

EXTRATORES PARA Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn EM LATOSSOLOS TRATADOS COM BIOSSÓLIDO E CULTIVADOS COM MILHO¹

Ana Rosa Martins dos Anjos^{2*}; Maria Emília Mattiazzi³

²*Pós-Graduada em Solos e Nutrição de Plantas - USP/ESALQ.*

³*Depto. de Ciências Exatas/Química - USP/ESALQ, C.P. 9 - CEP: 13418-900 - Piracicaba, SP.*

**Autor correspondente <armanjos@hotmail.com>*

RESUMO: O uso de biossólidos (lodo de esgoto) em áreas agrícolas cria uma demanda por informações sobre o extrator mais adequado para se prever disponibilidade de metais pesados, presentes nesse resíduo, para as espécies vegetais cultivadas nessas áreas. A eficiência dos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich 3 e DTPA 0,005 mol L⁻¹ pH 7,3 e da *água régia* na previsão da fitodisponibilidade de metais pesados presentes em solos tratados com biossólido foi avaliada através de um experimento com milho cultivado em LATOSSOLO VERMELHO Distrófico (LVd) e LATOSSOLO AMARELO Distrófico (LAd). As parcelas experimentais foram vasos com capacidade para 0,5 m³ de terra, distribuídos em blocos ao acaso, em esquema fatorial 4 x 4, quatro tratamentos (LVd+lodo, LVd, LAd+lodo e LAd) e quatro métodos de extração com quatro repetições. O biossólido foi aplicado antes do cultivo do milho, numa quantidade total de 388 Mg ha⁻¹, base seca, parcelada em 5 vezes espaçadas de 2 meses cada. Antes de semear o milho foi feita a amostragem da terra a 0-0,20 m, que foi analisada para teor total dos metais presentes com *água régia* e teores trocáveis removidos pelos extratores: solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl, Mehlich 3; DTPA-TEA pH 7,3. As plantas foram separadas em folha diagnose, folhas ao final do ciclo, pendão, colmo, bainha, sabugo, palha e grãos. Apesar da quantidade de biossólido aplicada aos solos, os teores totais dos metais analisados não excederam os limites críticos estabelecidos pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) e pela Diretriz da Comunidade Européia. As correlações feitas entre teor de metais presentes nas várias partes das plantas e teores dos metais removidos pelos diferentes extratores evidenciaram que Mehlich 3 foi eficiente apenas na previsão da fitodisponibilidade de Cu e Zn. Nenhum dos extratores testados foi eficiente na previsão da disponibilidade de Cd, Cr, Ni e Pb para as plantas de milho.

Palavras-chave: *Zea mays*, lodo de esgoto, metal pesado, extratores químicos

EXTRACTANTS FOR Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb AND Zn IN BIOSSOLID-AMENDED OXISOLS CULTIVATED WITH CORN

ABSTRACT: The use of biosolids in agriculture needs more information on plant availability of heavy metals added to soil by this waste. The efficiency of the chemical extractants HCl 0.1 mol L⁻¹, DTPA-TEA pH 7.3, Mehlich 3 and *aqua regia* for the evaluation of Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb and Zn availability in biosolid-amended soils, was studied in a pot (0.5 m³) experiment using corn as test plant. The soils used were a dystrophic Typic Hapludox (LAd) and a dystrophic Rhodic Hapludox (LVd). The statistic design consisted of: random blocks in a 4x4 factorial outline, 4 treatments (LVd+sludge, LVd, LAd+sludge, LAd), 4 extraction methods (HCl 0.1 mol L⁻¹, Mehlich 3, DTPA-TEA 0.005 mol L⁻¹ pH 7.3 and *aqua regia*) and 4 replications. Seventy-eight Mg ha⁻¹ of biosolids on dry base were applied every two months to the soils, one year before planting corn. In five applications 388 Mg ha⁻¹ of biosolids were applied. The metal contents of the various parts of the plants were correlated with the contents removed by the extraction methods. The results show that the total contents of Cr, Cu, Mn, Ni, and Zn did not exceed the critical limits established by USEPA and the European Community regulations even at the biosolid application rate of 388 Mg ha⁻¹. Mehlich 3 was an effective extractor only in the evaluation of the bioavailability of Cu and Zn in corn grown on soils treated with biosolids. Cd, Cr, Ni and Pb presented no availability to corn plants.

Key words: *Zea mays*, sewage sludge, heavy metal, chemical extractants

INTRODUÇÃO

Quando se considera o uso de biossólidos (lodo de esgoto) em áreas agrícolas é necessário que se leve em conta os benefícios desse uso, tais como reciclagem de nutrientes, melhoria de propriedades físicas e aumento

da atividade biológica do solo, bem como os aspectos adversos, dentre os quais a presença de metais pesados, pois estes podem se acumular nos solos e serem absorvidos pelas plantas em crescimento em quantidade suficiente para afetar negativamente o seu desenvolvimento e/ou a saúde dos consumidores (Chang et al., 1997).

¹Parte da Tese de Doutorado da primeira autora apresentada à USP/ESALQ - Piracicaba, SP.

A reciclagem agrícola de biossólidos cria uma demanda por informações sobre a adequação de extratores químicos para previsão da disponibilidade de metais pesados para as plantas. Estudos de fitodisponibilidade em áreas que receberam biossólidos têm utilizado extratores ácidos, principalmente Mehlich 1 e 3, soluções 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ de HCl e HNO₃, sendo que alguns autores têm obtido boas correlações para determinados metais adotando essas técnicas de extração (Petruzzelli, 1989; Singh et al., 1994; Oliveira, 1995; Bertoncini, 1997).

A solução do agente quelante DTPA-TEA também tem sido utilizada em diversos trabalhos para extrair metais pesados, outros além de Cu, Mn e Zn, conforme inicialmente proposto por Lindsay & Norwell (1978), em variados tipos de solos tratados com biossólidos (Singh et al., 1994; Oliveira, 1995; Bertoncini, 1997).

O teor total de metais presentes no solo não é um bom parâmetro para se fazer previsões de fitodisponibilidade, (Kiekens & Cottenie, 1985), entretanto essa determinação tem por objetivo a obtenção de dados sobre o acúmulo destes elementos ao longo do tempo. Convencionalmente esta análise exige digestão com ácido fluorídrico (HF) juntamente com outros ácidos fortes. Entretanto o uso de HF na rotina dos laboratórios não é recomendado, pois este reagente é de difícil manuseio. Por este motivo, a preferência pelo uso de HNO₃ isoladamente ou em mistura com outros ácidos tais como perclórico (HNO₃ + HClO₄ - 5:1) ou HCl (*água régia*, HCl + HNO₃ - 3:1) é muito comum. De acordo com Nieuwenhuize et al. (1991) os metais presentes em solos podem ser extraídos pelo simples aquecimento das amostras com *água régia* em microondas, sendo uma boa alternativa para a extração de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, uma vez que a extração é rápida, com pouco risco de contaminação externa.

O objetivo do presente trabalho foi comparar a eficiência das extrações feitas com solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl, Mehlich 3, DTPA-TEA pH 7,3 e *água régia* na avaliação da disponibilidade dos metais Cd, Cu, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn para plantas de milho cultivadas em dois solos de diferentes classes texturais e teores de óxidos, repetidamente tratados com biossólidos. Também foi objetivo desse estudo a verificação de correlações entre quantidade total, quantidade removida pelos extratores e quantidade absorvida pelas plantas de milho.

MATERIAL E MÉTODOS

Instalação do experimento: Foram avaliadas amostras de LATOSSOLO VERMELHO Distrófico (LVd) e LATOSSOLO AMARELO Distrófico (LAd), acondicionadas em vasos com capacidade de 0,5 m³ de terra, e tratadas ou não com biossólido numa quantidade total correspondente a 388 Mg ha⁻¹, base seca, parcelada em 5 vezes espaçadas de dois meses cada, previamente ao

plantio do milho. A quantidade de terra contida nos vasos era de 556 kg de LAd e 486 kg de LVd. O delineamento estatístico adotado foi o de blocos ao acaso 4X4 para tratamentos e repetições. Os tratamentos foram: LVd+lodo, LVd (tratamento testemunha), LAd+lodo; LAd (tratamento testemunha). A quantidade total de metais adicionada aos tratamentos via biossólido, na profundidade de 0 – 0,20 m, em g por vaso, foram: Cd = 0,71; Cu = 25,60; Cr = 17,09; Mn = 11,72; Ni = 12,41; Pb = 5,29 e Zn = 67,47. Os parâmetros de fertilidade das amostras de terra, suas características físicas e teor de óxidos assim como detalhes da montagem das caixas são descritos em Anjos & Mattiazzo (2000) e Anjos (1999).

Amostragens e análises de terra: Por ocasião do plantio do milho, (4 plantas por vaso), foi feita a amostragem da terra contida nos vasos na profundidade de 0-0,20 m. As amostras, após serem secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, foram analisadas para teor total de metais presentes usando *água régia* como extrator, de acordo com o recomendado por Nieuwenhuize et al. (1991), e teores trocáveis através dos extratores: HCl 0,1 mol L⁻¹ (Page et al., 1982); Mehlich 3 (Mehlich, 1984) e DTPA-TEA 0,005 mol L⁻¹ pH 7,3 (Lindsay & Norvell, 1978). A quantificação dos metais presentes nos extratos foi feita por espectrofotometria de absorção atômica convencional com chama.

