

Distribuição espacial de cobre, zinco e níquel em um Latossolo após quinze anos da aplicação de lodo de esgoto

Carlos Antonio Centurion Maciel ⁽¹⁾; Otávio Antonio de Camargo ⁽²⁾; Sidney Rosa Vieira ⁽²⁾; Marcio Koiti Chiba ^(2*)

⁽¹⁾ Faculdade de Agronomia Manoel Carlos Gonçalves (UniPinhal), Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal, Av. Hélio Vergueiro Leite, 1, 13990-000 Espírito Santo do Pinhal (SP), Brasil.

⁽²⁾ Instituto Agrônomo, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solos e Recursos Ambientais, Av. Barão de Itapura, 1481, 13020-902 Campinas (SP), Brasil.

^(*) Autor correspondente: mkchiba@iac.sp.gov.br

Recebido: 26/jun./2012; Aceito: 16/nov./2012

Resumo

A utilização agrícola do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas é uma das alternativas mais viáveis de reciclar este material sem comprometer a qualidade do meio ambiente. Este trabalho foi realizado visando quantificar e mapear os teores de cobre, zinco e níquel em um solo após quinze anos da aplicação de lodo de esgoto (LE). De 1983 a 1987, a área experimental foi utilizada em um ensaio com doses de 0, 20, 40, 60 e 80 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto e de nitrogênio (0, 50, 100 e 150 kg ha⁻¹) em cultivo de milho. Com o término deste experimento, o solo permaneceu sob pousio com gramínea (*Brachiaria decumbens* Stapf) e, em 2002, foram coletadas novas amostras de terra, nas camadas de 0-20 cm e de 20-40 cm de profundidade e da parte aérea das plantas de maneira georreferenciada. As amostragens foram realizadas a cada 3 m sobre três transeções distantes 15 m uma da outra e locadas em ângulo de 45° em relação aos limites da área experimental, totalizando 50 pontos amostrais. Os dados foram analisados inicialmente em função dos momentos estatísticos descritivos e a variabilidade espacial dos atributos do solo e da planta foi determinada por análise geoestatística utilizando semivariogramas que permitiram também a obtenção de mapas interpolados por *krigagem* desses parâmetros. Os atributos do solo pH, MOS e CTC não estão correlacionados com os teores de Cu, Zn e Ni no solo e nas plantas. Tanto o DTPA quanto o Mehlich-3 foram eficientes na predição da disponibilidade de Zn no solo e na planta. Após 15 anos da aplicação de biossólido, os teores de Cu, Zn e Ni na camada de 0-20 cm de profundidade e determinados tanto com DTPA quanto Mehlich-3, estavam com estrutura de dependência espacial classificada como forte e/ou moderada. O grau de dependência espacial dos teores de Cu, Zn e Ni, nas plantas, foi diferente do verificado para esses elementos no solo.

Palavras-chave: *krigagem*, metais pesados, geoestatística, poluição do solo.

Soil spatial distribution of copper, zinc and nickel fifteen years after last application of sewage sludge

Abstract

Application of sewage sludge (SS) in agricultural land may be considered a rationale way to recycle this residue as source of plant nutrients and reduce its environmental impact. This work aimed to describe the spatial distribution of soil content of copper, zinc and nickel in a Typic Clayed Hapludox fifteen years after the last application of sewage sludge on it. From 1983 to 1987 the experimental plot was used in an assay with SS application at rates of 0, 20, 40, 60 and 80 t ha⁻¹ and mineral fertilization with 0, 50, 100, and 150 kg ha⁻¹ of N under maize cropping. After 1987 the area remained intact, covered with signal grass (*Brachiaria decumbens* Stapf) vegetation, up to 2002 when soil and plant sampling were accomplished according to a spatial grid. Soil samples from 0-20 cm and at 20-40 cm depths, and aerial part of the grass were taken for chemical analysis. Soil and plant sampling were performed each 3 m in three parallel transects 15 m apart each other with an inclination of 45° in relation to the original baseline of the experimental area, completing fifty points of sampling. In order to assess the spatial variability of soil attributes and plant, geostatistics tools were used to determine the semivariograms and to draft the maps of isolines, as well as descriptive statistics for calculation of some parameters. Soil pH, soil organic matter and cation exchange capacity were not correlated with Cu, Zn and Ni for soil and plant. Both DTPA and Mehlich-3 were efficient to predict zinc availability. After 15 years of biosolid application Cu, Zn and Ni content at 0-20 cm depth, evaluated by DTPA and Mehlich-3, presented strong to moderate spatial dependency structure. Although, the degree of spatial dependency for Cu, Zn and Ni in plant tissues was different than the observed in the soil.

Key words: *kriging*, heavy metals, geostatistics, soil pollution.

1. INTRODUÇÃO

A disposição de lodo de esgoto (LE) em áreas agrícolas constitui uma alternativa viável ao seu descarte em aterros sanitários tendo em vista que a capacidade destes últimos em receber resíduos é limitada, além de não trazer benefícios na produção de diversas culturas em função do aporte de elementos químicos que são nutrientes de plantas (BETTIOL e CARVALHO, 1982; BERTON et al., 1989; MARTINS et al., 2003). A matéria orgânica adicionada via LE, pela sua capacidade de melhorar algumas características físicas do solo (DE MARIA et al., 2010), aliada à presença de nutrientes como nitrogênio, fósforo, cálcio, enxofre, zinco, cobre e manganês, torna atrativa a disposição deste material nos solos cultivados (GARDINER et al., 1995).

Apesar dos aspectos positivos da aplicação do LE nos solos agrícolas, problemas como a presença de patógenos e de metais pesados requerem o monitoramento constante do solo visando preservar sua qualidade. Alguns estudos têm indicado que os patógenos presentes no lodo de esgoto têm reduzida persistência no meio ambiente (BERTON, 2000) e podem ser eliminados com algumas medidas de pós-processamento do LE ainda nas estações de tratamento de esgoto (ETE).

Os metais pesados podem permanecer no solo por longos períodos, especialmente em solos tropicais ricos em óxidos de ferro e de alumínio. Apesar da maioria dos metais pesados presentes no LE também se constituir de nutriente de planta, as quantidades aportadas são, geralmente, maiores que as necessidades da maioria das espécies cultivadas, o que pode ocasionar problemas ambientais (WALTER et al., 2002; TRANNIN et al., 2008).

Em estudo realizado por dois anos consecutivos, GALDOS et al. (2004) verificaram que aplicações de 10 e de 20 Mg ha⁻¹ LE em um Latossolo Vermelho argiloso resultaram no aumento da concentração de Cu, Zn e Ni em plantas de milho. Contudo, em outros estudos realizados com doses elevadas de LE, atingindo até 300 Mg ha⁻¹, LOGAN et al. (1997) verificaram que a absorção de metais pesados pelas plantas não ocorre de forma linear, provavelmente em virtude das interações entre esses metais e componentes do solo como pH, matéria orgânica e CTC (SHUMAN, 1991; CAMARGO et al., 2001).

BORGES e COUTINHO (2004), estudando o fracionamento de metais em Latossolo Vermelho argiloso tratado com LE, verificaram que as quantidades de Zn, Cu e Ni absorvidas por plantas de milho correlacionaram-se significativamente ($p < 0,05$) com as quantidades extraídas com solução de DTPA pH 7,3 e por Mehlich-3. Nos modelos matemáticos ajustados aos teores extraídos pelas duas soluções houve participação significativa das frações trocável e orgânica e, apesar disso, em termos quantitativos a maior parte desses metais estava associada às formas mais estáveis e ligadas a óxidos de Fe e Al e fração residual.

Em estudo anterior realizado no mesmo experimento que o deste trabalho, tanto o DPTA quanto o Mehlich-3 foram eficazes em predizer a disponibilidade de Cu e Zn do solo para plantas de milho (MARTINS et al., 2003). Segundo esses autores, com o aumento do pH do solo a capacidade dos extratores diminui, evidenciando a relação entre a reação do solo e a eficiência deles em predizer a disponibilidade desses metais.

De acordo com BIDWELL e DOWDY (1987), os maiores teores disponíveis de metais pesados adicionados via LE seriam determinados no período imediatamente subsequente à sua aplicação no solo; com o tempo, ocorreria diminuição da taxa de composição do material orgânico reduzindo a disponibilidade dos metais pesados. Estes ao serem absorvidos pelas plantas e, posteriormente, ciclados no sistema solo-planta seriam devolvidos ao solo. NOGUEIRA et al. (2008) estudaram o efeito cumulativo de nove aplicações de doses de LE na disponibilidade de metais pesados em um Latossolo argiloso cultivado com milho e apenas verificaram aumentos significativos relacionados com os teores foliares de Zn.

Em uma área em que toda biomassa produzida não é removida, espera-se que eventuais manchas de solo com maior concentração de alguns elementos químicos tendem a desaparecer com o tempo, não sendo possível encontrar uma função de dependência espacial que possa ser utilizada para seu mapeamento. São escassas as informações de longo prazo acerca do impacto do uso de LE em solos tropicais, onde óxidos de ferro e matéria orgânica desempenham importante papel na dinâmica dos metais pesados no solo (SILVEIRA et al., 2003), assim como sobre sua variabilidade espacial e disponibilidade para as plantas. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo estudar a variabilidade espacial dos teores de Cu, Zn e Ni disponíveis, em solo argiloso que recebeu LE por quatro anos consecutivos e ficou sob pousio por quinze anos após cessar a aplicação do resíduo, utilizando dois extratores químicos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Em vista da dificuldade em instalar e acompanhar um experimento de longa duração para o estudo do efeito residual e da biodisponibilidade de metais provenientes da aplicação de lodo de esgoto (LE), utilizou-se uma área previamente tratada com LE entre os anos de 1983 a 1987, sob Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa, a qual por estar em uma estação experimental tinha-se certeza de que nunca teria havido alteração antrópica. Sua camada de 0–20 cm de profundidade tinha as seguintes características químicas: pH (CaCl₂)=3,9; MO=48 g kg⁻¹; P=5 mg dm⁻³; K, Ca, Mg, H+Al e CTC=1,6; 3; 1; 97 e 103 mmol_c dm⁻³ respectivamente. A análise granulométrica do solo indicou que havia: 75 g kg⁻¹ de areia grossa;

200 g kg⁻¹ de areia fina; 145 g kg⁻¹ de silte e 580 g kg⁻¹ de argila, conforme método descrito por CAMARGO et al. (1986). Nesta área havia sido instalado um experimento com 11 tratamentos (1- Controle; 2- LE, aplicação única de 20 Mg ha⁻¹ em 1983; 3- LE, 40 Mg ha⁻¹ em duas aplicações fracionadas de 20 Mg ha⁻¹ em 1983 e em 1984; 4- LE, aplicação única de 40 Mg ha⁻¹ em 1983; 5- LE, 60 Mg ha⁻¹ em três aplicações fracionadas de 20 Mg ha⁻¹ em 1983, 1984 e 1985; 6- LE, aplicação única de 60 Mg ha⁻¹ em 1983; 7- LE, 80 Mg ha⁻¹ em quatro aplicações fracionadas de 20 Mg ha⁻¹ em 1983, 1984, 1985 e 1986; 8- LE, aplicação única de 80 Mg ha⁻¹ em 1983; 9- Uréia, 50 kg ha⁻¹ ano⁻¹; 10- Uréia, 100 kg ha⁻¹ ano⁻¹; 11- Uréia, 150 kg ha⁻¹ ano⁻¹ e quatro repetições em blocos casualizados, cultivando milho em parcelas com 6x7 m (JORGE et al., 1991; MARTINS et al., 2003).

O LE aplicado era proveniente da ETE-SABESP de Vila Leopoldina, São Paulo, consistindo de um lodo digerido anaerobicamente, não tratado com CaO nem com cloreto férrico e cujas características químicas são apresentadas na tabela 1.

Em outubro de 1983, o LE foi aplicado manualmente no solo e incorporado em uma camada de 15 cm de profundidade e reaplicado, conforme o tratamento em 1984, 1985 e 1986. Durante este período, a área experimental foi cultivada com milho, recebendo anualmente 100 kg ha⁻¹ de superfosfato simples e 60 kg ha⁻¹ de cloreto de potássio. Em 1987, após o quarto plantio sucessivo de milho (MARTINS et al., 2003) o experimento foi encerrado, ficando a área experimental ocupada por capim braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf) de 1987 a 1999, e durante este período o capim era apenas roçado e deixado sobre o solo.

Em 1999, retornou-se a esta área e foram locados três transetos distanciados de 15 m entre si e locados em ângulo de 45° à linha de base que formava o retângulo que delimitava o ensaio instalado em 1983 (Figura 1). Sobre esses transetos foram coletadas 50 amostras de solo a cada 3 m, nas camadas de 0–20 e de 20–40 cm de profundidade com trado holandês. Essas amostras foram homogeneizadas, peneiradas em peneira de malha de 2 mm de abertura, secas e analisadas segundo RAIJ et al. (1987). Alternativamente ao método padrão que usou solução complexante de DTPA pH 7,3 (LINDSAY e NORVELL, 1978), os teores de Cu, Zn e Ni também foram quantificados em extração com solução Mehlich-3 (MEHLICH, 1984).

Amostras de folhas de capim braquiária também foram coletadas nos mesmos pontos de amostragem de solo, cortando a parte aérea das plantas na altura do solo. O material vegetal foi lavado, seco em estufa por 72 horas a 65–70 °C, moído em moinho de aço inoxidável e analisado para os teores de Cu, Zn e Ni após digestão nítrico-perclórica por espectrofotometria de absorção atômica, conforme MALAVOLTA et al. (1997).

Tabela 1. Características químicas⁽¹⁾ do lodo de esgoto utilizado entre 1983 a 1986 em Latossolo argiloso

Atributo ⁽²⁾	1983	1984	1985	1986
C (g kg ⁻¹)	217	265	261	286
N (g kg ⁻¹)	14	16	16	9
Ca (g kg ⁻¹)	24	15	20	21
P (g kg ⁻¹)	8	2	2	2
Cu (mg kg ⁻¹)	791	975	1.148	989
Zn (mg kg ⁻¹)	1.888	2.904	3.326	4.035
Ni (mg kg ⁻¹)	342	410	459	1.240
Umidade (g kg ⁻¹)	605	570	610	600

(¹) Em base no material seco; (²) Dados compilados de JORGE et al., (1991); MARTINS et al., (2003).

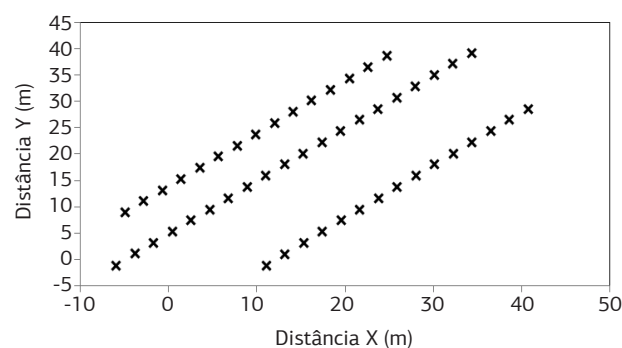


Figura 1. Distribuição espacial dos pontos amostrais e das transeções em uma área que recebeu lodo de esgoto entre 1983 e 1986 e foi amostrada para os teores disponíveis de Cu, Zn e Ni em 1999, nas camadas de 0–20 e 20–40 cm de profundidade.

Os dados de solo e planta foram analisados inicialmente para as características estatísticas descritivas e ajuste dos dados à distribuição do tipo normal e, posteriormente, utilizada em cálculos geoestatísticos para verificação da existência de dependência espacial e estimativa do semivariograma, conforme método descrito por VIEIRA (2000). A dependência espacial foi avaliada conforme critério estabelecido por CAMBARDELLA et al. (1994) que define dependência espacial forte para semivariogramas com efeito pepita menor ou igual a 25% do patamar, moderada entre 25 e 75% e fraca quando for maior que 75%. Para os dados com estrutura de dependência espacial definida pelo semivariograma, foi realizada interpolação por *krigagem* com a finalidade de estimar valores para a variável em questão, em locais não amostrados a partir dos valores dos pontos vizinhos com mínimo de erro.

3. RESULTADOS

As quantidades de Cu, Zn e Ni aportadas no solo em 1983; 1984; 1985 e 1986, de acordo com os tratamentos e as variações sazonais na concentração desses elementos no lodo de esgoto, são apresentadas na tabela 2.

Quinze anos após cessar a aplicação de lodo de esgoto no solo, a variação nos teores disponíveis de Cu, Zn e Ni foi elevada, com valores de CV acima de 30% para todos os elementos e as profundidades analisadas, considerando os diferentes extratores utilizados: DTPA pH 7,3 (Tabela 3); solução de Mehlich-3 (Tabela 4). Entre os extratores, a maior variação foi verificada usando o Mehlich-3 (Tabela 4), com valores de CV de até 266,6% como verificado para o Zn na camada de 20–40 cm de profundidade. Apenas para o cobre, na

camada de 0–20 cm e extraído com Mehlich-3, foi verificada uma distribuição de dados do tipo normal, pelo teste de Kolmogorov-Smirnov a 5% de probabilidade (Tabela 4). Tanto o DTPA quanto a solução Mehlich-3 têm sido descritos como eficientes na predição da biodisponibilidade de Cu e Zn para as plantas (OLIVEIRA e MATTIAZZO, 2001; ANJOS e MATTIAZZO, 2000; PIRES e MATTIAZZO, 2003). O mesmo, entretanto, não pode ser verificado para o níquel (ANJOS e MATTIAZZO, 2000; 2001; OLIVEIRA e MATTIAZZO, 2001).

Tabela 2. Doses de lodo de esgoto aplicadas por tratamento, em diferentes anos, e teores de cobre, zinco e níquel aportados no solo na área experimental

Tratamento	1983	1984	1985	1986	Acumulado
T1			Controle		
T2	20 Mg ha ⁻¹				Cu=15,82 kg ha ⁻¹ Zn=37,76 kg ha ⁻¹ Ni=6,84 kg ha ⁻¹
T3	20 Mg ha ⁻¹	20 Mg ha ⁻¹			Cu=35,32 kg ha ⁻¹ Zn=95,86 kg ha ⁻¹ Ni=15,04 kg ha ⁻¹
T4	40 Mg ha ⁻¹				Cu=31,64 kg ha ⁻¹ Zn=75,52 kg ha ⁻¹ Ni=13,68 kg ha ⁻¹
T5	20 Mg ha ⁻¹	20 Mg ha ⁻¹	20 Mg ha ⁻¹		Cu=58,28 kg ha ⁻¹ Zn=162,38 kg ha ⁻¹ Ni=22,88 kg ha ⁻¹
T6	60 Mg ha ⁻¹				Cu=47,46 kg ha ⁻¹ Zn=113,28 kg ha ⁻¹ Ni=20,52 kg ha ⁻¹
T7	20 Mg ha ⁻¹	20 Mg ha ⁻¹	20 Mg ha ⁻¹	20 Mg ha ⁻¹	Cu=78,08 kg ha ⁻¹ Zn=193,98 kg ha ⁻¹ Ni=47,68 kg ha ⁻¹
T8	80 Mg ha ⁻¹				Cu=63,28 kg ha ⁻¹ Zn=151,04 kg ha ⁻¹ Ni=27,36 kg ha ⁻¹

Obs.: Os tratamentos T9-T11, consistiram da aplicação de ureia como fonte de N, sem aplicação de resíduo e não estão sendo mostradas aqui.

Tabela 3. Análise estatística descritiva para os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA pH 7,3, em duas profundidades, em solo que recebeu lodo de esgoto

Variável (mg kg ⁻¹)	Média	Mediana	DP	CV (%)	Min.	Máx.	C _{sk}	C _k	K-S	
0–20 cm	Cu	2,00	1,80	1,25	59,81	0,40	5,60	1,07	0,60	<0,010
	Zn	2,99	1,70	2,91	97,32	0,40	12,20	1,77	2,88	<0,010
	Ni	0,51	0,50	0,41	80,39	0,10	1,80	1,41	2,02	<0,010
20–40 cm	Cu	1,35	1,15	0,75	55,56	0,50	3,60	1,27	1,28	<0,010
	Zn	2,42	1,45	2,28	94,21	0,30	10,60	1,61	2,95	<0,010
	Ni	0,75	0,70	0,53	70,67	0,10	2,50	1,06	1,96	<0,010

DP: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação; Mín.: valor mínimo; Máx.: valor máximo; C_{sk}: coeficiente de assimetria; C_k: coeficiente de curtose; K-S: teste de Kolmogorov-Sminov.

Tabela 4. Análise estatística descritiva para os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com solução Mehlich-3 nas camadas de 0-20 e 20-40 cm de profundidade em solo que recebeu lodo de esgoto

Variável (mg kg ⁻¹)	Média	Mediana	DP	CV (%)	Min.	Máx.	C _{sk}	C _k	K-S	
0–20 cm	Cu	3,27	3,05	2,16	66,05	0,10	9,90	0,63	0,41	>0,150
	Zn	2,60	1,55	3,15	121,15	0,10	14,00	2,15	4,44	<0,010
	Ni	1,27	0,15	1,81	142,52	0,10	8,50	1,84	3,87	<0,010
20–40 cm	Cu	1,66	1,40	1,75	105,42	0,10	6,90	1,20	1,12	<0,010
	Zn	1,18	1,75	3,17	266,64	0,10	14,20	1,92	4,00	<0,010
	Ni	1,76	1,20	1,79	101,70	0,10	6,70	1,04	0,30	<0,010

DP: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação; Mín.: valor mínimo; Máx.: valor máximo; C_{sk}: coeficiente de assimetria; C_k: coeficiente de curtose; K-S: teste de Kolmogorov-Sminov.

Após a interrupção da aplicação de LE, toda a biomassa produzida foi apenas manejada por meio de cortes periódicos, sendo deixada sobre o solo e não havendo cultivo, não são esperadas alterações significativas no pH, MOS e CTC em profundidade, visto que tais atributos estão sendo descritos para a camada superficial de 0–20 cm (Tabela 5). Apenas no conteúdo de matéria orgânica do solo (MOS) houve distribuição de frequência do tipo normal (Tabela 5). Para os valores de pH, MOS e CTC, a dispersão dos dados, medida pelo coeficiente de variação, esteve abaixo de 30%, caracterizando baixa variabilidade. Comparando os valores desses atributos com os verificados antes do início do ensaio, verifica-se que o pH médio da área estudada passou de 3,9 para cerca de 4,2, e os teores de matéria orgânica do solo e de CTC foram reduzidos de 48 g kg⁻¹ para cerca de 28 g kg⁻¹ e de 103 para 98 mmol_c dm⁻³ respectivamente.

Os teores foliares de Cu, Zn e Ni acompanharam a variabilidade verificada para a disponibilidade desses elementos no solo (Tabela 6), com coeficientes de variação de valores entre 45 e 80%. Considerando a capacidade dos extratores em prever as quantidades de Cu, Zn e Ni absorvidas pelas plantas, verifica-se que para o zinco houve correlação significativa e positiva tanto usando o DTPA pH 7,3 ($r=0,70$; $Pr<0,05$) quanto o Mehlich-3 ($r=0,63$; $Pr<0,05$) (Figura 2a).

Também foi observada correlação significativa e negativa entre o teor de Cu na planta e o conteúdo de matéria orgânica do solo ($r=-0,312$; $Pr=0,027$) (Figura 3d). Adicionalmente, parece existir uma relação positiva entre pH e teor foliar de Ni (Figura 3h), muito embora essa relação não fosse esperada e esteja limitada em função da pequena variação no valor de pH observado nesse solo (4–4,8). Alterando o pH de diferentes tipos de solo para valores entre 3 e 7,5, MELLIS et al. (2004) relataram um aumento na adsorção de Ni no solo com o aumento do pH, o que leva a uma redução na disponibilidade deste elemento. Entretanto, os mesmos autores

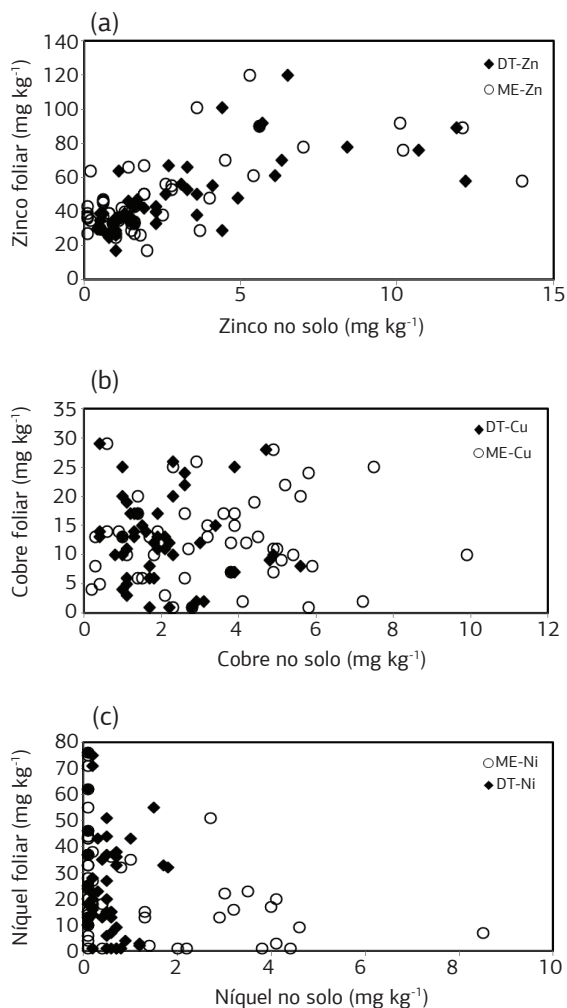


Figura 2. Correlação entre os teores foliares de zinco, cobre e níquel em Braquiária e os respectivos teores no solo, na camada de 0–20 cm de profundidade, determinados pelos extratores DTPA pH 7,3 (DT-Cu, DT-Zn, DT-Ni) e Mehlich-3 (ME-Cu, ME-Zn, ME-Ni).

Tabela 5. Análise estatística descritiva para os teores de matéria orgânica do solo (MOS), pH e capacidade de troca catiônica (CTC) na camada de 0–20 cm de profundidade em solo que recebeu lodo de esgoto

Variável	Média	DP	CV	Min.	Máx.	C _{sk}	C _k	K-S
			(%)					Pr>0,05
MOS (g kg ⁻¹)	27,67	4,60	16,63	17,00	41,00	0,40	0,52	0,039
pH (CaCl ₂)	4,17	0,18	4,48	3,90	4,80	1,13	1,53	<0,010
CTC (mmol _c dm ⁻³)	97,72	14,65	14,99	68,80	137,20	0,89	0,52	<0,010

DP: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação; Mín.: valor mínimo; Máx.: valor máximo; C_{sk}: coeficiente de assimetria; C_k: coeficiente de curtose; K-S: teste de Kolmogorov-Sminov.

Tabela 6. Análise estatística descritiva para os teores de Zn, Cu e Ni nas folhas de braquiária cultivada em solo que recebeu lodo de esgoto

Variável (mg kg ⁻¹)	Média	Mediana	DP	CV	Min.	Máx.	C _{sk}	C _k	K-S
				(%)					Pr>0,05
Cu	12,56	12,00	7,28	57,96	1,00	29,00	0,43	-0,32	>0,150
Zn	48,46	41,50	22,03	45,46	17,00	120,00	1,32	1,51	<0,010
Ni	25,00	20,00	20,06	80,24	1,00	76,00	0,90	0,29	0,079

DP: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação; Mín.: valor mínimo; Máx.: valor máximo; C_{sk}: coeficiente de assimetria; C_k: coeficiente de curtose; K-S: teste de Kolmogorov-Sminov.

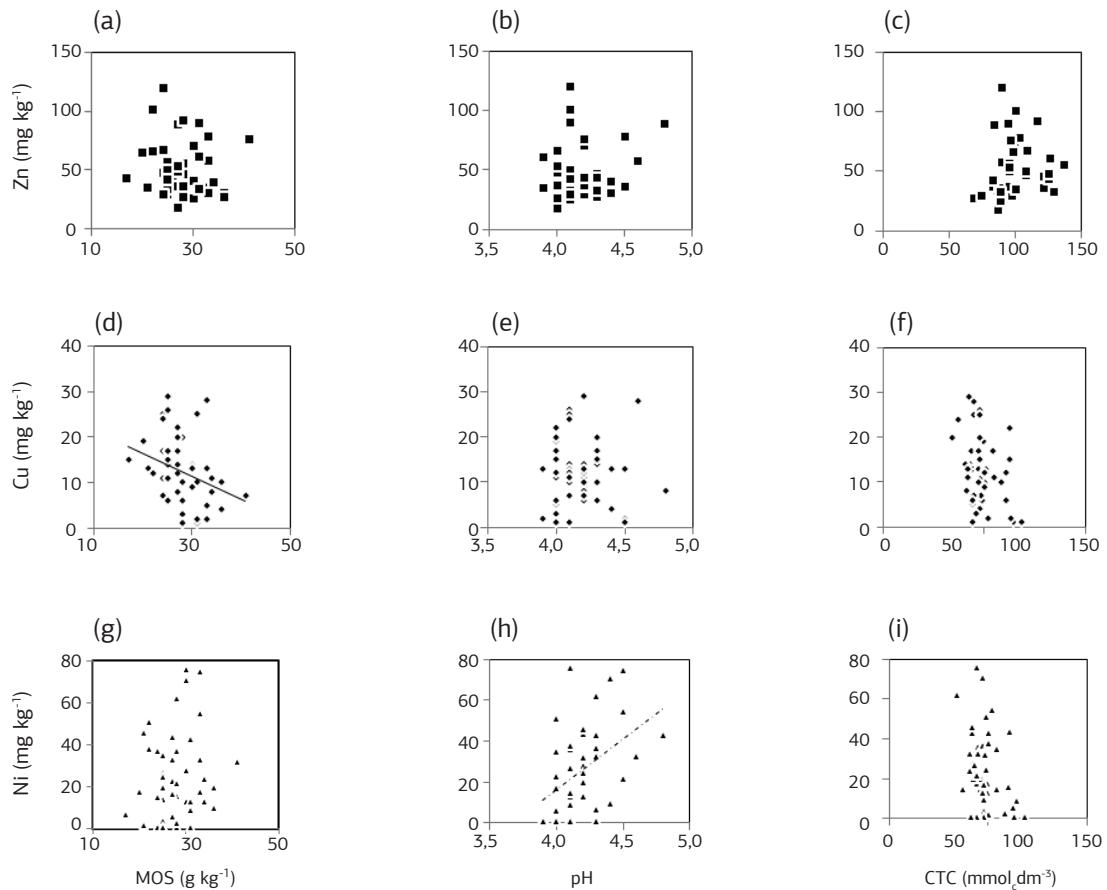


Figura 3. Correlação entre matéria orgânica do solo (MOS), pH, capacidade de troca catiônica (CTC) da camada de 0–20 cm de profundidade e teores foliares de Cu, Zn e Ni em solo tratado com lodo de esgoto.

Tabela 7. Parâmetros de ajuste do semivariograma para os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA pH 7,3, em duas profundidades de um solo que recebeu lodo de esgoto

Variável	C_0	C_1	GDE	a	Modelo	
	$(\text{mg kg}^{-1})^2$		%	m		
0–20 cm	Cu	0,17	0,62	21,50	14,00	Esférico
	Zn	0,20	0,80	20,00	9,00	Gaussiano
	Ni	0,63	0,35	64,29	8,00	Esférico
20–40 cm	Cu	0,28	0,71	28,28	17,00	Esférico
	Zn	Efeito pepita puro				
	Ni	0,56	0,50	52,83	15,70	Esférico

C_0 : efeito pepita; C_1 : patamar; GDE: grau de dependência espacial $(C_0 / (C_0 + C_1) \times 100)$; a: alcance do modelo.

Tabela 8. Parâmetros de ajuste do semivariograma para os teores de Zn, Cu e Ni extraídos com solução de Mehlich-3 em duas profundidades de um solo que recebeu lodo de esgoto

Variável	C_0	C_1	GDE	a	Modelo	
	$(\text{mg kg}^{-1})^2$		%	m		
0–20 cm	Cu	0,12	0,95	11,21	25,00	Esférico
	Zn	0,22	0,82	21,15	9,00	Esférico
	Ni	0,37	0,65	36,37	19,00	Esférico
20–40 cm	Cu	0,66	0,44	60,00	23,00	Gaussiano
	Zn	0,04	0,98	3,92	11,00	Esférico
	Ni	0,25	0,84	22,93	13,00	Esférico

C_0 : efeito pepita; C_1 : patamar; GDE: grau de dependência espacial $(C_0 / (C_0 + C_1) \times 100)$; a: alcance do modelo.

também relataram que um aumento de pH de 4,1 para 4,6 resultou em um incremento na adsorção de Ni, variável entre os solos, de apenas 1 a 12%.

Em relação à variabilidade espacial dos metais pesados após quinze anos da última aplicação de LE, apenas para o teor de zinco determinado pelo DTPA pH 7,3, e na camada de 20–40 cm de profundidade, não foi possível estabelecer um modelo de dependência espacial definido pelo semivariograma. Para todos os demais elementos e

profundidades analisadas, os modelos esférico e gaussiano puderam descrever a dependência espacial observada para esses elementos no solo (Tabelas 7 e 8).

Em relação ao conteúdo foliar de Cu, Zn e Ni, no capim braquiária, foi possível estimar um modelo espacial para zinco e níquel, muito embora o grau de dependência espacial calculado tenha sido moderado (Ni) e baixo (Zn), e com valores de alcance da dependência espacial ao redor de 20 m (Tabela 9).

Utilizando os modelos espaciais estimados para os teores dos elementos no solo, avaliados pelos dois extratores (Figura 4), e na planta (Figura 5), foram interpolados mapas por *krigagem* ordinária. Tendo em vista que os teores de Cu e Zn no solo tiveram dependência espacial

classificada como forte, com GDE até 25% apenas na camada de 0–20 cm de profundidade, esta camada foi usada para a interpolação dos mapas (Figura 4). As variações nos teores de Cu (0–7 mg/dm³) e de Zn (0–12 mg/dm³) no solo detectadas tanto pelo DTPA (Figura 4a,b) quanto pelo Mehlich-3 (Figura 4d,e), tiveram certa correspondência com os teores foliares desses mesmos elementos (Figura 5). Principalmente para o Zn, este resultado chama a atenção devido à correlação entre os teores foliares e os disponíveis no solo (Figura 2a).

Para o Ni, variações de quase dez vezes os teores encontrados entre os dois extratores não permitem uma generalização acerca da correspondência de manchas de solo e teores foliares, mas segundo o mapa interpolado (Figura 5) é nítida a presença de manchas com teores diferenciais do elemento na área estudada.

Tabela 9. Parâmetros de ajuste do semivariograma para as concentrações de Zn, Cu e Ni nas folhas de braquiária cultivada em solo que recebeu lodo de esgoto

Variável (mg kg ⁻¹) ²	C ₀	C ₁	GDE %	a m	Modelo
Cu			Efeito pepita puro		
Zn	0,74	0,20	78,72	19,00	Gaussiano
Ni	0,62	0,44	58,49	21,00	Gaussiano

C₀: efeito pepita; C₁: patamar; GDE: grau de dependência espacial ($C_0 / (C_0 + C_1) \times 100$); a: alcance do modelo.

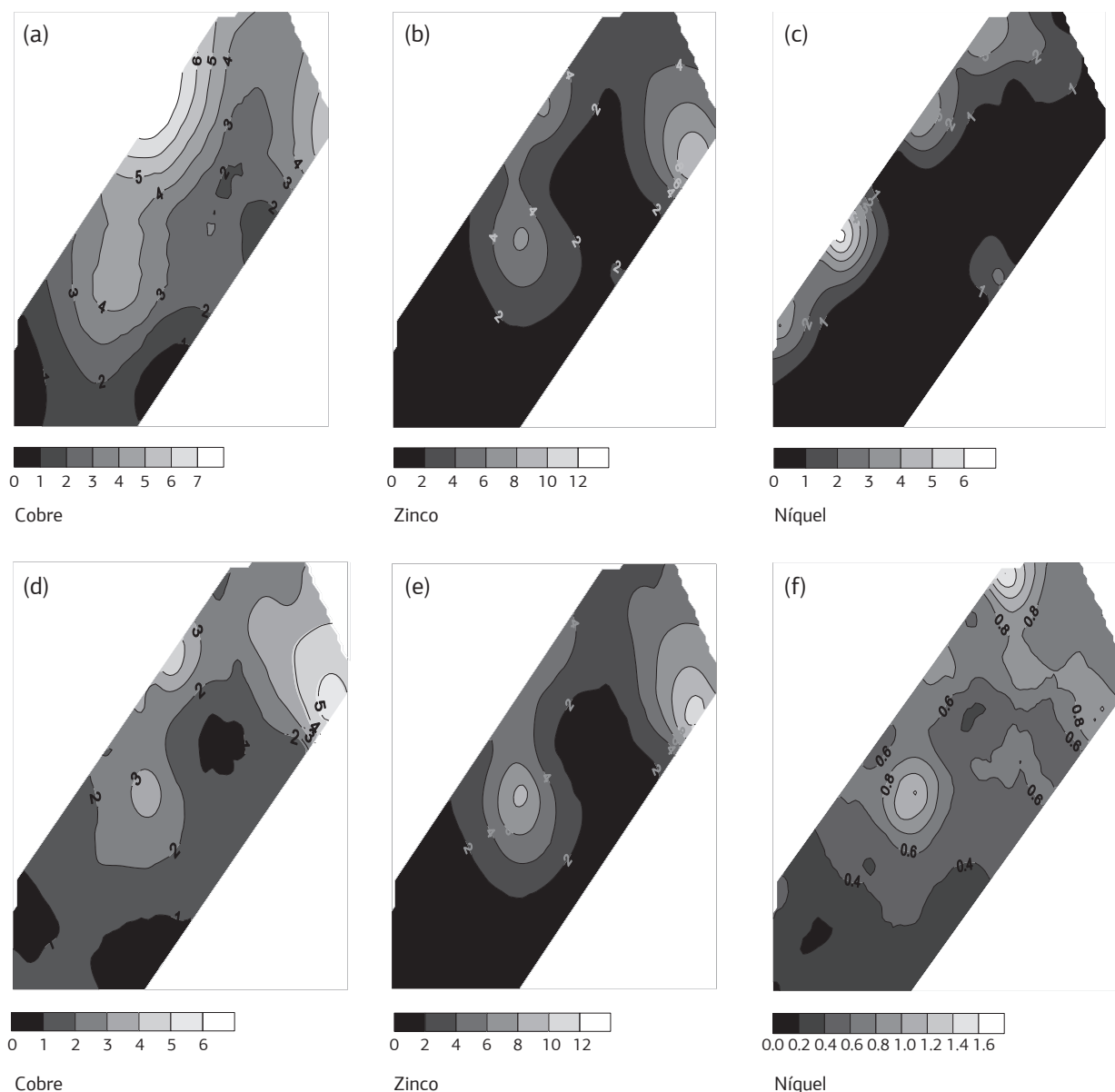


Figura 4. Distribuição espacial de Cu (a,d), Zn (b,e) e Ni (c,f) na camada de 0-20 cm de solo tratado com lodo de esgoto e avaliados pelos extratores DTPA pH 7,3 (a-c) e Mehlich-3 (d-f).

