

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

METAIS PESADOS DO SOLO APÓS APLICAÇÃO DE BIOSSÓLIDO. I - FRACIONAMENTO⁽¹⁾

M. R. BORGES⁽²⁾ & E. L. M. COUTINHO⁽³⁾

RESUMO

Foi realizado experimento em casa de vegetação da FCAV-UNESP, Campus de Jaboticabal, com o objetivo de estudar o efeito do pH e da aplicação de biossólido sobre a distribuição de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas frações: trocável, orgânica, de óxidos de Fe e Al não-cristalinos, óxidos de Fe e Al cristalinos e residual de dois solos (Neossolo Quartzarênico órtico típico - RQ e Latossolo Vermelho eutroférico argiloso - LV), coletados da camada arável do terreno, e relacionar esses teores dos metais nas frações com aqueles extraídos pelas soluções de DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3 e acumuladas na parte aérea de plantas de milho (*Zea mays* L.). O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições, segundo o esquema fatorial 2 × 2 × 5 (dois solos, presença ou ausência de corretivos e cinco doses de biossólido). Nos tratamentos com calagem, foram adicionados materiais corretivos para elevar o pH(CaCl₂) do solo a 5,3. As doses de biossólido utilizadas foram de 0; 13; 26; 52 e 78 g vaso⁻¹ (equivalentes a 0; 10; 20; 40 e 60 t ha⁻¹), com base no material seco. O estudo de fracionamento dos metais mostrou que a maior parte dos metais encontrava-se nas frações com ligações mais estáveis (ligados a óxidos e residual), tendo as frações (trocável e orgânica) apresentado menor representatividade, em relação ao total encontrado. No solo arenoso (RQ), maiores proporções dos metais foram encontradas nas frações mais fitodisponíveis (trocável e orgânica), quando comparado ao solo argiloso (LV). A elevação do pH do solo provocou a redistribuição dos metais da forma trocável para a orgânica e, ou, de óxidos. Por meio de ajustes de regressões múltiplas, verificou-se que as frações, trocável e orgânica, foram as maiores responsáveis pelos teores dos metais extraídos do solo pelas soluções de DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3 e pelo acumulado na parte aérea do milho.

Termos de indexação: extração sequencial, lodo de esgoto, disponibilidade de metais, micronutrientes.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada à Faculdade de Ciências Agrônômicas e Veterinária – FCAV/UNESP. Recebido para publicação em abril de 2003 e aprovado em março de 2004.

⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, IPRJ/UERJ. Rua Alberto Rangel s/n, Caixa Postal 97282, CEP 28630-050 Nova Friburgo (RJ). Bolsista da CAPES. E-mail: mrborges@iprj.uerj.br

⁽³⁾ Professor Titular do Departamento de Solos e Adubos, Faculdade de Ciências Agrônômicas e Veterinária – FCAV/UNESP. Campus de Jaboticabal. E-mail: coutinho@fcav.unesp.br

SUMMARY: HEAVY METALS IN SOIL AFTER SEWAGE SLUDGE APPLICATION. I - FRACTIONATION

*The effects of pH changes and sewage sludge application on the distribution of Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn among exchangeable, organic, amorphous Fe and Al oxides, crystalline Fe and Al oxides, and residual fractions of two soils (and Eutrustox and a Ultipsamment) were studied in a greenhouse experiment carried out at the FCAV-UNESP, in Jaboticabal (SP), Brazil. The heavy metal contents in these fractions were related to those extracted with DTPA, HCl 0.1 mol L⁻¹, Mehlich-1, and Mehlich-3 extractants and the metal contents of corn shoot (*Zea mays L.*) as well. A complete randomized design with three replications of treatments in a 2 × 2 × 5 factorial arrangement (two soils, presence or absence of lime, and five sewage sludge rates) was used. In the limed treatments the soils were amended with agricultural lime to raise the soil pH (CaCl₂) to 5.3. The sewage sludge rates (dry weight basis) were equivalent to 0, 10, 20, 40, and 60 t ha⁻¹. The soil fractionation showed that most metals were strongly associated to oxides and residual fractions. In the sandy soil a greater proportion of metals were found in more bioavailable fractions (exchangeable and organic matter-bound) in comparison to the fine-textured soil. An increase in soil pH caused a redistribution of the metals from the exchangeable fraction to those bound to organic matter or oxides. Multiple regression analysis showed that the metals extracted by DTPA, HCl 0.1 mol L⁻¹, Mehlich-1, and Mehlich-3, and the metals in the corn shoot were mainly associated to soil exchangeable and organic fractions.*

Index terms: sequential extraction, sewage sludge, metal availability, micronutrients.

INTRODUÇÃO

Em alguns países, órgãos governamentais regulam os limites máximos de teores de metais pesados no biossólido e outros resíduos para que estes possam ser aplicados no solo. Normalmente, esses limites são baseados nos teores totais dos elementos no resíduo, sem levar em consideração as características químicas e físicas do solo.

O comportamento dos metais pode ser influenciado por atributos do solo, tais como: teor de argila, matéria orgânica, conteúdo de óxidos e pH. Portanto, os critérios para aplicação de biossólido deveriam ser baseados também nos atributos do solo e não apenas nos teores totais de metais no biossólido. O conhecimento de como esses atributos influenciam o comportamento dos metais torna-se, então, fundamental para o estabelecimento da carga máxima de resíduo que um solo pode receber.

Segundo Tessier et al. (1979), o solo pode ser dividido em frações específicas, as quais podem ser extraídas seletivamente pelo uso apropriado de reagentes e, embora sejam mais complexos, o uso de métodos de fracionamento fornece informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química e mobilização de metais pesados no solo.

O biossólido contém um teor de matéria orgânica que varia de 70 a 600 g kg⁻¹, de acordo com sua procedência e tipo de tratamento ao qual foi submetido. Aplicações de material orgânico ao solo

causam aumento na atividade dos microrganismos, os quais adicionam agentes complexantes ao solo, bem como podem influir em seu potencial redox (Shuman, 1988). Deste modo, é esperado que ocorram mudanças entre os teores de metais nas diversas frações do solo. A importância da matéria orgânica na complexação de metais foi demonstrada por Sanders et al. (1986) que observaram aumentos nos teores de Zn, Ni, Cd e Cu extraídos da fração orgânica do solo, após cinco anos de aplicações de biossólido. Resultado semelhante foi obtido por McGrath et al. (1988) para Mn, Cu e Zn em solos que receberam aplicações de turfa.

Outro fator importante no controle do comportamento químico dos metais é a reação do solo. Em geral, os metais apresentam maior solubilidade em condições de acidez e aumentos do pH do solo, proporcionados pela calagem, reduzem sua disponibilidade para as plantas. Sims & Patrick (1978) encontraram maiores teores de Fe, Mn, Zn e Cu nas frações (troçável e orgânica) do solo em menores valores de pH. Sims (1986) relatou que as formas troçáveis de Mn e Zn foram predominantes em valores de pH inferiores a 5,2, ao passo que, em valores acima deste, predominaram as formas ligadas à matéria orgânica e aos óxidos.

Determinando a distribuição de um metal no solo, podem-se, ainda, encontrar melhores extratores (forma "disponível") que removam elementos das mesmas frações que as plantas. Estudos desse tipo são incipientes no Brasil.

Deste modo, o presente trabalho objetivou estudar a distribuição de metais pesados no solo, considerando o pH e as doses de biossólido, nas frações: trocável, matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio (não-cristalinos e cristalinos) e residual, bem como relacionar os teores dos metais pesados nas diferentes frações do solo com suas quantidades absorvidas pelas plantas e seus teores extraídos pelas soluções de DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L⁻¹.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado em casa de vegetação da FCAV-UNESP, campus de Jaboticabal. Foram utilizados os solos: Neossolo Quartzarênico (RQ) órtico típico e Latossolo Vermelho (LV) eutroférico A moderado argiloso, coletados da camada arável do terreno (0-20 cm de profundidade). As amostras foram secas ao ar, passadas em peneiras de 2 mm e submetidas à caracterização química, segundo Rajj et al. (1987) (Quadro 1).

O biossólido utilizado foi obtido na estação de tratamento de esgotos da SABESP, no município de Franca (SP). O material foi seco ao ar, moído e passado em peneira ABNT nº 20, com abertura de malha de 0,84 mm. O pH, o teor de matéria orgânica e a umidade do material foram determinados, segundo métodos descritos em Brasil (1982). Os teores totais de N, P, K, Ca, Mg, S e dos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foram determinados segundo Tedesco et al. (1995). Os resultados, expressos com base na massa seca do material, encontram-se no quadro 2.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições, seguindo um esquema fatorial 2 x 2 x 5 (dois solos e presença e ausência de calcário e cinco doses de biossólido), totalizando sessenta vasos. Cada unidade experimental constituiu-se de um vaso com 2,8 dm³ de solo.

As doses de biossólido (base seca) utilizadas foram de 0; 13; 26; 52 e 78 g vaso⁻¹, equivalentes a 0; 10; 20; 40 e 60 t ha⁻¹.

Aos tratamentos correspondentes à aplicação de corretivos da acidez foram misturadas quantidades de Ca(OH)₂ e MgCO₃, ambos p.a., de modo a elevar o pH (CaCl₂) a 5,3, mantendo-se uma proporção de 4:1 de Ca:Mg. As doses dos corretivos foram definidas em um ensaio preliminar, utilizando o método da incubação do solo com doses crescentes dos materiais corretivos. Todos os vasos foram incubados durante trinta dias, com umidade mantida em 90 % da capacidade de campo. Após esse período, o solo foi seco ao ar e as doses de biossólido misturadas.

Os solos foram mantidos incubados com o biossólido durante quatro meses com períodos intermitentes de umedecimento (90 % da capacidade de campo) e secagem, com vistas em simular condições de campo. Após o período de incubação, o solo foi seco ao ar e procedeu-se a coleta das amostras de cada tratamento (0,30 dm³ de solo seco ao ar) para análise posterior. Em seguida, o solo foi devolvido aos vasos que receberam dez sementes de milho (*Zea mays* L.). Cinco dias após a emergência das plantas, foi feito o desbaste, deixando-se quatro plantas por vaso. A umidade do solo foi mantida em 90 % da capacidade de campo por meio de regas diárias com água destilada.

Quadro 1. Caracterização química e teor de argila dos solos estudados

Solo	pH (CaCl ₂)	M.O.	P resina	K	Ca	Mg	H + Al	SB	T	V	Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾	Argila
		— g dm ⁻³ —		————— mmolc. dm ⁻³ —————						%	—— g kg ⁻¹ ——	
LV	4,3	32,0	39,0	5,8	8,0	3,0	88,0	16,8	104,8	16,0	291,0	590,0
RQ	4,3	18,0	3,0	0,7	3,0	1,0	47,0	4,7	51,7	9,0	5,0	60,0

⁽¹⁾ Teor total de óxidos de Fe, pelo ataque sulfúrico, segundo Vettori (1969), modificado e descrito em Embrapa (1997). M.O. matéria orgânica.

Quadro 2. Caracterização química do biossólido da cidade de Franca (valores expressos com base na massa seca do material)

pH (CaCl ₂)	Umidade	M.O.	N	P	K	Ca	Mg	S	C/N	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		————— g kg ⁻¹ —————								————— mg kg ⁻¹ —————							
6,12	38,5	587,1	45,2	8,2	1,7	19,1	2,5	4,9	7,2	2	102	204	18.883	243	69	100	1.279

A colheita da parte aérea foi feita trinta dias após a emergência. As plantas foram cortadas rente ao solo, lavadas e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar a 65 °C até atingirem massa constante. O material vegetal, após secar, foi pesado para determinação da produção de matéria seca, moído e armazenado para posterior análise.

As amostras de solo de cada vaso, previamente secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm, foram utilizadas para as extrações dos metais pesados pelas soluções de DTPA HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3, conforme descrito em Borges & Coutinho (2004). O esquema de extração seqüencial utilizado foi baseado no desenvolvido por Shuman (1985), excluindo-se a fração óxido de manganês.

Fração trocável: 10 g de TFSA foram agitados com 40 mL de uma solução de Mg(NO₃)₂ 1 mol L⁻¹ em tubos de centrifuga, durante 2 h (Shuman, 1985).

Fração orgânica: na mesma amostra foram adicionados 20 mL da solução de NaOCl (pH 8,5) 0,7 mol L⁻¹. A amostra foi fervida em banho-maria (100 °C) por 30 min, agitando-se ocasionalmente (Shuman, 1983).

Fração de óxidos de Fe e Al não-cristalinos: 1 g da amostra da etapa anterior foi seco, moído e peneirado (< 0,42 mm) e então adicionaram-se 50 mL da solução de NH₂OH.HCl 0,25 mol L⁻¹ + HCl 0,25 mol L⁻¹ aquecendo-se a amostra em banho-maria (50 °C) por 30 min, agitando-se ocasionalmente (Chao & Zhou, 1983).

Fração de óxidos de Fe e Al cristalinos: na mesma amostra do tubo anterior, adicionou-se a solução de (NH₄)₂C₂O₄ 0,2 mol L⁻¹ em H₂C₂O₄ 0,2 mol L⁻¹ (pH 3) em ácido ascórbico 0,1 mol L⁻¹, deixando-se ferver por 30 min em banho-maria, agitando-se ocasionalmente (Shuman, 1982).

Residual: 0,5 g da amostra da etapa anterior foi seco, moído, peneirado (< 0,42 mm) e digerido em ácido (HF, HNO₃ e HCl) (Shuman, 1979).

Salienta-se que: (a) a seqüência de extrações foi realizada na mesma amostra, em tubos de centrifuga de polipropileno; (b) após cada extração, as amostras foram agitadas com água deionizada, centrifugadas e o sobrenadante foi descartado; (c) nos solos com teor de matéria orgânica acima de 30 g kg⁻¹, foram realizadas três extrações com hipoclorito de sódio (fração orgânica), sendo o teor do metal ligado à matéria orgânica obtido com a soma dos teores de cada extração, e (d) a extração da fração residual foi realizada em recipientes de teflon e os extratos armazenados em recipientes plásticos. Em todos os métodos, após a agitação, as suspensões foram passadas por papel de filtro Whatman n° 42, para a obtenção dos extratos. Os teores de metais pesados foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

As análises de variância e regressões (simples e múltiplas) foram realizadas, utilizando o programa SAS (1989).

Os ajustes de regressão múltipla dos teores de metais no solo extraídos pelas soluções de DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3 e quantidades acumuladas na parte aérea do milho, como variáveis dependentes das frações desses no solo, foram realizados utilizando apenas aquelas frações que tiveram sua entrada significativa (*p* < 0,05) no modelo. Para evitar problemas de interpretação gerados por possíveis efeitos de colinearidade, utilizaram-se somente as frações que apresentaram coeficientes de correlação entre si menores do que 0,70.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de metais pesados no solo determinados pelas soluções de DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L⁻¹, bem como as quantidades de metais acumulados nas plantas, utilizados para os ajustes de regressão múltipla, foram apresentados em Borges & Coutinho (2004).

Cobre

Maiores teores de Cu foram extraídos do LV, com relação ao RQ, em todas as frações (Quadros 3 e 4), o que pode ser atribuído aos diferentes materiais de origem, textura, composição química e mineralogia dos solos.

Foram observados aumentos lineares dos teores de Cu de acordo com as doses de biossólido, na fração orgânica de ambos os solos (Quadros 3 e 4). Vários estudos de fracionamento do Cu do solo comprovaram a grande afinidade desse elemento por ligantes orgânicos (McLaren & Crawford, 1973; Shuman, 1979; Mullins et al., 1982; Sposito et al., 1982).

No RQ, houve uma resposta quadrática dos teores do micronutriente na fração trocável, em função de doses, que a princípio diminuiu até à dose intermediária (26 g vaso⁻¹), tornando a aumentar (Quadro 4). Essa diminuição dos teores na fração trocável, verificada para as primeiras doses, pode estar relacionada com os aumentos nos valores de pH e, ou, teor de matéria orgânica do solo, proporcionados pelo biossólido e corretivos (Borges & Coutinho, 2004). Ainda no solo arenoso, as doses de biossólido proporcionaram aumento linear dos teores do elemento na fração residual.

Em termos percentuais (Quadro 5), as frações, trocável (2,5 %) e orgânica (46,2 %), foram maiores no solo de textura arenosa, quando comparadas às do solo argiloso (0,2 % trocável e 2,7 % orgânica) de maior capacidade tampão. De acordo com os resultados encontrados na literatura (Sims, 1986; Gomes et al.,

Quadro 3. Teores de metais pesados nas frações do Latossolo Vermelho

Dose	Trocável		Matéria orgânica		Óx. de Fe e Al não-cristalinos		Óx. de Fe e Al cristalinos		Residual	
	sc ⁽¹⁾	cc ⁽²⁾	sc	cc	sc	cc	sc	cc	sc	cc
g vaso ⁻¹ ————— mg kg ⁻¹ —————										
Cobre										
0	0,28	0,27	3,52	3,63	28,50	28,30	55,10	54,70	102,60	102,00
13	0,28	0,26	4,33	3,78	27,60	28,66	54,00	55,20	100,79	103,20
26	0,28	0,27	4,42	3,83	30,00	29,60	53,60	56,00	103,70	101,70
52	0,28	0,28	7,46	5,42	28,00	29,00	57,00	58,00	99,56	99,30
78	0,29	0,26	9,21	5,54	28,10	30,50	56,70	57,10	98,30	99,70
Média	0,28 a ⁽³⁾	0,27 a	5,79 a	4,44 b	28,44 a	29,21 a	55,28 a	56,20 a	101,0 a	101,2 a
L ⁽⁴⁾	ns	ns	**	**	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Q ⁽⁵⁾	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Manganês										
0	70,00	30,00	12,00	14,00	171,40	210,60	308,50	316,00	295,10	284,40
13	72,00	36,00	11,60	13,70	170,00	205,00	304,00	310,00	292,40	291,00
26	89,00	30,00	11,90	14,40	174,10	211,60	306,00	318,00	275,00	284,00
52	71,00	46,00	16,30	19,40	180,60	209,90	319,90	325,20	272,20	260,30
78	60,00	52,00	17,90	20,10	189,20	195,10	327,50	331,40	267,40	266,40
Média	72,40 a	38,80 b	13,94 b	16,32 a	177,1 b	206,4 a	313,2 a	320,1 a	280,4 a	277,2 a
L	ns	**	**	**	ns	ns	ns	ns	*	*
Q	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Níquel										
0	nd	nd	nd	nd	2,55	3,53	10,20	12,60	38,25	34,36
13	nd	nd	nd	nd	2,50	3,00	10,00	12,00	37,50	34,50
26	0,04	0,04	nd	nd	2,45	3,07	9,82	12,10	36,69	34,39
52	0,08	0,08	0,10	0,12	3,12	3,97	10,40	12,90	38,30	33,93
78	0,19	0,12	0,10	0,16	3,21	4,45	10,99	13,15	38,51	34,52
Média	0,13 a	0,08 b	0,10 b	0,14 a	2,77 b	3,60 a	10,28 b	12,55 a	37,85 a	34,34 a
L	**	**	**	**	*	*	ns	ns	ns	ns
Q	*	ns	ns	**	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Chumbo										
0	0,11	0,08	0,35	0,39	4,32	3,96	6,46	6,60	6,12	6,41
13	0,10	0,08	0,36	0,40	4,58	5,08	6,81	7,03	6,65	6,51
26	0,17	0,10	0,40	0,40	4,28	4,81	6,65	6,92	6,47	6,30
52	0,26	0,12	0,51	0,59	5,21	6,76	7,07	8,29	6,40	6,49
78	0,20	0,10	0,60	0,64	6,47	8,33	8,17	9,68	6,70	6,71
Média	0,17 a	0,10 b	0,44 b	0,48 a	4,97 b	5,79 a	7,03 b	7,70 a	6,47 a	6,48 a
L	**	ns	**	**	**	**	**	**	ns	ns
Q	**	ns	ns	ns	**	*	ns	ns	ns	ns
Zinco										
0	0,17	0,05	0,97	1,04	9,12	9,39	47,88	48,85	55,86	56,66
13	0,99	0,59	1,50	1,17	9,05	9,31	47,60	51,88	59,15	54,95
26	1,50	0,62	1,92	3,01	11,52	11,14	53,41	54,82	59,65	60,00
52	2,50	1,60	4,99	4,00	12,96	13,26	53,40	54,28	58,94	58,57
78	3,47	1,46	7,53	8,44	14,00	13,10	61,23	64,06	56,18	55,64
Média	1,73 a	0,86 b	3,38 a	3,53 a	11,33 a	11,24 a	52,70 a	54,78 a	57,96 a	57,16 a
L	**	**	**	**	**	**	*	**	ns	ns
Q	ns	*	*	**	ns	ns	ns	ns	ns	ns

