0,5	4,6	4,5	1,1	44	6	3,1	42	8	2,4	42	14	2,0
3.2	4,2	3,2	0,3	4,5	4,0	1,0	43	6	3,0	49	6	2,1	41	12	2,2
3.3	4,6	3,5	0,3	4,6	4,1	1,0	37	8	4,0	46	8	2,4	39	12	2,7
3.4	4,1	4,1	0,3	4,5	4,2	1,0	37	6	3,1	47	7	3,4	42	12	3,0
3.5	4,6	3,8	0,4	4,5	4,2	0,8	40	8	3,2	39	6	2,8	39	8	3,0

4.1	10,1	5,3	1,0	13,0	5,2	1,5	64	7	3,8	53	8	3,2	62	11	3,1
4.2	10,3	5,4	1,1	12,5	5,5	1,5	66	7	2,7	55	8	3,3	60	13	3,0
4.3	10,3	5,5	1,0	13,0	5,4	1,2	66	7	4,1	52	6	3,5	81	13	4,0
4.4	10,3	5,6	1,0	13,0	5,0	1,4	69	6	4,0	58	6	4,0	60	9	3,7
4.5	10,2	5,4	0,9	13,0	5,3	1,5	64	7	3,0	60	7	4,1	70	10	3,5
5.1	0,9	1,0	0,1	0,9	0,8	0,1	24	7	2,6	18	4	1,3	33	5	1,5
5.2	0,9	1,0	0,1	0,8	0,9	0,1	23	7	2,6	18	3	1,3	29	3	1,7
5.3	0,9	0,9	0,1	0,8	0,7	0,1	22	7	3,4	19	3	2,0	29	3	3,0
5.4	0,9	1,3	0,1	0,9	0,9	0,1	21	6	3,4	20	4	2,0	31	2	3,0
5.5	0,8	1,1	0,1	0,8	1,0	0,1	21	6	3,7	21	5	2,2	33	5	1,2

Anexo 11. Análise de rotina e de micronutrientes das três amostras escolhidas para amostragem em profundidade

Características	Am.4	Am. 14	Am. 15
Biossólido Mg ha ⁻¹	0	40	60
Matéria Orgânica (g dm ⁻³)	25	27	25
pH CaCl ₂	3,9	4,0	4,2
P resina (mg dm ⁻³)	8	15	13
S (mg dm ⁻³)	8	9	10
K (mmol _c dm ⁻³)	0,2	0,6	0,4
Ca (mmol _c dm ⁻³)	5	5	11
Mg (mmol _c dm ⁻³)	2	3	5
Al (mmol _c dm ⁻³)	12	12	12
SB (mmol _c dm ⁻³)	7,2	8,6	16,4
H+Al (mmol _c dm ⁻³)	93	80	58
CTC (mmol _c dm ⁻³)	100,2	88,6	74,4
V (%)	7	10	22
B (mg dm ⁻³)	0,01	0,40	0,90
Cu (mg dm ⁻³)	1,5	4,5	4,3
Fe (mg dm ⁻³)	17	27	23
Mn (mg dm ⁻³)	1,7	2,0	2,3
Zn (mg dm ⁻³)	1,1	5,2	9,7
Ni (mg dm ⁻³)	0,1	0,3	1,2

Anexo 12. Teores de Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) em profundidade da amostra 4
(biossólido: 0 Mg ha^{-1})

Metal	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80
Zinco	1,5	1,4	1,2	1,4	1,3	1,4	0,7	0,2
Cobre	2,4	2,4	2,3	1,0	0,8	0,6	0,6	0,4
Níquel	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0

Anexo 13. Teores de Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) em profundidade da amostra 14 (biossólido: 40 Mg ha^{-1})

Metal	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80
Zinco	8,8	5,5	5,0	4,0	3,0	1,5	0,4	0,2
Cobre	3,9	5,0	2,9	1,0	0,7	0,6	0,3	0,3
Níquel	0,4	0,6	0,5	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0

Anexo 14. Teores de Zn, Cu e Ni (mg dm^{-3}) em profundidade da amostra 15 (biossólido: 60 Mg ha^{-1})

Metal	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80
Zinco	8,0	10,6	4,0	1,3	0,8	0,5	0,5	0,4
Cobre	5,5	5,5	1,7	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4
Níquel	1,2	1,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0

Anexo 15. Análise de variância para translocação de zinco em profundidade

Causas de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
A. Tratamentos	137,637	2	68,8184	31,41**	0,000
B. Profundidade	512,816	7	73,2594	33,43**	0,000
C. Local	8,210	3	2,7367	1,25 ns	0,2988
Interação AxB	279,421	14	19,9587	9,11**	0,000
Resíduo	151,197	69	2,1912		
Total	1089,28	95			