Amostragem de plantas: Quando 50% das plantas de milho apresentavam pendramento foi coletado o terço médio da folha da base da espiga (folha diagnose-FD) das plantas de milho, de cada parcela experimental. Ao se encontrar no ponto de maturidade fisiológica, o milho foi colhido e separado em pendão, folhas (FF), colmo, bainha, grãos, sabugo e palha que envolve a espiga. Todo esse material vegetal foi seco em estufa a 60°C até peso constante, pesado e analisado de acordo com metodologia proposta por Tedesco et. al. (1995), sendo determinados, nos extratos obtidos, os teores dos metais Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn por espectrofotometria de absorção atômica convencional.

Tratamento estatístico dos resultados: A análise da variância seguiu o delineamento em blocos ao acaso em esquema fatorial 4 x 4 (Gomes, 1987), ou seja, 4 tratamentos (LVd+lodo, LVd, LAd+lodo, LAd) e 4 métodos de extração (HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich 3 e DTPA-TEA 0,005 mol L⁻¹ pH 7,3 e *água régia*), com 4 repetições.

Sempre que o teste F detectou diferença significativa entre tratamentos para as variáveis Cu, Mn e Zn, procedeu-se ao desdobramento dos graus de liberdade em contrastes ortogonais. Para o fator Métodos, sempre que detectada diferença significativa, foi feito o detalhamento da análise através do teste de Tukey, considerando-se 5% como nível mínimo de significância.

Os resultados referentes a Cd, Cr e Ni removido pelo HCl, DTPA e Mehlich 3, nos tratamentos testemunha (LVd e LAd) estiveram abaixo do limite de determinação do método analítico empregado, dessa forma, somente puderam ser analisados os tratamentos com bio sólido. Para essas variáveis, sempre que o teste F detectou diferença significativa entre Tratamentos, Métodos e interação Métodos x Tratamentos, o detalhamento da análise foi realizado através do teste de Tukey a 5%.

Complementando essas análises foi feito estudo da correlação linear entre os metais Cr, Cu, Mn e Zn removidos pelos diversos métodos de extração e os presentes nas diversas partes da planta de milho.

A análise exploratória de dados foi realizada através de análise gráfica dos resíduos e teste de homogeneidade de variâncias, pelo teste de Levene (Souza, 1998). Foram necessárias as seguintes transformações (Hoaglin et al., 1992): Variáveis referentes ao solo: Cu: $\log(Y+1)$; Cd, Cr, Zn e Mn \sqrt{Y} ; Variáveis referentes à planta: Cu na bainha e colmo: $\log(Y)$; Mn na FD: $\log(Y)$; Zn na bainha, colmo, FD e palha: $\log(Y)$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor total e disponível de metais: As médias originais e o teste de Tukey para os teores de Cr, Cu, Mn, Ni e Zn em função dos métodos de extração dentro de cada tratamento são apresentados na TABELA 1. Os resultados para Pb, não são apresentados nessa Tabela, uma vez que não foi possível quantificar o elemento presente nos extratos obtidos. Isso significa que os extratores, incluindo-se a água régia, utilizada para teores totais, não removeram o metal em quantidade que pudesse ser medida pelo equipamento de absorção atômica embora tenha sido incorporada via bio sólido aos tratamentos em LAd e LVd, na profundidade de 0 – 0,20 m, quantidades de, respectivamente, 23 e 27 mg kg⁻¹ de Pb.

Teores Totais: De maneira geral, em todos os tratamentos constatou-se que *água régia* extraiu teores que não corresponderam a uma recuperação de 100%, considerando-se o teor total original do solo mais o adicionado via resíduo. Nos tratamentos LVd+lodo houve uma recuperação de 78% para Cu, 84% para Ni e 80% para Zn, enquanto que nos tratamentos LAd+lodo a recuperação foi menor: 46% para Cu e Zn e 59% para Ni. De acordo com Keller & Védy (1994), *água régia* extrai todos os metais presentes na fração residual do solo, exceto aqueles que ocorrem nos silicatos, com uma porcentagem de extração variando de 60-100%, dependendo do metal considerado. A menor recuperação de metais verificada no tratamento LAd+lodo pode também estar relacionada a movimentação dos metais Cu, Ni e Zn para profundidades abaixo de 0,20 m. Os resultados obtidos estão em concordância com os de Lund et al. (1976), Welch & Lund (1987), Reddy et al. (1995), Camobreco et al. (1996) e Bertocini & Mattiazzi (1999).

A recuperação observada para Cr no tratamento LVd+lodo (154%) ultrapassou a quantidade adicionada via bio sólido mais o original do solo, enquanto que no tratamento LAd+lodo a recuperação foi de 70% o que poderia indicar uma movimentação do Cr no solo mais arenoso.

Mn presente nos tratamentos com bio sólido foi recuperado em quantidades correspondentes a 63% no LVd e 66% no LAd e pode-se supor que as menores quantidades recuperadas foram devidas à precipitação ou co-precipitação do elemento em função da elevação do pH do solo a valores acima de 7,0 pela adição do resíduo. É interessante notar que o comportamento foi o mesmo para ambos os solos, embora para o LVd a quantidade do elemento adicionada via bio sólido (60,90 mg kg⁻¹) em relação ao total presente (597,24 mg kg⁻¹) seja comparativamente menor do que no LAd.

Comparando-se os dois solos do experimento, verifica-se que *água régia* removeu maiores teores de Cu, Cr, Mn e Zn nos tratamentos em LVd, que apresentava maiores quantidades naturais daqueles elementos conforme pode ser verificado nos tratamentos testemunha (TABELA 1). A maior quantidade daqueles metais no LVd deve-se principalmente ao material de origem deste solo. Valadares & Catani (1974) e Valadares (1975) trabalhando com solos do Estado de São Paulo encontraram, em Latossolos Roxos oriundos de rochas básicas, teores totais, obtidos com ataque perclórico-fluorídrico, entre 89-215 mg kg⁻¹ para Zn e entre 89-218 mg kg⁻¹ para Cu. Em Latossolos Vermelho-Amarelo derivados de sedimentos modernos e sedimentos modernos arenosos os teores totais encontrados estiveram entre 8 e 50 mg kg⁻¹ para Zn e 4-17 mg kg⁻¹ para Cu. No Paraná, o teor total de Mn, segundo Borkert (1991), varia de 50 mg kg⁻¹ em latossolo oriundo de arenito até 440 mg kg⁻¹ em latossolos provenientes de basalto.

Ao se comparar teores totais de Cr, Cu, Ni e Zn obtidos nos tratamentos com bio sólidos e limites críticos estabelecidos pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) e pelas Diretrizes da Comunidade Européia (Hall, 1998), verificou-se que eles estão dentro do limite de padrão de qualidade do solo, apesar das sucessivas aplicações do bio sólido, que totalizaram 388 Mg ha⁻¹, base seca.

As quantidades de Cd removidas pelos vários extratores nos tratamentos com bio sólido e nos tratamentos testemunhas não apresentaram diferenças, razão pela qual na Figura 1 são apresentados os teores médios do elemento considerando todos os tratamentos do experimento independente do solo e da aplicação do bio sólido. Para esse elemento, o teor total médio, de 4,1 mg kg⁻¹ (Figura 1) está dentro dos limites de padrão de qualidade do solo, se for considerado o nível crítico de 20 mg kg⁻¹ estabelecido pela USEPA. Todavia, se for considerado o nível crítico estabelecido pela Diretriz da Comunidade Européia, de 1-3 mg kg⁻¹ de Cd, verifica-

TABELA 1 - Teores⁽¹⁾ de Cr, Cu, Mn, Ni e Zn extraídos por soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich 3, DTPA pH 7,3 e água régia observados dentro de cada tratamento. Resultados médios de 4 repetições.

Métodos	LA+d+Iodo	LAd	LVd+Iodo	LVd
Cr adicionado ⁽²⁾ (mg kg ⁻¹)	75,06	-	88,83	-
----- Cr mg kg ⁻¹ -----				
HCl 0,1 mol L ⁻¹	7,19 b	nd	nd	nd
Mehlich 3	2,60 b	nd	2,02 b	nd
DTPA pH 7,3	nd	nd	nd	nd
Água régia	56,90 a	5,74	181,47 a	28,97
C.V. = 27,61				
Cu adicionado ⁽²⁾ (mg kg ⁻¹)	114,64	-	135,68	-
----- Cu mg kg ⁻¹ -----				
HCl 0,1 mol L ⁻¹	18,46 b	0,70 b	1,19 d	3,06 b
Mehlich 3	19,50 b	0,68 b	33,22 b	3,20 b
DTPA pH 7,3	12,90 c	0,33 c	23,40 c	2,14 c
Água régia	54,66 a	2,10 a	131,29 a	32,46 a
C.V. = 3,74				
Mn adicionado ⁽²⁾ (mg kg ⁻¹)	51,46		60,90	
----- Mn mg kg ⁻¹ -----				
HCl 0,1 mol L ⁻¹	27,61 ab	7,46 ab	40,54 b	108,46 b
Mehlich 3	16,28 b	5,10 b	49,97 b	73,82 bc
DTPA pH 7,3	1,78 c	1,55 b	14,72 c	62,44 c
Água régia	51,16 a	25,97 a	417,60 a	597,24 a
C.V. = 18,05				
Ni adicionado ⁽²⁾ (mg kg ⁻¹)	54,50	-	64,50	-
----- Ni mg kg ⁻¹ -----				
HCl 0,1 mol L ⁻¹	16,25 b	nd	3,70 c	nd
Mehlich 3	11,05 c	nd	10,60 b	nd
DTPA pH 7,3	2,47 d	nd	5,46 c	nd
Água régia	31,95 a	nd	53,91 a	nd
C.V. = 12,88				
Zn adicionado ⁽²⁾ (mg kg ⁻¹)	296,32	-	350,69	-
----- Zn mg kg ⁻¹ -----				
HCl 0,1 mol L ⁻¹	110,22 b	1,95 b	24,22 d	3,05 b
Mehlich 3	58,88 c	1,60 b	78,57 b	2,35 b
DTPA pH 7,3	23,52 d	1,18 b	49,30 c	1,32 b
Água régia	142,51 a	5,74 a	303,02 a	29,22 a
C.V. = 6,77				

⁽¹⁾Médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Tukey.

nd = Não determinado, teores abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

⁽²⁾Calculado em função da quantidade de metais adicionados via bioossólido na camada de 0-0,2 m; área do vaso= 0,8825 m² e densidade de terra nos vasos: d_{LAd}= 1,29 g cm⁻³ e d_{LVd}= 1,09 g cm⁻³

se que os tratamentos incluindo as testemunhas (LVd e LAd), que não receberam bioossólido não se encontram dentro desses padrões, o que caracteriza áreas contaminadas (Hall, 1998). Também não se pode afirmar que a adição de 388 Mg ha⁻¹ de bioossólido, base seca, que incorporou em média 3,41 mg kg⁻¹ de Cd na profundidade de 0-0,20 m, tenha contribuindo para a elevação do teor total do elemento nos tratamentos com

bioossólido uma vez que o teor de Cd desses tratamentos não diferiram das respectivas testemunhas. Uma vez que não foi avaliado, nesse experimento, solo de camadas inferiores a 0,20 m, também não pode ser excluída a possibilidade de movimentação do Cd.

Teor disponível: Cr não foi detectado nos extratos provenientes dos tratamentos testemunha o que

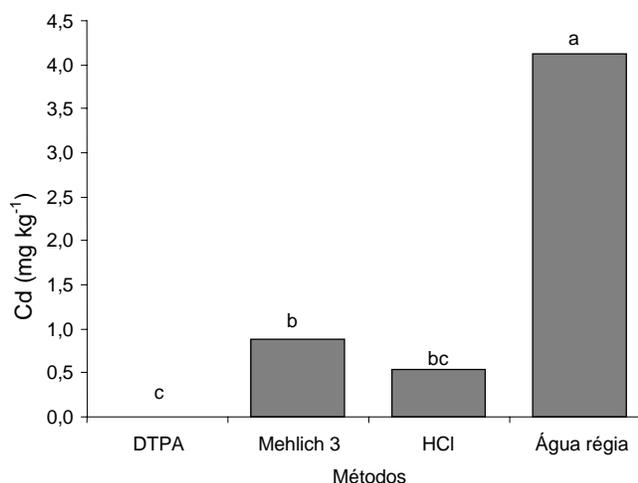


Figura 1 - Variações nos teores médios de Cd removidos por diversos métodos de extração independente dos tratamentos (C.V. = 67,76%).

concorda com os resultados obtidos por Bertoncini (1997) em solos AQ, LV e LE. Nos tratamentos com bioossólido o metal Cr não foi detectado quando se utilizou o extrator DTPA pH 7,3 (TABELA 1) o que concorda com Oliveira (1995). No tratamento LVd+lodo a solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl também não removeu o elemento. No tratamento LAd+lodo, os métodos HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich 3 se equivaleram, na remoção de pequena parte do elemento presente no solo, discordando de Bertoncini (1997), que observou ser HCl 0,1 mol L⁻¹ mais efetivo. No tratamento LVd+lodo, somente Mehlich 3 removeu uma pequena parte do elemento presente.

Para Cd os extratores ácidos, HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich 3, foram equivalentes e removeram pequena quantidade do elemento presente. Tal resultado não foi o observado por Bertoncini (1997) que obteve teores de Cd removidos pela solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (em média 1,4 mg kg⁻¹) equivalentes aos do método denominado via seca que foi utilizado para avaliação do teor total do elemento presente no solo. Nesse mesmo trabalho o autor observou que Mehlich 3 não removeu Cd e DTPA pH 7,3 conseguiu extrair em média 36% do Cd presente no solo. Mattiazzo-Prezotto (1994) trabalhando com 4 solos aos quais foram adicionados metais sob forma de soluções, observou que a solução de HCl retirava quantidades de Cd próximas do total adicionado. Comparando-se essas informações verifica-se a diferença entre resultados obtidos em experimentos para avaliação da eficiência de extratores em função da forma sob a qual o metal é adicionado (solução ou bioossólido), das características de cada solo e do tipo de experimento sendo importante considerar, no caso de experimentos em vasos, a quantidade de terra utilizada.

Ni foi removido por todos os métodos de extração avaliados apenas nos tratamentos que receberam bioossólido. No tratamento LAd+lodo, a

solução de HCl removeu os maiores teores (TABELA 1), enquanto que no tratamento LVd+lodo a maior remoção foi observada com o uso de Mehlich 3. Rocca & Pomares (1991), utilizando DTPA pH 7, HCl 0,1 mol L⁻¹ e água régia na avaliação da disponibilidade de Ni em solos tratados com lodo de esgoto, detectaram aumentos significativos do elemento em função da adição do resíduo por todos os extratores testados com exceção da água régia.

Nos tratamentos com bioossólido (TABELA 1) os teores de Mn removidos pelos extratores ácidos foram equivalentes e diferiram do DTPA pH 7,3 que removeu os menores teores. Segundo Borkert (1991) tem sido observado que as soluções ácidas extraem mais Mn do que as alcalinas, sais ou de complexos orgânicos. Também deve ser observada a menor quantidade do elemento removida dos tratamentos com bioossólido em relação às testemunhas. Este comportamento também foi observado por Silva (1995) e pode estar relacionado ao pH final destes tratamentos, o qual foi superior (pH ≈ 7,4) ao da testemunha (pH ≈ 4,8).

Na extração dos teores disponíveis de Cu verificou-se que nos tratamentos LAd+lodo, LAd, e LVd as soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich 3 forneceram maiores teores. Todavia, no tratamento LVd+lodo, Mehlich 3 foi o que extraiu os maiores teores do elemento. Segundo Bertoncini (1997), Mehlich 3 foi o extrator mais eficiente na remoção do Cu presente em um LV tratado com lodo de esgoto. Oliveira (1995), trabalhando com dois solos incubados com quantidades crescentes de lodo de esgoto, verificou que em todos os tratamentos as quantidades de Cu removidas pelos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹ e DTPA pH 7,3 eram semelhantes tanto em AQ quanto em LR, em duas épocas de amostragem (63 e 118 dias após a incubação com lodo).

Nos tratamentos testemunha os extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich 3 e DTPA pH 7,3 foram equivalentes na remoção do Zn. No tratamento LAd+lodo os maiores teores de Zn foram obtidos quando utilizou-se a solução HCl 0,1 mol L⁻¹. Comportamento idêntico foi observado por Bertoncini (1997). Entretanto, no tratamento LVd+lodo (TABELA 1) a extração foi maior quando utilizou-se a solução Mehlich 3. Rocca & Pomares (1991), também observaram que a adição de bioossólido resultou em aumentos significativos de Zn (nos três anos de avaliação) e Cd (a partir do segundo ano), que foram determinados por todos os métodos de extração utilizados, dentre eles DTPA pH 7,3, HCl 0,1 mol L⁻¹ e água régia.

Os extratores Mehlich 3 e DTPA pH 7,3 removeram maiores teores de Cu, Ni e Zn dos tratamentos em LVd, enquanto que o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ removeu maiores teores de Cr, Cu, Ni, Mn e Zn dos tratamentos em LAd, o que evidencia a importância do tipo de solo na avaliação da eficiência do extrator.

Correlações entre teor do metal removido dos solos pelos extratores e o observado nas diversas partes da planta:

O teor dos metais utilizados no estabelecimento dessas correlações podem ser observados em Anjos e Mattiazzo (2000). Os teores de Cu extraídos pelas soluções Mehlich 3, DTPA e água régia, foram alta e positivamente correlacionados com teores de Cu encontrados na bainha, colmo, folha diagnose (FD), folha ao final do ciclo (FF) e palha (TABELA 2). Idem para teor de Mn na FF e Zn na FF e sabugo. Os extratores Mehlich 3 e água régia correlacionaram-se alta e positivamente com os teores de Mn na FD e palha. Os teores de Zn na bainha, FD e palha foram alta e positivamente correlacionados com os removidos por HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich 3. Os teores de Zn encontrados no colmo foram alta e positivamente correlacionados com Mehlich 3, enquanto que o teor desse elemento presente no grão se correlacionou moderada e positivamente com os removidos pelo HCl 0,1 mol L⁻¹. Rappaport et al. (1988) trabalhando com três solos de classes texturais distintas (areia, franco argiloso e franco siltoso) e aplicando doses crescente de biofósforo (0 até 210 Mg ha⁻¹, base seca) não constataram relação significativa entre os teores de Cu e Zn extraídos com DTPA e as respectivas concentrações daqueles metais nas folhas da base da espiga do milho (FD) nos três solos estudados.

Bidwell & Dowdy (1987) após o término de três aplicações anuais de biofósforo que totalizaram 0, 60, 120 e 180 Mg ha⁻¹, base seca, em um solo franco siltoso, constataram que as concentrações de Zn extraídas do solo pelo DTPA foram altamente correlacionadas com a absorção do elemento pelo milho dentro de quatro dos seis anos de avaliação. Contudo, os autores ressaltam que a confiança do DTPA em prever a absorção de Zn em cultivos subseqüentes é questionável, pois constataram uma diminuição na absorção dos metais em cultivos consecutivos para níveis constantes de extração de Zn. Também Singh & Narwall (1984), trabalhando com solos tratados com biofósforos, destacaram o DTPA como melhor extrator, dentre HNO₃, água régia, HCl, NH₄OAc (pH 4,8) e H₂O, para prever a disponibilidade de Zn para nabo forrageiro sob diversas aplicações de biofósforo e pH de solo.

Ao correlacionar as quantidades absorvidas de Cu, Cr, Mn e Zn pelas plantas de milho com os teores removidos pelos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹ e DTPA, Oliveira (1995) observou que ambos os extratores foram eficientes na avaliação da disponibilidade do Cu em solos AQ e LR e para Zn apenas no LR. Nenhum extrator foi eficiente na previsão de quantidades fitodisponíveis de Cr. Os extratores químicos utilizados não apresentaram correlações significativas com quantidades de Mn absorvidas pelas plantas em nenhum dos solos utilizados.

TABELA 2 - Coeficientes de correlação e respectivas significâncias estatísticas, pelo teste t, entre os teores de Cr, Cu, Mn e Zn removidos por diversos métodos de extração, teor total e os ocorrentes nas diversas partes da planta.

Métodos	bainha	Colmo	FD	FF	grão	palha	sabugo
-----Cr-----							
HCl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	- 0,08
Mehlich	nd	nd	nd	nd	nd	nd	- 0,09
DTPA	nd						
Ag. R.	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02
----- Cu -----							
HCl	0,40**	0,26*	0,44**	0,22	0,13	0,51**	0,39**
Mehlich	0,89**	0,74**	0,74**	0,83**	0,25	0,81**	0,62**
DTPA	0,88**	0,73**	0,72**	0,84**	0,26*	0,80**	0,62**
Ag. R.	0,80**	0,72**	0,73**	0,87**	0,24	0,74**	0,61**
----- Mn -----							
HCl	0,56**	0,56**	0,46**	0,48**	0,17	0,59**	0,26*
Mehlich	0,53**	0,53**	0,70**	0,79**	0,22	0,74**	0,44**
DTPA	0,66**	0,66**	0,46**	0,79**	0,16	0,64**	0,24
Ag. R.	0,59**	0,52**	0,71**	0,68**	0,25	0,70**	0,48**
----- Zn -----							
HCl	0,78**	0,68**	0,74**	0,71**	0,50**	0,82**	0,53**
Mehlich	0,79**	0,80**	0,76**	0,86**	0,38**	0,83**	0,84**
DTPA	0,67**	0,69**	0,64**	0,78**	0,30*	0,68**	0,79**
Ag. R.	0,63**	0,68**	0,60**	0,72**	0,27*	0,66**	0,79**

Ag. R. = Água régia; DTPA = DTPA pH 7,3; HCl = HCl 0,1 mol L⁻¹; Mehlich = Mehlich 3; FD = folha diagnose; FF = folhas ao final do ciclo da cultura. nd = Não determinado, abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

* = Significativo a 5% ($\alpha \leq 0,05$). ** = Significativo a 1% ($\alpha \leq 0,01$).

CONCLUSÕES

Os extratores, solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl, Mehlich 3 e DTPA pH 7,3, não foram eficientes na previsão da disponibilidade de Cd, Cr, Ni e Pb.

Mehlich 3 foi o que apresentou correlação alta e positiva com os metais Cu, Mn e Zn encontrados nas diversas partes da planta de milho, com exceção dos teores encontrados nos grãos. Além disso, esse extrator foi o que apresentou correlação alta e positiva com aqueles metais presentes na folha diagnose (FD). Desta forma, Mehlich 3 pode ser utilizado na previsão da disponibilidade de Cu e Zn para plantas de milho em solos tratados com biossólido (lodo de esgoto).

AGRADECIMENTOS

À FAPESP o auxílio concedido para a realização deste trabalho, e ao técnico de laboratório Carlos Rubini Jr pelo auxílio nas análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANJOS, A.R.M. dos; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em latossolos repetidamente tratados com biossólidos. **Scientia Agricola**, v.57, p.769-776, 2000.
- ANJOS, A.R.M. dos. Lixiviação de espécies químicas em latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho. Piracicaba, 1999. 191p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.737-744, 1999.
- BERTONCINI, E.I. Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. Piracicaba, 1997. 90p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- BIDWELL, A.M.; DOWDY, R.H. Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, v.16, p.438-442, 1987.
- BORKERT, C.M. Manganês. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (Ed.) **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Potafos; CNPq, 1991. p.173-190.
- CAMOBRECO, V.J.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H.; McBRIDE, M.B. Movement of heavy through undisturbed and homogenized soil columns. **Soil Science**, v.161, p.740-750, 1996.
- CHANG, A.C.; HYUN, H.; PAGE, A.L. Cadmium uptake for swiss chard grown on composted sewage sludge treated field plots: plateau or time bomb? **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.11-19, 1997.
- GOMES, F.P. **Curso de estatística experimental**. 12.ed. Piracicaba: Livraria Nobel, 1987. 466p.
- HALL, J. Standardising and the management of biosolids the international experience. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., Curitiba, 1998. **Anais**. Curitiba: SANEPAR; ABEAS, 1998. p.113-122.
- HOAGLIN, D.C.; MOSTELLER, F.; TUKEY, J.W. **Análise exploratória de dados: técnicas robustas**. Lisboa: John Wiley, 1992. 446p.
- 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.
- KIEKENS L.; COTTENIE, A. Principles of investigations on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: LESCHBER, R.; DAVIS, R.D.; L'HERMITÉ, P. **Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils**. Commission of the European Communities, London: Elsevier, 1985. p. 32-41.
- LINDSAY, W.L.; NORWELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, v.42, p.421-428, 1978.
- LUND, L.J.; PAGE, A.L.; NELSON, C.O. Movement of heavy metal below sewage disposal ponds. **Journal of Environmental Quality**, v.5, p.330-334, 1976.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Piracicaba, 1994. 197p. Tese (Livro-Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- MEHLICH, A. Mehlich n° 3 soil test extractant: a modification of Mehlich n° 2. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.15, p.1409-1416, 1984.
- NIEUWENHUIZE, J.; POLEY-VOS, C.H.; AKKER, A.H. van den; DELFT, W. van. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. **Analyst**, v.116, p.347-351, 1991.
- OLIVEIRA, F.C. Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto. Piracicaba, 1995. 90p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.F. **Methods of soil analysis**. 2.ed. Madison: ASA; SSSA, 1982. 1159p.
- PETRUZZELLI, G. Recycling wastes in agriculture: heavy metal bioavailability. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.27, p.493-503, 1989.
- RAPPAPORT, B.D.; MARTENS, D.C.; RENEAU JR., R.B.; SIMPSON, T.W. Metal availability in sludge-amended soils with elevated metals levels. **Journal of Environmental Quality**, v.17, p.42-47, 1988.
- REDDY, K.J.; WANG, L.; GLOSS, S.P. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. **Plant and Soil**, v.171, p.53-58, 1995.
- ROCCA, J.; POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants in a sewage sludge-amended soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, p.2119-2136, 1991.
- SILVA, F.C. da. Uso agrônômico de lodo de esgoto: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana de açúcar. Piracicaba, 1995. 165 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- SINGH, B.R.; NARWAL, R.P. Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil: II. Metal extractability compared with plant metal uptake. **Journal of Environmental Quality**, v.13, p.344-349, 1984.
- SINGH, R.S.; SINGH, R.P.; RAI, R.K. Relationship between soil test methods and uptake of copper and zinc by grasses on polluted soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.1313-1320, 1994.
- SOUZA, G.S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não linear**. Brasília: Embrapa, SPI, SEA, 1998. 489p.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHENEN, H.; VOLKWEISS, S.L. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)

VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: I. Cobre total. **Bragantia**, v.34, p.125-132, 1975.

VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo: I. Zinco total. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 14., Santa Maria, 1974. **Anais**. Santa Maria: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1974. p.291-293.

WELCH, J.E.; LUND, L.J. Soil properties, irrigations water quality, and soil moisture level influences on the movement of nickel in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, v.16, p.403-410, 1987.

Recebido em 06.10.99