⁽¹⁾ sc: tratamentos sem aplicação de corretivos. ⁽²⁾ cc: tratamentos com aplicação de corretivos. ⁽³⁾ Médias na mesma linha, para a mesma fração, seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste F (P < 0,05). ⁽⁴⁾ L: componente linear de doses. ⁽⁵⁾ Q: componente quadrático de doses. * e **: significativo (P < 0,05 e 0,01, respectivamente). ns: não-significativo. nd: não-detectável pelo método de análise.

Quadro 4. Teores de metais pesados nas frações do Neossolo Quartzarênico

Dose	Trocável		Matéria orgânica		Óx. de Fe e Al não-cristalinos		Óx. de Fe e Al cristalinos		Residual	
	sc ⁽¹⁾	cc ⁽²⁾	sc	cc	sc	cc	sc	cc	sc	cc
g vaso ⁻¹ ————— mg kg ⁻¹ —————										
Cobre										
0	0,15	0,09	1,42	1,14	0,19	0,21	0,09	0,08	1,15	1,51
13	0,08	0,04	1,50	1,00	0,17	0,22	0,08	0,09	0,97	1,42
26	0,04	0,04	1,66	1,40	0,20	0,23	0,07	0,09	1,13	1,55
52	0,17	0,04	2,10	1,98	0,19	0,24	0,08	0,09	2,16	2,26
78	0,24	0,08	3,21	2,96	0,23	0,26	0,10	0,11	2,12	2,40
Média	0,14 a ⁽³⁾	0,06 b	1,98 a	1,70 b	0,20 b	0,23 a	0,08 a	0,09 a	1,51 b	1,83 a
L ⁽⁴⁾	**	ns	**	**	*	ns	ns	ns	**	**
Q ⁽⁵⁾	**	**	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Manganês										
0	1,68	1,06	0,80	0,30	0,11	0,10	0,66	0,69	7,75	8,55
13	2,10	1,60	0,79	0,50	0,09	0,10	0,69	0,74	7,83	8,96
26	2,02	1,90	0,79	0,57	0,10	0,10	0,69	0,69	8,30	8,34
52	2,40	2,24	0,99	1,12	0,11	0,12	0,91	0,95	10,59	11,17
78	3,08	2,30	1,20	1,37	0,12	0,13	1,07	1,00	13,53	14,60
Média	2,26 a	1,82 b	0,91 a	0,77 b	0,11 a	0,11 a	0,80 a	0,81 a	9,60 b	10,32 a
L	**	**	**	**	ns	ns	**	**	**	**
Q	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Níquel										
0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	0,04	1,26	1,23
13	0,08	0,04	nd	nd	nd	nd	0,04	0,04	1,08	1,10
26	0,12	0,04	0,04	0,04	nd	nd	0,06	0,06	0,99	1,06
52	0,14	0,04	0,10	0,12	nd	nd	0,10	0,10	1,54	1,66
78	0,18	0,08	0,10	0,20	nd	nd	0,12	0,12	2,10	2,05
Média	0,13 a	0,05 b	0,08 b	0,12 a	-	-	0,07 a	0,07 a	1,39 a	1,42 a
L	**	ns	**	**	-	-	**	**	**	**
Q	ns	ns	ns	ns	-	-	ns	ns	**	*
Chumbo										
0	0,08	0,08	0,10	0,40	nd	nd	0,04	0,08	2,78	2,42
13	0,10	0,08	0,17	0,68	nd	nd	0,06	0,09	2,78	2,21
26	0,11	0,10	0,17	0,76	nd	nd	0,08	0,08	2,64	2,16
52	0,20	0,18	0,41	0,97	0,10	0,18	0,10	0,12	3,69	3,21
78	0,17	0,12	0,29	1,31	0,19	0,19	0,14	0,14	4,33	3,24
Média	0,13 a	0,11 a	0,23 b	0,82 a	0,15 a	0,19 a	0,08 b	0,10 a	3,24 a	2,65 b
L	**	*	**	**	**	**	*	*	**	**
Q	ns	ns	*	ns	**	ns	ns	ns	ns	ns
Zinco										
0	0,26	0,20	0,32	0,62	0,08	0,07	0,09	0,10	2,87	2,91
13	2,26	1,30	0,99	1,89	0,09	0,08	0,17	0,19	3,40	3,63
26	3,77	2,80	2,15	3,10	0,07	0,08	0,15	0,18	5,65	6,05
52	7,74	6,07	4,86	5,98	0,09	0,09	0,18	0,20	9,25	9,34
78	10,20	9,58	9,40	10,35	0,17	0,14	0,39	0,41	17,45	17,85
Média	4,85 a	3,99 a	3,54 b	4,39 a	0,10 a	0,09 a	0,20 a	0,22 a	7,72 a	7,96 a
L	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Q	ns	ns	**	**	*	ns	ns	ns	*	**

⁽¹⁾ sc: tratamentos sem aplicação de corretivos. ⁽²⁾ cc: tratamentos com aplicação de corretivos. ⁽³⁾ Médias na mesma linha, para a mesma fração, seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste F ($P < 0,05$). ⁽⁴⁾ L: componente linear de doses. ⁽⁵⁾ Q: componente quadrático de doses. * e **: significativo ($P < 0,05$ e $0,01$, respectivamente). ns: não-significativo. nd: não-detectável pelo método de análise.

1997), no solo argiloso (LV), o Cu, em grande proporção, esteve associado às frações de óxidos (44,5 %).

A aplicação de corretivos proporcionou diminuição significativa dos teores de Cu na fração orgânica dos dois solos (Quadros 3 e 4). Entretanto, deve-se observar que, no LV, a calagem não promoveu alteração em nenhuma outra fração. Isso pode ter ocorrido por serem os teores do metal nessa fração pequenos, quando comparados aos das frações de óxidos e residual, impossibilitando a detecção de diferença estatística nessas últimas. No RQ, porém, a diminuição dos teores de Cu nas frações, trocável e orgânica, causada pela calagem, refletiu-se em aumentos nas frações de óxidos de Fe e Al não-cristalinos e residual (Quadro 4). Da mesma forma, Sims (1986) e Sims & Kline (1991) também observaram diminuição do teor de Cu na fração orgânica, com a elevação do pH do solo, seguida de aumentos nas frações de óxidos e residual. Segundo Basta et al. (1993), o pH foi o principal atributo que contribuiu para o aumento da adsorção do metal na fase sólida do solo. Verificou-se, pelos resultados, que o Cu pode ter sido mais adsorvido na fração mineral do solo, em valores mais elevados de pH.