** significativo a 1% de probabilidade

Anexo 16. Teste de Tukey para zinco em profundidade

Contraste	Profundidade (cm)	Diferença	Limites (+/-)
1-2	(0-10 x 10x20)	1,225	1,888
1-3	(0-10 x 20-30)	3,475*	1,888
1-4	(0-10 x 30-40)	4,833*	1,888
1-5	(0-10 x 40-50)	4,625*	1,888
1-6	(0-10 x 50-60)	5,925*	1,888
1-7	(0-10 x 60-70)	6,525*	1,888
1-8	(0-10 x 70-80)	6,800*	1,888
2-3	(10-20 x 20-30)	2,250*	1,888
2-4	(10-20 x 30-40)	3,608*	1,888
2-5	(10-20 x 40-50)	3,400*	1,888
2-6	(10-20 x 50-60)	4,700*	1,888
2-7	(10-20 x 60-70)	5,300*	1,888
2-8	(10-20 x 70-80)	5,575*	1,888
3-4	(20-30 x 30-40)	1,358*	1,888
3-5	(20-30 x 40-50)	1,150*	1,888
3-6	(20-30 x 50-60)	2,450*	1,888
3-7	(20-30 x 60-70)	3,050*	1,888
3-8	(20-30 x 70-80)	3,325*	1,888
4-5	(30-40 x 40-50)	-0,208	1,888
4-6	(30-40 x 50-60)	1,091	1,888
4-7	(30-40 x 60-70)	1,691	1,888
4-8	(30-40 x 70-80)	1,966*	1,888
5-6	(40-50 x 50-60)	1,300	1,888
5-7	(40-50 x 60-70)	1,900*	1,888
5-8	(40-50 x 70-80)	2,175*	1,888
6-7	(50-60 x 60-70)	0,600	1,888
6-8	(50-60 x 70-80)	0,875	1,888
7-8	(60-70 x 70-80)	0,275	1,888

* significativo pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Anexo 17. Análise de variância para translocação de cobre em profundidade

Causas de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado		
			Médio	F	P
A. Tratamentos	6,9318	2	3,4569	14,83* *	0,000
B. Profundidade	219,845	7	31,4064	134,42**	0,000
C. Local	1,2611	3	0,4203	1,80 ns	0,1554
Interação AxB	38,1898	14	2,7278	11,68**	0,000
Resíduo	16,1214	69	0,2336		
Total	282,349	95			

** significativo a 1% de probabilidade

Anexo 18. Teste de Tukey para cobre em profundidade

Contraste	Profundidade (cm)	Diferença
1-2	(0-10 x 10-20)	-0,3583
1-3	(0-10 x 20-30)	1,5916*
1-4	(0-10 x 30-40)	3,0416*
1-5	(0-10 x 40-50)	3,2250*
1-6	(0-10 x 50-60)	3,3416*
1-7	(0-10 x 60-70)	3,4916*
1-8	(0-10 x 70-80)	3,5583*
2-3	(10-20 x 20-30)	1,9500*
2-4	(10-20 x 30-40)	3,4000*
2-5	(10-20 x 40-50)	3,5833*
2-6	(10-20 x 50-60)	3,7000*
2-7	(10-20 x 60-70)	3,8500*
2-8	(10-20 x 70-80)	3,9166*
3-4	(20-30 x 30-40)	1,4500*
3-5	(20-30 x 40-50)	1,6333*
3-6	(20-30 x 50-60)	1,7500*
3-7	(20-30 x 60-70)	1,9000*

3-8	(20-30 x 70-80)	1,9666*
4-5	(30-40 x 40-50)	0,1830
4-6	(30-40 x 50-60)	0,3000
4-7	(30-40 x 60-70)	0,4500
4-8	(30-40 x 70-80)	0,5160
5-6	(50 -60 x 50-60)	0,1160
5-7	(50-60 x 60-70)	0,2666
5-8	(50-60 x 70-80)	0,3333
6-7	(50-60 x 60-70)	0,1500
6-8	(50-60 x70-80)	0,2166
7-8	(60-70 x 70-80)	0,0666

* significativo pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Anexo 19. Análise de variância para translocação de níquel em profundidade.

Causas de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
A. Tratamentos	1,8652	2	0,9326	31,73**	0,00
B. Profundidade	5,7274	7	0,8181	27,84**	0,00
C. Local(N,S,L,O)	0,1061	3	0,0353	1,20 ns	0,3157
Interação AxB	4,1247	14	0,2946	10,02**	0,00
Interação AxC	0,4797	6	0,0799	2,72ns	0,205
Resíduo	1,8515	63	0,0293		
Total	14,1549	95			

**significativo a 1% de probabilidade

Anexo 20. Teste de Tukey para níquel em profundidade

Contraste	Profundidade (cm)	Diferença
1-2	(0-10 x 10-20)	- 0,0416
1-3	(0-10 x 20-30)	0,2250*
1-4	(0-10 x 30-40)	0,4666*
1-5	(0-10 x 40-50)	0,5166*
1-6	(0-10 x 50-60)	0,5500*
1-7	(0-10 x 60-70)	0,5750*
1-8	(0-10 x 70-80)	0,5833*
2-3	(10-20 x 20-30)	0,2666*
2-4	(10-20 x 30-40)	0,5083*
2-5	(10-20 x 40-50)	0,5583*
2-6	(10-20 x 50-60)	0,5916*
2-7	(10-20 x 60-70)	0,6166*
2-8	(10-20 x 70-80)	0,6250*
3-4	(20-30 x 30-40)	0,2416*
3-5	(20-30 x 40-50)	0,2916*
3-6	(20-30 x 50-60)	0,3250*
3-7	(20-30 x 60-70)	0,3500*
3-8	(20-30 x 70-80)	0,3583*
4-5	(30-40 x 40-50)	0,05
4-6	(30-40 x 50-60)	0,083
4-7	(30-40 x 60-70)	0,108
4-8	(30-40 x 70-80)	0,116
5-6	(40-50 x 50-60)	0,033
5-7	(40-50 x 60-70)	0,058
5-8	(40-50 x 70-80)	0,066
6-7	(50-60 x 60-70)	0,025
6-8	(50-60 x 70-80)	0,033
7-8	(60-70 x 70-80)	0,008

* significativo pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade