



Composto orgânico com altos teores de níquel e sua biodisponibilidade no sistema solo planta

Luís F. Roveda¹, Francine L. Cuquel², Antônio C. V. Motta³ & Vander de F. Melo⁴

¹ UNESPAR, Paranaguá, PR. E-mail: lfoveda@gmail.com (Autor correspondente)

² UFPR, Curitiba, PR. E-mail: francine@ufpr.br

³ UFPR, Curitiba, PR. E-mail: mottaufpr@gmail.com

⁴ UFPR, Curitiba, PR. E-mail: vanderfm@ufpr.br

Palavras-chave:

metais pesados
biossólido
bioacumulação

RESUMO

A utilização de biossólidos industriais na agricultura pode proporcionar aumento de níquel no solo, porém sua biodisponibilidade é influenciada por diversos fatores e, muitas vezes, resíduos com elevados teores de níquel não estão associados à sua alta absorção pela planta. O objetivo foi avaliar a solubilidade do níquel no solo, sua biodisponibilidade e acumulação em plantas. O experimento foi conduzido em vasos em delineamento inteiramente casualizado com seis doses de níquel: 0, 9, 18, 36, 72 e 144 mg de níquel kg⁻¹ de solo, via fonte orgânica (biossólido compostado) e mineral (cloreto de níquel) com 4 repetições. Utilizou-se um Cambissolo Háplico como substrato e o morangueiro como planta indicadora. Avaliaram-se os teores no solo pelos extratores: ácido nítrico + clorídrico concentrado (3:1), nitrato de cálcio a 0,5 mol L⁻¹, ácido nítrico a 1,0 mol L⁻¹ e o pirofosfato de sódio a 0,1 mol L⁻¹ além, ainda, dos teores de níquel na raiz, coroa, parte aérea e fruto. As maiores e menores extrações de níquel no solo foram observadas pela aplicação da fonte orgânica e extração com o ácido nítrico e clorídrico concentrado e pelo nitrato de cálcio, respectivamente. Ambas as fontes aumentaram os teores de níquel nos tecidos avaliados, com menores aumentos para fonte orgânica. Os maiores teores foram observados em raiz e os menores em coroa.

Key words:

heavy metals
sewage sludge
bioaccumulation

Organic compound with high levels of nickel and its bioavailability in soil-plant system

ABSTRACT

The use of industrial biosolids in the agriculture may increase nickel levels in the soil. However, bioavailability of nickel may be influenced by several factors and nickel-rich residuals are not often directly related to high absorption of this metal by the plants. This study aimed to evaluate the nickel solubility in the soil, its bioavailability and accumulation by the plants. An experiment was conducted using strawberries as experimental model. Those were planted in earthen pots filled with Inceptisol with four replications. A fully randomized design was developed and six doses of nickel were employed: 0, 9, 18, 36, 72 and 144 mg per kg⁻¹ of soil. Two nickel sources were employed: composted biosolid (organic source) and nickel chloride (mineral source). Both soil and plant nickel levels (the latter including roots, crown, aerial parts and fruits) were evaluated by using the following extractors: nitric acid + hydrochloric acid solution (3:1), calcium nitrate solution (0.5 mol L⁻¹), nitric acid solution (1 mol L⁻¹) and sodium pyrophosphate solution (0.1 mol L⁻¹). The highest and lowest nickel levels were yielded by the use of organic source by the nitric acid + hydrochloric acid solution and calcium nitrate solution, respectively. Both organic and mineral sources increased nickel levels in the strawberries tissues, with small increases verified for the organic source. The highest levels were found in the roots whereas the lowest were obtained in the crown.

INTRODUÇÃO

As atividades antrópicas têm modificado as concentrações e o ciclo biogeoquímico de metais pesados no meio ambiente (Violante et al., 2010). Uma das fontes de alteração está no aumento das concentrações de Níquel (Ni) no solo devido à utilização de biossólidos na agricultura, cujo uso também pode promover melhorias nas características químicas no solo (Corrêa et al., 2010; Rodrigues et al., 2011) proporcionando aumentos da produtividade de diversas culturas (Perez-Murcia et al., 2006).

A utilização de biossólidos em solos se depara com dois aspectos potencialmente conflitantes na legislação ambiental, em termos de destinação final dos resíduos, que são os critérios de sua utilização e a proteção do meio ambiente (Smith, 2009). Dentre os metais presentes nos biossólidos tem-se o Ni, identificado como um metal potencialmente tóxico no solo e constantemente monitorado em resíduos como, por exemplo, os biossólidos (Rooney et al., 2007). Para a legislação vigente (CONAMA, 2006), a concentração máxima permitida para aplicação de resíduos orgânicos na agricultura com relação ao

Ni, é de 420 mg kg⁻¹ de solo enquanto a quantidade máxima cumulativa a ser aplicada é de 74 kg de Ni ha⁻¹, o que limita muitos materiais, como bio sólidos, com teores de metais acima do permitido para sua utilização.

Altas concentrações de Ni em bio sólidos não significa, entretanto, que o elemento esteja disponível às plantas ao ser aplicado ao solo (Smith, 2009). Sua disponibilidade às plantas depende da natureza da associação química entre o metal com o resíduo orgânico e as características do solo que o recebe, através de uma série de complexos químicos e interações biológicas, como o pH, ligantes inorgânicos, ligantes orgânicos, incluindo ácidos húmicos e fúlvicos e ainda exsudatos de raiz (Smith, 2009; Violante et al., 2010).

Além de se determinar os teores parciais e totais de Ni no solo (Anjos & Mattiazzo, 2001; Andrade et al., 2012) é necessário estimar outras formas mais ativas do metal no solo por meio de diferentes extratores como, por exemplo, o ácido nítrico (Schalscha et al., 1980), o pirofosfato de sódio (Yan & Lu, 2012) e o nitrato de cálcio (Andrade et al., 2012). Assim, é possível obter o potencial de solubilização e biodisponibilidade do metal nas plantas, bem como o método padrão de se avaliar a biodisponibilidade pelo cultivo de espécies vegetais (Pires & Andrade, 2006).

Uma das formas de utilização de bio sólidos que não se enquadram na legislação vigente (CONAMA, 2006) em razão das altas concentrações de metais pesados, pode ser submetendo-o ao processo de compostagem (Fuentes et al., 2004). Adicionalmente, este processo ajuda a aumentar a estabilização e complexação dos metais pesados na fase orgânica, pela formação de complexos estáveis entre metal e húmus (Fuentes et al., 2004; Smith, 2009).

Em baixas concentrações na planta, o Ni é considerado um nutriente essencial (Pires & Andrade, 2006) participando de processos metabólicos como ativador da urease (Wood et al., 2006). Já em altas concentrações pode provocar distúrbios fisiológicos graves, até mesmo a morte de plantas (Berton et al., 2006). Sua mobilidade na planta é considerada intermediária tendo-se poucas informações sobre sua redistribuição (Dechen & Nachtigal, 2006). Os maiores acúmulos de Ni são observados em raízes (Revoredo & Melo, 2006). Ainda há falta de informações sobre a capacidade de acúmulo, extração e translocação do Ni para algumas culturas, dentre elas o morangueiro.

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a solubilidade do Ni aplicado ao solo, sua biodisponibilidade e

acumulação em plantas de morango aplicado através de uma fonte orgânica e mineral, buscando resultados com ênfase à aplicação agrícola de bio sólidos que não se enquadram na legislação vigente.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi instalado em abril de 2009, no município de Campo Largo, PR, nas coordenadas 25° 27' 34" latitude e 49° 31' 40" longitude, em um local com altitude de 956 m e clima classificado como Cfb, conforme classificação de Köppen.

O estudo foi conduzido em um local aberto, utilizando-se vasos de 7,5 dm³ com diâmetro de 30 cm. Um Cambissolo Háplico Tb Distrófico (EMBRAPA, 2006) foi utilizado como substrato para preenchimento dos vasos, sendo o mesmo retirado de uma área em pousio, em uma profundidade entre 0 e 50 cm. O solo foi homogeneizado para retirada de uma amostra com vista à realização de análises químicas de macro e micro nutrientes (Tabela 1) conforme metodologia descrita em Camargo et al. (2009).

Os resultados encontrados foram usados para correção de pH (aplicado o equivalente a 10 Mg ha⁻¹ de calcário dolomítico) e adubação (ureia, super fosfato simples e cloreto de potássio nas doses de NPK de 40, 260 e 80 kg ha⁻¹, respectivamente) conforme recomendado para a cultura do morango, pela CQFS-RS/SC (2004). O corretivo para acidez e adubação foi misturado ao solo antes do preenchimento dos vasos e da aplicação das doses.

O composto orgânico utilizado foi originado de uma indústria petroquímica localizada na região metropolitana de Curitiba e formado pelo resíduo gerado na área industrial mais o esgoto sanitário das instalações que formam o complexo industrial. O lodo gerado pelo resíduo da planta industrial e mais o esgoto sanitário, foram tratados na ETE da indústria pelo processo de alcalinização com hidróxido de cálcio e parcialmente secados formando, ao final, um material pastoso (bio sólido). Para realizar o processo de compostagem o bio sólido gerado foi misturado com casca de *Pinus taeda* L. na proporção de 80% de casca para 20% de bio sólido; a fim de facilitar e acelerar o processo de compostagem recebeu, ainda, 0,08% de ureia. A compostagem com casca de pinus teve, como objetivo principal, a complexação do Ni que, mesmo assim, se manteve acima (720 mg kg⁻¹, Tabela 2) do permitido na legislação (CONAMA, 2006) que é de 420 mg kg⁻¹.

Tabela 1. Análise química do solo utilizado no experimento

pH (água)	P (mg dm ⁻³)	MO (g kg ⁻¹)	V (%)	Ca	Soma de bases (mmol, dm ⁻³)	K	Mg	H + Al	CTC	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Ni
4,4	0,1	40	20	13	21	2	6	105	126	0,06	0,95	52	1,25	0,35	0,37

Tabela 2. Análise química do composto orgânico utilizado no experimento

Relação C/N	pH (água)	Densidade (kg dm ⁻³)	Umidade (%)	CO	N	P	Ca (g kg ⁻¹)	Mg	K	S
17,8	7,6	0,5	3,7	87	4,9	0,7	68,7	1,5	1,9	1,0
B	Cu	Fe	Cd	Ni	Mn	Zn	Pb	Cr	(mg kg ⁻¹)	
34,8	20,0	10,1	0,5	720	278	234	12	23		

O material formado (composto orgânico) ficou parado durante 180 dias, em uma área descoberta. Amostras em oito pontos diferentes do montante (sete m³) do composto orgânico (CO) foram coletadas e misturadas. A amostra composta foi submetida a análises químicas (Tabela 2).

A amostra foi digerida pela mistura nitroperclórica e a leitura dos elementos foi realizada por espectrometria de absorção atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). A matéria orgânica foi determinada por combustão em via seca, medindo-se a subsequente a evolução do gás carbônico; para o nitrogênio, a amostra foi inicialmente digerida com ácido sulfúrico concentrado e a solução posteriormente destilada em Kjeldahl e determinada via titulação; o fósforo foi determinado em espectrofotômetro e a metodologia utilizada para as análises está descrita em Camargo et al. (2009).

Foram avaliadas seis doses de Ni, aplicadas via composto orgânico (fonte orgânica) e, para isolar o efeito do Ni nas plantas, aplicaram-se as mesmas doses via sal solúvel utilizando o cloreto de níquel PA (fonte mineral). As doses orgânicas aplicadas foram de: 0, 9, 18, 36, 72 e 144 mg de Ni para cada kg de solo, equivalente a uma aplicação de 0, 50, 100, 200, 400 e 800 m³ ha⁻¹ de CO as quais foram definidas com base nos limites permitidos pela legislação ambiental (máximo cumulativo que é de 72 kg de Ni ha⁻¹). As doses de Ni (fonte orgânica e mineral) foram misturadas com o solo até completar um volume de 7,5 dm³ de solo e colocadas em vasos para posterior plantio das mudas de morango.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com duas fontes de Ni (fonte orgânica e mineral) e seis doses de Ni, com quatro repetições sendo que cada repetição foi composta de cinco plantas (uma planta por vaso) totalizando 240 unidades experimentais.

Uma muda de morango (*Fragaria ananassa* Duch) da cultivar Camarosa a mais, cultivada na região, foi plantada em cada vaso e conduzida durante todo o ciclo (aproximadamente 180 dias) seguindo a recomendação de manejo preconizada pela EMBRAPA (2005). A adubação de cobertura foi realizada com ureia aplicando-se o equivalente a 40 kg ha⁻¹, fracionada em três aplicações e doses calculadas por planta com base no total de plantas por hectare.

Foram determinados os teores de Ni nos frutos (em uma amostra composta, com frutos de todo o ciclo), planta (pecíolo e folha), coroa e raiz, coletadas ao final do ciclo. As amostras das diferentes partes das plantas foram lavadas, secadas e moídas; posteriormente, foi retirada uma amostra de um grama (exceto para o Ni) e calcinada a 550 °C e solubilização em HCl a 3 mol L⁻¹. O Ni foi avaliado separadamente retirando-se aproximadamente 2,5 g e se aumentando a quantidade de matéria seca para digestão a seco enquanto o extrato foi filtrado em um volume quatro vezes inferior aumentando-se oito vezes a concentração final. O Ni foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica convencional, por chama ar/acetileno.

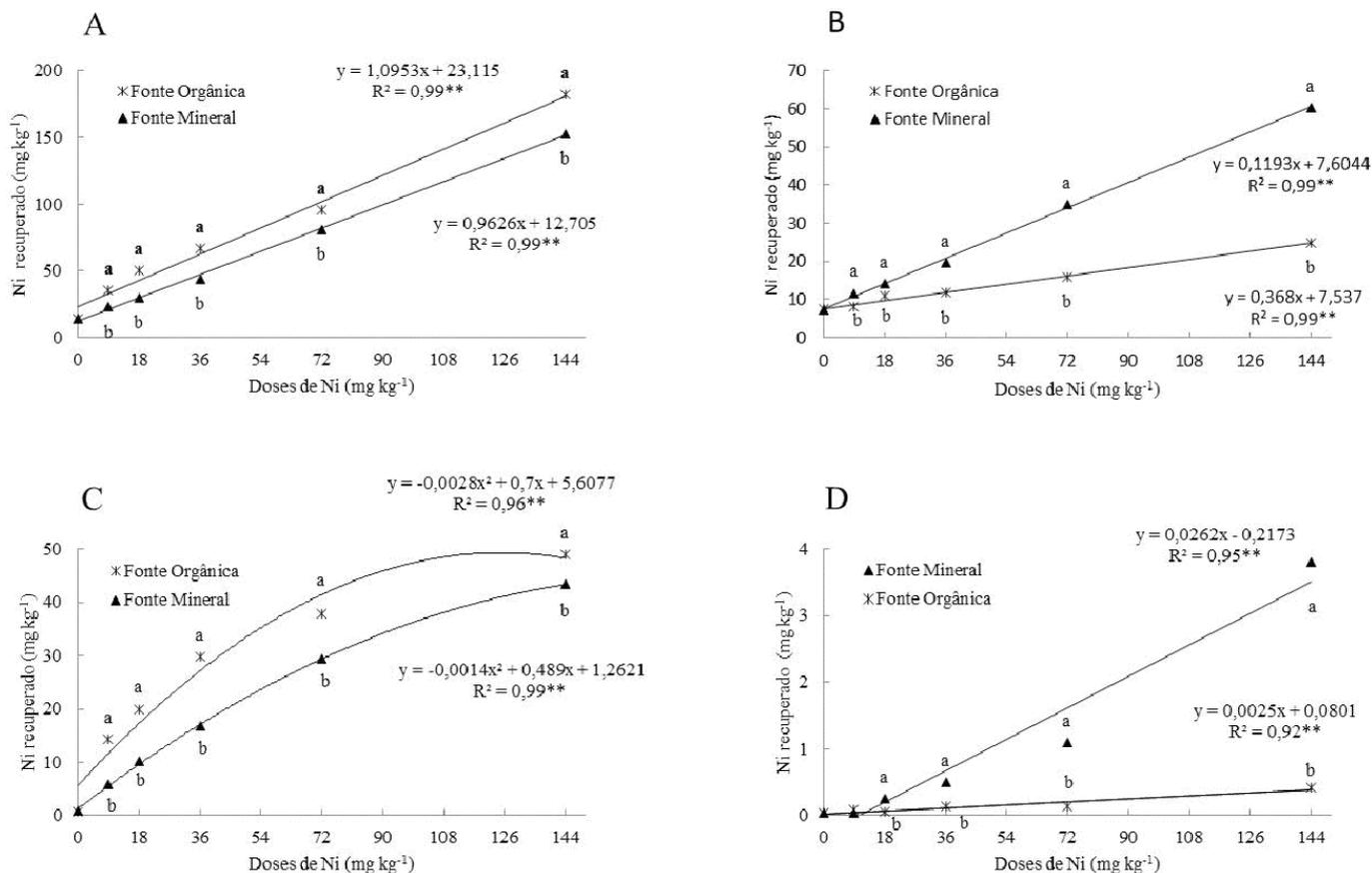
Ao final do ciclo do morango, os vasos que formaram cada tratamento foram abertos e o solo homogeneizado para obtenção de amostras para as análises químicas.

No solo foram estimados os teores: parciais: aproximadamente 0,5 g de solo foram digeridos com 9 mL de ácido nítrico (65%) e 3 mL de ácido clorídrico (36%) em forno de micro-ondas, marca Milestone, modelo ETHOS 1. A amostra foi pré-aquecida por 5 min a uma potência de 1000 W até atingir temperatura de 175 ± 5 °C a qual foi mantida durante 10 min; em seguida, a amostra foi resfriada por 30 min no interior do aparelho cuja solução foi filtrada (solução de extração mais a da lavagem dos frascos) em balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com água deionizada; Trocáveis: cerca de dois gramas da amostra foram colocados em erlenmeyer de 125 mL na presença de 20 mL de solução de Ca (NO₃)₂·4H₂O a 0,5 mol L⁻¹. A solução foi agitada por uma hora, período após o qual a suspensão foi filtrada e armazenada; Não trocáveis (adsorvidos especificamente na fase mineral): a extração foi realizada através da solução de HNO₃ fervente na concentração de 1 mol L⁻¹. Cerca de 10 g de solo foram colocados para reagir com 25 mL de solução de HNO₃ a 1 mol L⁻¹ em frascos de vidro. Os frascos de vidro foram colocados durante 25 min em um recipiente com óleo vegetal, ficando metade do frasco submerso no óleo sobre uma chapa aquecedora, na temperatura de 113 °C; em seguida, todo o material foi filtrado e lavado com solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹, o extrato recolhido em balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água deionizada; Não trocáveis (adsorvidos especificamente na fase orgânica): cerca de 1 g de solo foi colocado para reagir com 80 mL de Na₄P₂O₇ (pirofosfato de sódio) a 0,1 mol L⁻¹, pH 10. O material foi agitado em um agitador orbital a 120 oscilações min⁻¹ pelo período de 16 h; decorrido este tempo, o material foi filtrado e armazenado. Leituras de todas as soluções foram realizadas para determinação das concentrações de Ni em espectrofotômetro de absorção atômica convencional com chama ar/acetileno.

Os dados obtidos foram analisados em esquema fatorial sendo duas fontes, seis tratamentos e quatro repetições. Quando constatada significância pelo teste F, as médias foram testadas dentro de fontes, através do teste de Tukey a P < 0,05 e dentro de doses, por modelos de regressão de primeiro e segundo grau. Foram realizadas, ainda, correlações entre o Ni extraído pelos extratores e as concentrações nos diferentes tecidos, tal como no total acumulado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Constatou-se recuperação de praticamente 100% do Ni que foi aplicado ao solo, independentemente da fonte, com o extrator ácido nítrico + ácido clorídrico concentrado - ANACC (teores parciais) (Figura 1). Acréscimos lineares de Ni foram observados para ambas as fontes em função das doses aplicadas, porém para a fonte orgânica os teores recuperados foram superiores em média 30%. Segundo Keller & Védý (1994) a digestão com ANACC pode apresentar uma porcentagem de extração passível de variar de 60-100%, dependendo do metal; apenas os metais que ocorrem nos silicatos não são extraídos. Para Anjos & Mattiazzi (2001) o ANACC extraiu cerca de 85% do Ni aplicado em lodo de esgoto.



Letras diferentes entre fontes dentro da mesma dose indicam diferença significativa. ** significância a nível de 0,01; ausência de letras indica não significância

Figura 1. Concentração de Ni recuperado do solo com diferentes extratores após aplicação de fonte orgânica e mineral e cultivo do morango. (A) ácido nítrico + ácido clorídrico (concentrados). (B) pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹. (C) ácido nítrico 1 mol L⁻¹. (D) nitrato de cálcio 0,5 mol L⁻¹

A extração da fração associada à matéria orgânica (pirofosfato de sódio - PFS) e a mineral (ácido nítrico - AN) também aumentou linearmente em função das doses; contudo, para o Ni associado à fração orgânica via extração com o PFS, os acréscimos foram maiores quando do uso da fonte mineral indicando uma capacidade menor de extração pelo PFS do Ni na fonte orgânica; o inverso foi observado pela extração do Ni associado à fração mineral, em que a extração foi maior quando da adição de Ni via fonte orgânica em relação à mineral.

O PFS mostrou uma forte ação solubilizando uma média de 45 e 25% para fonte mineral e orgânica, respectivamente. A forte ação sobre o Ni está relacionada à sua alta afinidade pelo P₂O₇ (Yan & Lu, 2012), mas mesmo assim apresentou baixa extração na fonte orgânica, não removendo quantitativamente

Tabela 3. Resultados da análise variância

Extrator	Fonte de variação	GL (Resíduo)	GL (Total)	F (Calculado)	P (Valor)
ANACC	Fontes	36	47	105,5439	> 0,01
	Doses	5	5	3412,5442	> 0,01
PFS	Fontes	36	47	67,7797	> 0,01
	Doses	5	5	249,3112	> 0,01
AN.	Fontes	36	47	190,5844	> 0,01
	Doses	5	5	2975,1923	> 0,01
NC	Fontes	36	47	55,9135	> 0,01
	Doses	5	5	115,4418	> 0,01

Teores parciais (ANACC), pirofosfato de sódio (PFS), ácido nítrico (AN), Nitrato de cálcio

toda a matéria orgânica, o que pode estar relacionado a uma forte complexação do Ni mostrando-se ainda mais estável à solubilização via extrator. O efeito complexação do Ni foi exercido principalmente pela matéria orgânica funcionando como multiligante natural para os metais sendo realizado pelos grupos funcionais que participam da interação matéria orgânica-metal, que são os carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e ainda alguns do grupo carbonila (Fuentes et al., 2004; Smith, 2009). Melo et al. (2007) também relataram, utilizando biossólido com altas concentrações de Ni, alta complexação do Ni no material.

O AN solubiliza cátions fortemente adsorvidos (Schalscha et al., 1980) sobretudo na fase mineral do solo, o qual solubilizou parte significativa do Ni aplicado, aproximadamente 30% em ambas as fontes sugerindo forte ação sobre o Ni do solo, sobremaneira para aquele aplicado com a fonte orgânica na qual a extração foi de aproximadamente 34% superior (Figura 1C).

A extração das formas trocáveis (NC) também evidenciou maior solubilização do Ni aplicado via fonte mineral (Figura 1D); já a adição de Ni via fonte orgânica determinou menor disponibilidade indicando menor reatividade do Ni adicionado. A disponibilização média do Ni trocável verificada pela fonte orgânica foi cerca de quatro vezes menor que a fonte mineral. A baixa recuperação da forma trocável confirma a reação de alta energia de adsorção específica para o Ni (Violante et al., 2010)

nos componentes minerais e orgânico do solo o que determina não só a baixa capacidade de disponibilização às plantas mas também a manutenção de uma pequena proporção na forma disponível. O valor médio do Ni disponível na fonte orgânica neste estudo (0,32%) ficou abaixo do valor geral de 3,8% para solos que receberam biossólidos (Borges & Coutinho, 2004) e de 1% ao longo de nove anos obtido por Taylor et al. (1995).

A média dos teores de Ni no tecido da planta (Tabela 4) sobre todas as doses utilizadas indicou valores superiores para raiz seguida de folha e pecíolo, fruto e menores teores em coroa. Os maiores teores em raízes indicam a capacidade das raízes em atuar na retenção de metais pesados.

Tabela 4. Concentrações médias de Ni na raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa de morango em função de diferentes fontes e doses de Ni

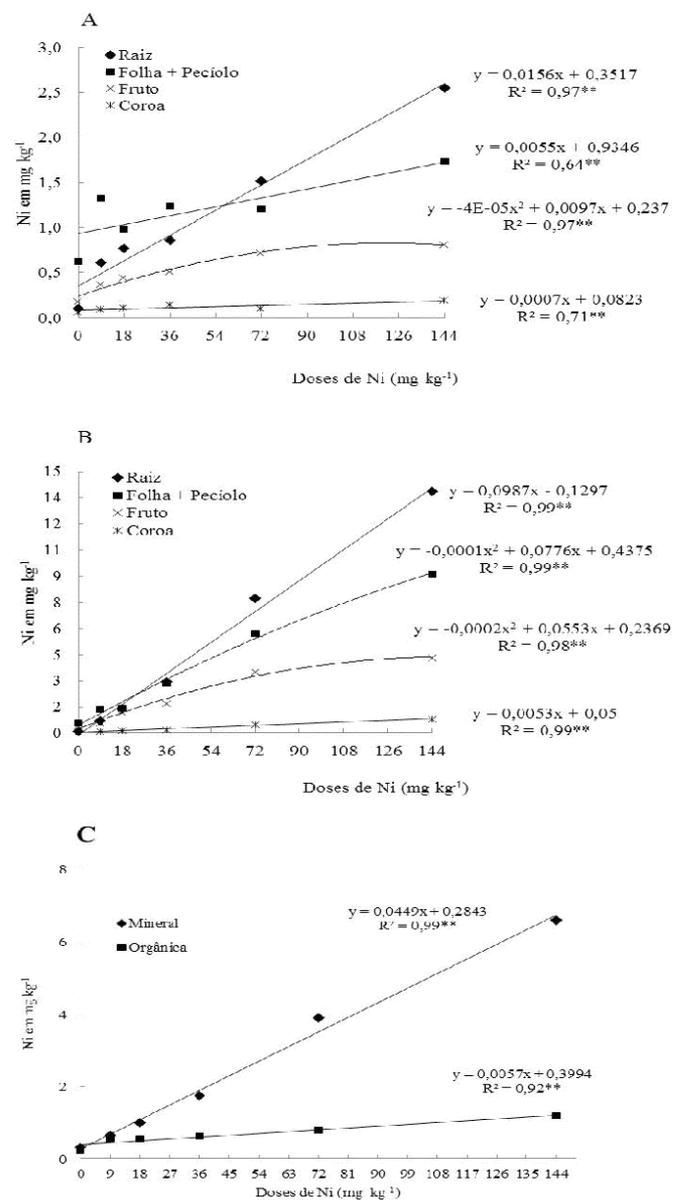
Fontes	Raiz	Folha + Pecíolo	Fruto	Coroa	Média
Orgânica	1,08 bA	1,19 bA	0,51 bB	0,11 aB	0,72 b
Mineral	4,41 aA	3,51 aB	1,96 aC	0,30 aD	2,54 a
Média	2,74 A	2,35 B	1,23 C	0,21 D	

Letras diferentes na mesma coluna e linha diferem significativamente pelo teste de Tukey a nível de 0,05. Letras maiúsculas para linha e minúsculas para coluna

O efeito das doses crescentes sobre cada fração da planta indica que, independentemente do tecido avaliado (Figura 2) o Ni mostrou maiores acréscimos quando aplicado via fonte mineral, o que confirma a menor disponibilização do Ni aplicado com a fonte orgânica. Corroborando com resultados aqui obtidos, Fuentes et al. (2004) também demonstraram que, dependendo do tipo de tratamento realizado no biossólido, o tratamento alcalino ou a compostagem, influencia a forma com que o metal se encontra no material; assim, o resíduo desempenhou dois papéis, ou seja, o de fonte e o de agente imobilizador do Ni.

As maiores concentrações de Ni na raiz estão relacionadas ao estímulo na produção de radicais livres que podem imobilizar os metais na parede celular, através de carboidratos extracelulares, como mucilagem e caloses (Wagner, 1993). Já para a coroa as menores concentrações indicam baixa retenção do Ni neste tecido; desta forma, a coroa não se mostrou um tecido com potencial de acúmulo do Ni nesta espécie. Revoredo & Melo (2006) ressaltaram, trabalhando com sorgo, que as menores concentrações de Ni se apresentaram no colmo, em oposição à raiz, que apresentou os maiores valores seguidos de grão e folha. Em algumas espécies de Fabaceae é ainda transportado preferencialmente para as sementes (Fernandes, 2006). Berton et al. (2006) observaram, em feijão, aumentos do Ni em grãos em função das doses aplicadas. Contudo, Mikiciuk & Mikiciuk (2010) observaram, trabalhando com morango, que frutos acumularam maiores concentrações do que em folhas indicando comportamento diferente na translocação do Ni, em função da espécie e das condições de manejo.

As concentrações máximas obtidas em frutos pela aplicação das fontes mineral e orgânica, foram de 4,32 e 0,82 mg kg⁻¹, respectivamente, mostrando que os teores de Ni observados no fruto ficaram abaixo do valor limitante para consumo,



** Significativo a nível de 0,01

Figura 2. Concentrações de Ni na raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa de morango em função de diferentes doses e fontes. (A) via fonte orgânica (B) via fonte mineral, (C) média das concentrações de Ni em morango nos diferentes tecidos sob as diferentes fontes e doses

com relação ao Ni encontrado na literatura mundial (5 mg kg⁻¹) demonstrado por Alloway (1995). Sua concentração, apesar de estar abaixo, ficou próxima aos 5 mg kg⁻¹ quando da aplicação com a fonte mineral. Desta forma, os aumentos nas concentrações no solo devido à aplicação dos tratamentos neste trabalho, não foram suficientes para os níveis no fruto ficarem acima dos valores de referência citados na literatura. Mikiciuk & Mikiciuk (2010) observaram acúmulo de 5,2 mg kg⁻¹ em fruto de morango trabalhando com polímeros para complexação de metais em solo. Wang & Lin (2003) constataram diminuições do Ni em fruto, em função da adição do material orgânico sendo que os valores de Ni se mantiveram abaixo de 1,45 mg kg⁻¹.

Observou-se correlação significativa entre os teores no solo e na planta, tal como no acumulado para todos os extratores e os tecidos avaliados (Tabela 5).

Tabela 5. Valores de correlação entre os teores de Ni no solo obtidos por diferentes extratores e os teores e acumulados deste nutriente na raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa

Extratores	Raiz	Folha + pecíolo	Fruto	Coroa	Média
Correlação entre os teores no solo e nos diferentes tecidos					
Fonte orgânica					
Ácidos concentrados	0,98	0,65	0,86	0,80	0,82
Nitrato de cálcio	0,79	0,60	0,67	0,56	0,66
Ácido nítrico	0,90	0,53	0,81	0,76	0,75
Pirofosfato de sódio	0,91	0,51	0,77	0,75	0,74
Fonte mineral					
Ácidos concentrados	0,98	0,97	0,93	0,97	0,96
Nitrato de cálcio	0,87	0,85	0,83	0,89	0,86
Ácido nítrico	0,76	0,77	0,70	0,74	0,74
Pirofosfato de sódio	0,87	0,85	0,78	0,87	0,84

Coefficientes de correlação com valores > 0,43 e < 0,56 significância a nível de 0,05 e > 0,56 significância ao nível de 0,01

Os resultados indicam que, independentemente do extrator, as frações solubilizadas no solo acompanharam as concentrações em tecido vegetal. Ainda as correlações indicaram alta relação para o extrator ANACC quando o Ni foi aplicado pela fonte mineral; entretanto, quando da aplicação da fonte orgânica os valores foram muito próximos, sugerindo que a relação do extrator ANACC com o PFS e NA foi muito próxima. Os menores valores de correlação entre o teor no solo, extraídos pelo NC e o total absorvido na planta, sugerem que, provavelmente, a planta tenha capacidade de extrair parte do fortemente retido em compostos orgânicos e minerais. Anjos & Mattiazzo (2001) não constataram boa correlação de metais quando da extração com ANACC. Andrade et al. (2012) relataram que o ANACC e o AN foram os extratores que melhor se correlacionaram com os valores extraídos pela planta, para Pb e Zn. Lee et al. (1978) encontraram alta correlação entre AN e Ni na planta; desta forma, o extrator ANACC, não mostrou alta relação com o teor no solo e o total absorvido pela planta quando da aplicação do Ni via fonte orgânica.

CONCLUSÕES

1. O ácido nítrico + clorídrico concentrado extraíram praticamente 100% do Ni aplicado, independentemente da fonte, sendo as maiores extrações verificadas para fonte orgânica. O pirofosfato de sódio extraiu maiores concentrações para fonte mineral e o ácido nítrico para a fonte orgânica. As menores extrações foram verificadas pelo nitrato de cálcio, em ambas as fontes.

2. O composto orgânico sinalizou uma forte influência na complexação do Ni.

3. Ambas as fontes proporcionaram maiores concentrações de Ni nos tecidos avaliados sendo os maiores teores observados quando da aplicação da fonte mineral; os tecidos que apresentaram os maiores teores foram, na sequência: raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa.

4. As maiores correlações observadas entre os teores no solo e concentração e total absorvido pela planta para fonte mineral foram o ácido nítrico + clorídrico concentrado e para a orgânica houve poucas diferenças entre o ácido nítrico + clorídrico concentrado, pirofosfato de sódio e nitrato de cálcio.

5. Apesar de aplicar quantidades totais de Ni de 3,8 vezes com concentrações de 1,7 vezes acima do máximo permitido na legislação a fonte orgânica (CO) apresentou baixa disponibilidade de Ni.