Os ajustes de regressão dos teores de Cu extraídos do solo pelas soluções de DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3, como variáveis dependentes das frações desse micronutriente no solo (Quadro 6), indicaram que somente a fração orgânica desse elemento contribuiu, de forma significativa, para os teores extraídos pelas quatro soluções testadas, para ambos os solos. Resultado semelhante foi observado por Shuman (1986, 1988) para os extratores DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 e plantas de soja. Verificou-se, porém, que os valores dos coeficientes de

determinação foram relativamente baixos, em especial para DTPA e Mehlich-3, no LV.

Manganês

No LV, as doses de biossólido proporcionaram aumentos lineares dos teores de Mn ligado à matéria orgânica, nos tratamentos com e sem calagem, e na fração trocável, nos tratamentos com calagem (Quadro 3). Nos tratamentos sem calagem, os teores do metal na fração trocável apresentaram resposta quadrática de acordo com as doses. Esse comportamento pode estar relacionado com o aumento do pH do solo nesses tratamentos proporcionado pelas doses do resíduo (Borges & Coutinho, 2004), diminuindo, assim, a disponibilidade do metal. Observou-se, ainda nesse solo, diminuição nos teores da fração residual. No RQ, verificou-se que as doses de biossólido causaram aumentos lineares nos teores de Mn em todas as frações, com exceção da de óxidos de Fe e Al não-cristalinos (Quadro 4). Shuman (1988), após adicionar restos da cultura de trigo para aumentar os teores de matéria orgânica de oito solos, verificou que os teores de Mn aumentaram nas frações: trocável, orgânica e de óxidos de Fe e Al não-cristalinos, e diminuíram na fração residual e de óxidos de Fe e Al cristalinos, ocorrendo, assim, uma redistribuição do Mn de formas menos disponíveis para formas mais disponíveis.

A aplicação de corretivos causou uma redistribuição do Mn entre as frações de forma diferente em cada solo. No LV, ocorreu diminuição significativa dos teores de Mn na fração trocável, com conseqüente aumento dos teores na fração orgânica e de óxidos de Fe e Al não-cristalinos (Quadro 3). Resultados semelhantes foram verificados por Sims (1986) e Shuman (1986).

Quadro 5. Proporções dos teores dos metais nas frações dos solos em relação à soma total

Solo	Trocável	Matéria orgânica	Óxidos de Fe e Al não-cristalinos	Óxidos de Fe e Al cristalinos	Residual
%					
Cobre					
LV	0,2	2,7	15,1	29,3	52,7
RQ	2,5	46,2	2,4	5,9	43,0
Manganês					
LV	6,5	1,8	22,3	36,9	32,5
RQ	14,9	6,0	0,8	6,0	72,3
Níquel					
LV	0,1	0,1	6,3	22,5	71,0
RQ	4,4	3,0	0,0	4,3	88,4
Chumbo					
LV	0,7	2,3	26,8	37,1	33,1
RQ	3,2	13,6	1,4	3,9	78,0
Zinco					
LV	1,0	2,6	8,8	42,2	45,4
RQ	23,4	21,2	0,9	1,7	52,8

Quadro 6. Equações de regressão da quantidade de cobre acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) e do teor no solo pelos extratores DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3 (mg kg^{-1}), considerando a fração de cobre na matéria orgânica (CuMO)⁽¹⁾

Variável dependente	Equação de regressão	R ²
LV		
Cu acumulado	$\hat{y} = 2,16 + 10,57\text{CuMO}$	0,607**
DTPA	$\hat{y} = 7,186 + 0,443\text{CuMO}$	0,201*
HCl	$\hat{y} = 12,567 + 0,384\text{CuMO}$	0,493**
Mehlich-1	$\hat{y} = 4,219 + 0,166\text{CuMO}$	0,404**
Mehlich-3	$\hat{y} = 8,224 + 0,146\text{CuMO}$	0,167*
RQ		
Cu acumulado	$\hat{y} = -0,611 + 26,208\text{CuMO}$	0,554**
DTPA	$\hat{y} = -0,048 + 0,406\text{CuMO}$	0,656**
HCl	$\hat{y} = -0,131 + 0,713\text{CuMO}$	0,591**
Mehlich-1	$\hat{y} = -0,116 + 0,439\text{CuMO}$	0,662**
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,134 + 0,3170\text{CuMO}$	0,612**

* e **: significativos ($P < 0,05$ e $0,01$, respectivamente).

⁽¹⁾ As frações: Cu trocável (CuTroc), ligado a óxidos de Fe e Al não-cristalinos (CuFeA), ligado a óxidos de Fe e Al cristalinos (CuFeC) e residual (CuRes) foram também testadas no modelo, mas não se apresentaram significativas.

Segundo esses autores, o aumento dos teores desse elemento na fração orgânica pode ter sido resultado de sua maior complexação com a matéria orgânica proporcionada pela elevação do pH do solo. No solo arenoso (RQ), no qual a variação do pH entre os tratamentos com e sem calagem foi menor, a aplicação de corretivos também causou a diminuição dos teores do metal na fração trocável; no entanto, o aumento se deu na fração residual. Ainda nesse solo, a calagem influenciou significativamente os teores do nutriente na fração orgânica; entretanto, houve interação com doses de biofósforo, não permitindo obter uma conclusão clara (Quadro 4). Esses resultados indicaram a diminuição da fitodisponibilidade do elemento com o aumento do pH.

Comparando os resultados de ambos os solos, em termos da percentagem da soma das frações (Quadro 5), verificou-se que as frações de óxidos de Fe e Al cristalinos (36,9 %), residual (32,5 %) e óxidos de Fe e Al não-cristalinos (22,3 %) foram as maiores responsáveis pelo manganês no LV. Para o RQ, as principais frações foram a residual (72,3 %) e trocável (14,9 %). As diferenças ocorridas entre os dois solos podem estar relacionadas com a grande variação nos teores de óxidos e quantidade de argila entre eles (Quadro 1). Sims & Patrick (1978), Shuman (1983) e Sims (1986) encontraram maiores proporções de Mn nas frações oxídicas nos solos argilosos, comparados aos arenosos.

As equações de regressão múltipla (Quadro 7) mostraram que as frações trocável e orgânica foram as principais responsáveis pelas quantidades de manganês na parte aérea do milho e pelos teores extraídos dos solos pelas soluções de DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3. Trabalhos têm demonstrado que a fração mais solúvel (trocável) é a mais importante forma de Mn disponível no solo para as plantas ou solubilizada por soluções extratoras (Sims, 1986; Shuman, 1986). Entretanto, quando são feitas aplicações de material orgânico, a fração orgânica passa a ser a maior responsável por essa disponibilidade (Shuman, 1988).