LITERATURA CITADA

- Alloway, B. J. Heavy metals in soils. Londres: Blackie Academic, 1995. 368p.
- Andrade, M. G. de.; Melo, V. F.; Souza, L. C. P.; Gabardo, J.; Reissmann, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II - formas e disponibilidade para plantas. Revista Brasileira de Ciência Solo, v.33, p.1889-1898, 2012.
- 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. Scientia Agricola, v.58, p.337-344, 2001.
- Berton, R. S.; Pires, A. M. M.; Andrade, S. A. L. de; Abreu, C. A. de; Ambrosano, E. J.; Silveira, A. P. D. da. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.41, p.1305-1312, 2006.
- Borges, M. R.; Coutinho, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólidos. II - Disponibilidade. Revista Brasileira de Ciência Solo, v.28, p.543-555, 2004.
- Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agronômico, 2009. 77p.
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. CT saúde, saneamento ambiental e gestão de resíduos, define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. CONAMA 375 2006 (www.mma.gov.br/port/conama/). 10 Mai. 2009.
- Corrêa, R. S.; Silva, L. C. R.; Baptista, G. M. M.; Santos, P. F. dos. Fertilidade química de um substrato tratado com lodo de esgoto e composto de resíduos domésticos. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.14, p.538-544, 2010.
- CQFS-RS/SC - Comissão de Química Fertilidade de Solo-RS/SC. Recomendações de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo 10.ed. 2004.400p.
- Dechen, A. R.; Nachtigall, G. R. Micronutrientes. In: Fernandes, M. S. (ed.). Nutrição mineral de plantas. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p.327-354.

- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: EMBRAPA, 2006. 306p.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Sistema de produção do Morango-Nutrição, calagem e adubação. 2005. Versão eletrônica: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Morango/SistemaProducaoMorango/index.htm> > 10 Mai. 2009.
- Fernandes, M. S. Nutrição mineral de plantas. (1.ed.) Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2006. 432p.
- Fuentes, A.; Llorens, M.; Saez, J.; Aguilar, M. I.; Ortuno, J. F.; Messeguer, V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges. *Journal of Hazardous Materials*, v.108, p.161-169, 2004.
- Keller, C.; Védy, J. C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *Journal of Environmental Quality*, v.23, p.987-999, 1994.
- Lee, J.; Reeves, R. D.; Brooks, R. R.; Jaffre, T. The relationship between nickel and citric acid in some nickel-accumulating plants. *Phytochemistry*, v.17, p.1033-1035, 1978.
- Melo, W. J. de; Aguiar, P. de S.; Melo, G. M. P. de; Melo V. P. de. Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. *Soil Biology and Biochemistry*, v.39, p.1341-1347, 2007.
- Mikiciuk, G.; Mikiciuk, M. Effect of polymer supersorbent added to medium on the content of mineral elements in strawberry leaves and fruit. *Journal of Elementology*, v.15, p.313-319, 2010.
- Perez-Murcia, M. D.; Moral, R.; Moreno-Caselles, J.; Perez-Espinosa, A.; Paredes, C. Use of composted sewage sludge in growth media for broccoli. *Bioresource Technology*, v.97, p.123-130, 2006.
- Pires, A. M. M.; Andrade, C. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: Sposito, C.; Ribeiro, W. (ed.). *Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria*. Botucatu: FEPAF, 2006. p.205-232.
- Revoredo, M. D.; Melo, W. J. de. Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo. *Bragantia*, v.65, p.679-685, 2006.
- Rodrigues, P. N. F.; Rolim, M. M.; Bezerra Neto, E.; Costa, R. N. T.; Pedrosa, E. M. R.; Oliveira, V. S. Efeito do composto orgânico e compactação do solo no milho e nutrientes do solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, p.788-793, 2011.
- Rooney, C. P.; Zhao F. J.; Mcgrath, S. P. Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environmental Pollution*, v.145, p.596-605, 2007.
- Schalscha, E. B.; Morales, M.; Ahumada, T.; Schirado, T.; Pratt, P. F. Fractionation of Zn, Cu, Cr and Ni in waste-water solids and in soil. *Agrochimica*, v.24, p.361-368, 1980.
- Smith, S. R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environment International*, v.35, p.142-156, 2009.
- Taylor, R. W.; Xiu, H.; Mehadi, A. A.; Shuford, J. W.; Tadesse, W. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead, and zinc in previously sludge-amended soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.26, p.2193-2204, 1995.
- Violante, A.; Cozzolino, V.; Perelomov, L.; Caporale, A. G.; Pigna, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v.10, p.268-292 2010.
- Wagner, G. J. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Advances in Agronomy*, v.51, p.173-212, 1993.
- Wang, S. W.; Lin, H. S. Compost as a soil supplement increases the level of antioxidant compounds and oxygen radical absorbance capacity in strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.51, p.6844-6850, 2003.
- Wood, B. W.; Reilly, C. C.; Nyczepir, A. P. Field deficiency of nickel in trees: Symptoms and causes. *Acta Horticulturae*, v.721, p.83-97, 2006.
- Yan, D. Y. S.; Lu, I. M. C. Pyrophosphate coupling with chelant-enhanced soil flushing of field contaminated soils for heavy metal extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v.200, p.51-57, 2012.