Níquel

A aplicação de biofósforo causou aumentos nos teores de Ni nas frações, trocável e orgânica, de ambos os solos (Quadros 3 e 4). Foram verificados aumentos também nas frações de óxidos de Fe e Al não-cristalinos no LV e de óxidos de Fe cristalinos e residual no RQ.

A aplicação de corretivos proporcionou diminuição nos teores do metal na fração trocável e aumentos na fração orgânica de ambos os solos (Quadros 3 e 4). No LV, ocorreram acréscimos nas frações de óxidos (não-cristalinos e cristalinos) com a aplicação de corretivos. Sanders et al. (1986) relataram que o Ni foi susceptível às alterações no pH, após aplicação de biofósforo ao solo, sendo encontrado nas frações mais estáveis do solo.

Quanto à distribuição do Ni no solo (Quadro 5), observou-se que a maior proporção desse elemento esteve associada às frações: residual, 71,0 e 88,4 % e óxidos de Fe e Al cristalinos, 22,5 e 4,3 %, no LV e RQ, respectivamente. As frações mais fitodisponíveis (trocável e orgânica), somadas, representaram apenas 0,2 % no solo argiloso e 7,4 % no arenoso, resultados estes semelhantes aos encontrados por Canet et al. (1998).

As análises de regressão múltipla das quantidades de níquel na planta e dos teores no solo pelas soluções de DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3, de acordo com as frações do metal no solo (Quadro 8), mostraram que, no LV, os teores de Ni extraído por DTPA e Mehlich-1, bem como o acúmulo na planta, foram explicados somente pela fração trocável do elemento. Entretanto, o valor do coeficiente de determinação para a equação do Ni na planta foi pequeno, apesar de significativo, indicando que o método de fracionamento não identificou com exatidão qual ou quais frações foram extraídas pelas plantas. Ainda para esse solo, verificou-se que, para os extratores HCl e Mehlich-3, foi incluída a fração orgânica nos modelos.

No RQ, o Ni acumulado na planta foi mais bem explicado pela fração orgânica, provavelmente por sua maior proporção nesse solo.

Chumbo

As doses de biossólido proporcionaram aumentos dos teores de chumbo em todas as frações, com exceção da fração residual e da fração trocável (nos tratamentos com corretivos), no LV (Quadros 3 e 4). Resultados semelhantes foram encontrados por

Shuman (1998), que também observou aumentos nas frações (trocável e orgânica) de Pb, de dois solos após a aplicação do metal. Segundo esse autor, no solo argiloso, o Pb migrou mais para formas menos disponíveis como as ligadas à matéria orgânica e aos óxidos do que no solo arenoso.

Quadro 7. Equações de regressão múltipla da quantidade de manganês acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) e do teor no solo pelos extratores DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3 (mg kg^{-1}), considerando as frações de manganês no solo: trocável (MnTroc) e matéria orgânica (MnMO)⁽¹⁾

Variável dependente	Equação de regressão	R ²
LV		
Mn acumulado	$\hat{y} = -5490,6 + 117,8\text{MnTroc} + 222,0\text{MnMO}$	0,691**
DTPA	$\hat{y} = -40,38 + 0,557\text{MnTroc} + 4,195\text{MnMO}$	0,473**
HCl	$\hat{y} = -24,23 + 0,819\text{MnTroc} + 6,120\text{MnMO}$	0,571**
Mehlich-1	$\hat{y} = -32,635 + 0,584\text{MnTroc} + 5,634\text{MnMO}$	0,479**
Mehlich-3	$\hat{y} = 73,60 + 3,06\text{MnMO}$	0,330**
RQ		
Mn acumulado	$\hat{y} = 475,4 + 775,7\text{MnTroc}$	0,430**
DTPA	$\hat{y} = -0,301 + 0,529\text{MnTroc} + 1,610\text{MnMO}$	0,851**
HCl	$\hat{y} = -0,589 + 0,786\text{MnTroc} + 2,297\text{MnMO}$	0,806**
Mehlich-1	$\hat{y} = -0,53 + 0,566\text{MnTroc} + 1,28\text{MnMO}$	0,760**
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,530 + 0,369\text{MnTroc} + 1,235\text{MnMO}$	0,804**

** : significativo ($P < 0,01$).

⁽¹⁾ As frações: Mn ligado a óxidos de Fe e Al não-cristalinos (MnFeA), ligado a óxidos de Fe e Al cristalinos (MnFeC) e residual (MnRes) foram também testadas no modelo, mas não se apresentaram significativas.

Quadro 8. Equações de regressão múltipla da quantidade de níquel acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) e do teor no solo pelos extratores DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3 (mg kg^{-1}), considerando as frações de níquel no solo: trocável (NiTroc) e matéria orgânica (NiMO)⁽¹⁾

Variável dependente	Equação de regressão	R ²
LV		
Ni acumulado	$\hat{y} = 6,90 + 23,56\text{NiTroc}$	0,148*
DTPA	$\hat{y} = 0,0961 + 1,610\text{NiTroc}$	0,829**
HCl	$\hat{y} = 0,264 + 2,209\text{NiTroc} + 1,691\text{NiMO}$	0,905**
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,363 + 2,084\text{NiTroc}$	0,654**
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,221 + 0,575\text{NiTroc} + 0,716\text{NiMO}$	0,732**
RQ		
Ni acumulado	$\hat{y} = 5,57 + 93,34\text{NiMO}$	0,507**
DTPA	$\hat{y} = 0,04 + 0,6897\text{NiTroc} + 0,790\text{NiMO}$	0,845**
HCl	$\hat{y} = 0,152 + 1,397\text{NiTroc} + 2,174\text{NiMO}$	0,777**
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,130 + 1,138\text{NiTroc} + 1,467\text{NiMO}$	0,816**
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,137 + 1,034\text{NiTroc} + 0,339\text{NiMO}$	0,765**

* e **: significativos ($P < 0,05$ e $0,01$, respectivamente).

⁽¹⁾ As frações: Ni ligado a óxidos de Fe e Al não-cristalinos (NiFeA), ligado a óxidos de Fe e Al cristalinos (NiFeC) e residual (NiRes) foram também testadas no modelo, mas não se apresentaram significativas.

Quanto ao efeito da calagem, verificou-se, no LV, diminuição significativa dos teores do metal na fração trocável e acréscimos nas frações, orgânica e de óxidos (não-cristalinos e cristalinos), indicando que o Pb foi mais retido por esses materiais em valores mais elevados de pH (Quadro 3), ocorrendo assim diminuição da disponibilidade do metal. Comportamento semelhante foi observado no RQ, no qual a calagem proporcionou diminuição significativa na fração residual e aumentos na fração orgânica e de óxidos de Fe e Al cristalinos. Jonh (1972) estudou a disponibilidade do Pb em 29 solos e verificou que o pH dos solos foi inversamente correlacionado com o acúmulo desse metal em plantas de alface. Segundo Shuman (1998), aumentos no pH diminuem a disponibilidade do metal por meio de reações de precipitação e por aumento da adsorção em colóides de carga variável. Entretanto, observou-se que, para o LV, o Pb foi detectado no tecido vegetal (Borges & Coutinho, 2004) somente nos tratamentos que receberam corretivos, contrariando o que foi observado no fracionamento.

Em termos relativos à soma das frações (Quadro 5), observou-se que, no LV, as frações do solo que desempenharam papel mais importante foram a de óxidos de Fe e Al não-cristalinos (26,8 %), cristalinos (37,1 %) e residual (33,1 %). No RQ, além da fração residual (78,0 %), as frações mais fitodisponíveis (trocável 3,2 % e orgânica 13,6 %) apresentaram importante porção do total do elemento, dada sua menor capacidade tampão, comparada ao LV.

As equações de regressão múltipla dos teores de Pb no solo extraído pelas soluções DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3, considerando suas frações

no solo, estão apresentadas no quadro 9. Não foram realizadas as análises para os teores nas plantas por ter sido metal apenas em alguns tratamentos. Verificou-se que os teores de Pb extraídos por DTPA, no LV, estiveram associados a fração trocável e de óxidos de Fe e Al cristalinos, a qual apresentou coeficiente negativo, indicando que esse extrator não conseguiu extrair o metal associado a essa fração. Tal comportamento está de acordo com a diminuição nos teores de Pb, extraídos desse solo pelo DTPA, observada para as primeiras doses de biossólido (Borges & Coutinho, 2004).

O mesmo efeito não foi observado no RQ, provavelmente pela pequena contribuição da fração de óxidos nesse solo, no qual apenas a fração trocável do elemento foi incluída na equação.

Os extratores ácidos solubilizaram, principalmente, o Pb na fração orgânica, sendo o HCl o único a solubilizar Pb, também, da fração de óxidos de Fe e Al cristalinos, no LV. Resultados semelhantes foram observados para o RQ, apenas com a diferença que para esse solo a fração trocável foi também incluída nas equações.

Observou-se, de modo geral, que os coeficientes de determinação das equações foram baixos, mostrando a dificuldade em determinar a disponibilidade desse elemento para as plantas.

Zinco

Foram verificados aumentos lineares dos teores de Zn de acordo com as doses de biossólido em todas as frações, com exceção da residual no LV (Quadros 3 e 4). Os maiores aumentos, em termos percentuais, foram verificados nas frações, trocável e orgânica, de ambos os solos (Quadro 5). Resultados

Quadro 9. Equações de regressão múltipla do teor de chumbo no solo pelos extratores DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3 (mg kg^{-1}), considerando as frações de chumbo no solo: trocável (PbTroc), matéria orgânica (PbMO) e ligado a óxidos de Fe e Al cristalinos (PbFeC)⁽¹⁾

Variável dependente	Equação de regressão	R ²
LV		
DTPA	$\hat{y} = 0,559 + 1,467\text{PbTroc} - 0,0498\text{PbFeC}$	0,287**
HCl	$\hat{y} = -0,186 + 0,995\text{PbMO} + 0,0721\text{PbFeC}$	0,704**
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,256 + 0,261\text{PbMO}$	0,164*
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,559 + 0,519\text{PbMO}$	0,323**
RQ		
DTPA	$\hat{y} = 0,280 + 0,749\text{PbTroc}$	0,425**
HCl	$\hat{y} = 0,505 + 3,315\text{PbTroc} + 0,229\text{PbMO}$	0,549**
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,427 + 1,483\text{PbTroc} + 0,127\text{PbMO}$	0,636**
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,555 + 1,842\text{PbTroc}$	0,359**

* e **: significativos ($P < 0,05$ e $0,01$, respectivamente).

⁽¹⁾ As frações: Pb ligado a óxidos de Fe e Al não-cristalinos (PbFeA) e residual (PbRes) foram também testadas no modelo, mas não se apresentaram significativas.

semelhantes foram encontrados por Berti & Jacobs (1996) que, após aplicarem biodossólido ao solo, relataram aumentos nos teores de Zn em todas as frações, exceto na residual, ocorrendo os maiores incrementos nas frações solúveis em água, trocável e ácido-solúvel.

No LV, a aplicação de corretivos causou diminuição significativa nos teores de Zn na fração trocável, não sendo observado efeito nas demais frações (Quadro 3). No RQ, ocorreu uma redistribuição do metal da forma trocável para a ligada à matéria orgânica (Quadro 4). Esses resultados concordam com os de Shuman (1986) que atribuiu o aumento do Zn na fração orgânica, após adição de corretivos, ao aumento da complexação desse elemento pela matéria orgânica com a elevação do pH.

As proporções de Zn em cada fração, em relação à soma, estão apresentadas no quadro 5. Observou-se que as maiores proporções do Zn, aplicado por meio do biodossólido, foram encontradas nas frações mais solúveis no solo arenoso, em comparação ao argiloso.

No RQ, somadas as frações de óxidos, verificou-se que essas detêm, na média, apenas 2,6 % do total de Zn. Para o LV, no qual os teores de argila e de óxidos são maiores, a soma das frações atinge, na média, 51,0 % do Zn total do solo. Os resultados demonstram a importância dessas frações na adsorção do Zn no solo.

Os resultados descritos anteriormente vão ao encontro dos relatados por Tagwira et al. (1993). Esses autores encontraram coeficientes de correlação significativos e positivos (0,40*) entre o teor de argila e quantidade de Zn na fração oxidica de 120 amostras

de solos do Zimbábue. Consolini (1998) verificou que maiores proporções de Zn, aplicado ao solo como ZnSO₄, foram encontradas na forma trocável e ligado à matéria orgânica em solos mais arenosos, comparados aos mais argilosos. Essa autora atribuiu o efeito aos menores teores de argila e óxidos.

Por meio de equações de regressão múltipla (Quadro 10), verificou-se que as frações, trocável e orgânica, no LV, e trocável, no RQ, foram suficientes para explicar as quantidades de Zn na planta e teores extraídos pelas soluções. Resultado semelhante foi relatado por LeClaire et al. (1984) que observaram que as frações trocável, adsorvida e orgânica de Zn no solo apresentaram alta correlação com o Zn extraído pelo DTPA, razão por que estas frações contribuíram com a porção “disponível” desse nutriente no solo. Shuman (1986, 1988) também obteve correlações positivas e significativas entre os teores de Zn extraídos por DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 e as frações, trocável e orgânica, do elemento no solo.

Corroborando ainda com os resultados obtidos no presente trabalho, Consolini (1998) estudou a distribuição de Zn nas frações de cinco solos do estado de São Paulo e verificou que os teores de Zn do solo determinados pelas soluções de DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3 e HCl estiveram associados, principalmente, às frações: trocável e matéria orgânica e que a fração trocável deste nutriente apresentou alta correlação com o Zn absorvido e acumulado na parte aérea de plantas de milho. Resultado semelhante foi obtido por Oliveira et al. (1999) que verificaram que a fração trocável foi a maior responsável pelos teores de Zn obtidos pelos mesmos extratores.

Quadro 10. Equações de regressão múltipla da quantidade de zinco acumulado na parte aérea do milho ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) e do teor no solo pelos extratores DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3 (mg kg^{-1}), considerando as frações de zinco no solo: trocável (ZnTroc) e matéria orgânica (ZnMO)⁽¹⁾

Variável dependente	Equação de regressão	R ²
LV		
Zn acumulado	$\hat{y} = -38,0 + 320,4\text{ZnTroc} + 80,4\text{ZnMO}$	0,938**
DTPA	$\hat{y} = -0,78 + 1,522\text{ZnTroc} + 1,191\text{ZnMO}$	0,924**
HCl	$\hat{y} = 0,452 + 2,082\text{ZnTroc} + 2,362\text{ZnMO}$	0,945**
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,0662 + 1,780\text{ZnTroc} + 1,767\text{ZnMO}$	0,965**
Mehlich-3	$\hat{y} = -0,314 + 1,059\text{ZnTroc} + 1,374\text{ZnMO}$	0,965**
RQ		
Zn acumulado	$\hat{y} = -46,4 + 375,4\text{ZnTroc}$	0,890**
DTPA	$\hat{y} = 0,475 + 0,638\text{ZnTroc} + 0,853\text{ZnMO}$	0,969**
HCl	$\hat{y} = 0,352 + 2,187\text{ZnTroc}$	0,944**
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,600 + 1,70\text{ZnTroc}$	0,955**
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,632 + 1,463\text{ZnTroc}$	0,949**

** : significativo (P < 0,01).

⁽¹⁾ As frações: Zn ligado a óxidos de Fe e Al não-cristalinos (ZnFeA), ligado a óxidos de Fe e Al cristalinos (ZnFeC) e residual (ZnRes) foram também testadas no modelo, mas não se apresentaram significativas.

CONCLUSÕES

1. Os maiores teores dos metais pesados no solo encontravam-se nas frações com ligações químicas mais estáveis (ligados a óxidos e residual), sendo as frações, trocável e orgânica de menor representatividade, em relação ao total encontrado.

2. No solo arenoso (RQ), maiores proporções dos metais foram encontradas nas frações mais fitodisponíveis (trocável e orgânica), quando comparadas às do solo argiloso (LV).

3. A aplicação de biossólido promoveu maiores acréscimos nos teores dos metais nas frações mais fitodisponíveis.

4. A elevação do pH do solo causou uma redistribuição dos metais da fração trocável para formas menos fitodisponíveis (orgânica e, ou, de óxidos).

5. Os metais extraídos por DTPA, HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e acumulados na parte aérea do milho estiveram associados às frações trocável e orgânica.

LITERATURA CITADA

- BASTA, N.T.; PANTONE, D.J. & TABATABAI, M.A. Path analysis of heavy metal adsorption by soil. *Agron. J.*, 85:1054-1057, 1993.
- BERTI, W.R. & JACOBS, L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. *J. Environ. Qual.*, 25:1025-1032, 1996.
- BORGES, M.R. & COUTINHO, E.L.M. Metais Pesados do Solo após Aplicação de Biossólido. II - disponibilidade. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:557-568, 2004.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Diário Oficial da União, 14/06/1982. Portaria nº 31 de 08/06/1982.
- CANET, R.; POMARES, F.; TARAZONA, F. & ESTELA, M. Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by sewage sludge applications to soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:697-716, 1998.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:225-232, 1983.
- CONSOLINI, F. Distribuição e disponibilidade das frações de zinco em alguns solos do estado de São Paulo. Jaboticabal, Universidade Estadual Paulista, 1998. 80p. (Tese de Mestrado)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:543-551, 1997.
- JONH, M.K. Lead availability related to soil properties and extractable lead. *J. Environ. Qual.*, 1:295-298, 1972.
- LeCLAIRE, J.P.; CHANG, A.C.; LEVESQUE, C.S. & SPOSITO, G. Trace metal chemistry in arid field soils amended with sewage sludge: IV. Correlations between zinc uptake and extracted soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:509-513, 1984.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428, 1978.
- McGRATH, S.P.; SANDERS, J.R. & SHALABY, M.H. The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper. *Geoderma*, 42:177-188, 1988.
- McLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, 24:172-181, 1973.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15:1409-1416, 1984.
- MULLINS, G.L.; MARTENS, D.C.; MILLER, W.P.; KORNEGAY, E.T. & HALLOCK, D.L. Copper availability, form, and mobility in soils from three annual copper-enriched hog manure applications. *J. Environ. Qual.*, 11:316-320, 1982.
- OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELLOS, C.A. & ALVES, M. Relação entre o zinco "disponível", por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:827-836, 1999.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S. & BATAGLIA, O.C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- SANDERS, J.R.; ADAMS, T.M. & CHRISTENSEN, B.T. Extractability and bioavailability of zinc, nickel, cadmium and copper in three Danish Soils sampled 5 years after application of sewage sludge. *J. Sci. Food Agric.*, 37:1155-1164, 1986.
- SAS INSTITUTE. Statistical Analysis System Institute. SAS/STAT User's guide, version 6. 4.ed. Cary, 1989. v.1/2. 1686p.
- SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1236-1240, 1986.
- SHUMAN, L.M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci.*, 146:192-198, 1988.
- SHUMAN, L.M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:2939-2952, 1998.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140:11-22, 1985.
- SHUMAN, L.M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1099-1102, 1982.

- SHUMAN, L.M. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:650-660, 1983.
- SHUMAN, L.M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. *Soil Sci.*, 127:10-17, 1979.
- SIMS, J.L. & PATRICK Jr. W.H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:259-262, 1978.
- SIMS, J.T. & KLINE, J.S. Chemical fractionation plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 20:387-395, 1991.
- SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:367-373, 1986.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:260-264, 1982.
- TAGWIRA, F.; PIHA, M. & MUGWIRA, L. Zinc distribution in Zimbabwean soils and its relationship with other soil factors. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 24:841-861, 1993.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. *Análise de solos, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.174p. (Boletim Técnico, 5)
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- WEAR, J.I. & EVANS, C.E. Relationship of zinc uptake by corn and sorghum to soil zinc measured by three extractants. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32:543-546, 1968.
- WEAR, J.I. & SOMMER, A.L. Acid-extractable zinc of soils in relation to the occurrence of zinc deficiency symptoms of corn: A method of analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12:143-144, 1947.