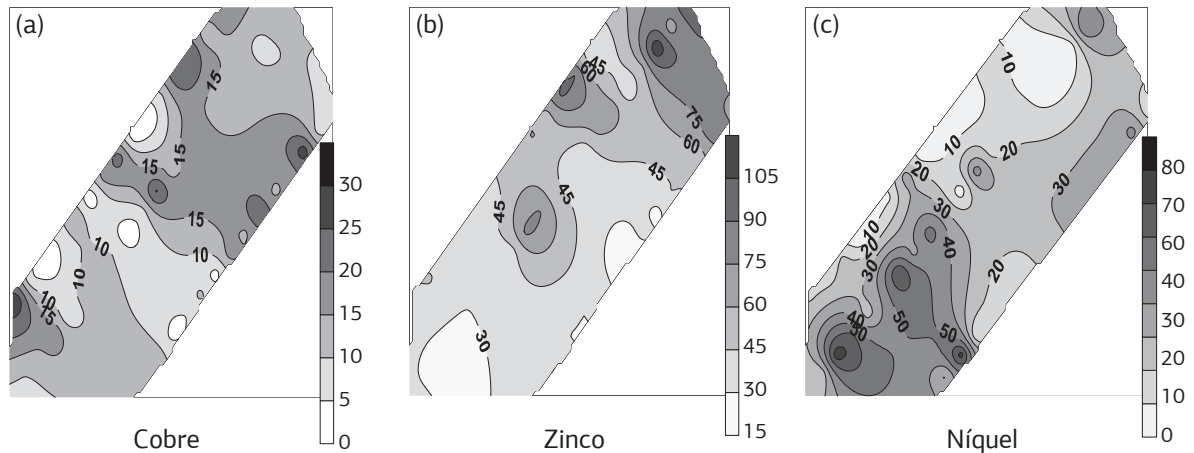


Figura 5. Mapas dos teores foliares de Cu (a), Zn (b) e Ni (c) em braquiária cultivada em solo tratado com lodo de esgoto. Valores calculados por *krigagem* ordinária. Notar as diferenças nas escalas.

4. DISCUSSÃO

Os diferentes tratamentos resultaram em um gradiente de Cu, Zn e Ni aportados no solo que variam de 16–78 kg ha⁻¹ de Cu, 38–194 kg ha⁻¹ de Zn e 7–48 kg ha⁻¹ de Ni (Tabela 2). O aporte das quantidades desses metais, bastante acima das necessidades da espécie vegetal estudada no que concerne à sua utilização como nutriente de plantas, justifica o interesse em se conhecer sua variabilidade espacial no sistema solo-planta, tendo em vista que esses elementos podem permanecer no solo por longo tempo (McGRATH, 1984). Este estudo também se justifica ao se levar em consideração que metais adicionados por aplicação de LE, tendem a permanecer na zona de incorporação do resíduo no solo (0–20 cm) como resultado da sua interação com óxidos, minerais de argila e matéria orgânica (ALLOWAY e JACKSON, 1991).

Os altos valores dos coeficientes de variação para os teores de Cu, Zn e Ni no solo estão de acordo com as diferentes quantidades aportadas desses elementos. Adicionalmente, seria pertinente destacar que o longo período em que a área permaneceu sob pousio resultou em pH baixo, fato que pode ter favorecido a disponibilidade desses metais tendo em vista uma ciclagem mais rápida entre o solo e a planta. Esse fato também poderia explicar, em parte, o aumento da heterogeneidade em função da deposição diferencial de biomassa na área.

Os teores foliares desses elementos tiveram grande variação que pode ser reflexo tanto das correspondentes manchas no solo em função dos tratamentos com biossólido quanto devido a características da própria planta. Elevados coeficientes de variação para os teores de Cu e Zn em plantas de braquiária podem ser uma característica intrínseca desta cultura, tendo em vista que SILVEIRA et al. (2005) observaram coeficientes de variação de 106% a 51%,

respectivamente, para Cu e Zn, cultivando as plantas em solução nutritiva. As plantas, todavia, seriam indicadoras adequadas da biodisponibilidade desses elementos no sistema (CHEN et al., 2010) e nos mapas obtidos (Figura 5). Verifica-se que, mesmo 15 anos após a última aplicação de LE, os teores foliares desses elementos possuem dependência espacial definida e passível de ser descrita por um modelo semivariográfico e mapeada por *krigagem*.

Tendo em vista que os teores de Zn extraídos do solo, tanto pelo DTPA quanto pelo Mehlich-3 correlacionaram-se significativamente com os teores na planta, que a única fonte de Zn utilizada foi o LE e considerando que a biomassa produzida não foi retirada da área, seria razoável analisar se as alterações ocasionadas pelo aporte desses metais ainda estariam sendo detectadas no momento da amostragem de solo e planta. Neste contexto, infere-se que o uso da análise geoestatística e o mapeamento dos teores de Zn podem ser considerados ferramentas úteis para avaliar o impacto da aplicação do LE em longo prazo.

Pela análise dos parâmetros de ajuste dos semivariogramas, observa-se que o grau de dependência espacial dos teores de Cu, Zn e Ni nas plantas foi diferente do verificado para o solo. De acordo com CHEN et al. (2010), apesar de os teores presentes nos tecidos vegetais terem, geralmente, correlação significativa com os teores disponíveis no solo por diversos extratores, esses elementos têm comportamentos distintos no solo devido a uma série de processos físico-químicos que controlam sua disponibilidade aos vegetais, tal como as formas químicas nas quais estão contidos. Desta forma, estudos relacionados com a distribuição espacial desses elementos no sistema solo-planta deveriam investigar além dos teores tidos como disponíveis e avaliados por extratores químicos, suas diferentes formas e associações no solo para entender sua correlação com a distribuição espacial dos teores nas plantas. Este fato pode

ser nitidamente identificado quando são comparados os valores de alcance dos semivariogramas calculados para os diferentes elementos determinados por diferentes extratores. Destaca-se que teores de Zn extraídos por DTPA tenham tido correlação com teores foliares mesmo muitos anos após a suspensão da aplicação de LE. Em razão da natureza deste extrator (SOMMERS et al., 1991; HOODA e ALLOWAY, 1994), estes resultados indicam a existência de teores de Zn associados a frações trocáveis (HAN et al., 2000) e que ainda exibem característica espacial passível de ser modelada e mapeada, contrariando a expectativa inicial de que não seria mais possível estabelecer um modelo de dependência espacial para estes dados.

5. CONCLUSÃO

Os atributos do solo pH, MOS e CTC não estão correlacionados com os teores de Cu, Zn e Ni nas plantas. Tanto o DTPA quanto o Mehlich-3 são eficientes na predição da disponibilidade de Zn no solo e na planta.

Após 15 anos da aplicação de biossólido, os teores de Cu, Zn e Ni na camada de 0-20 cm de profundidade do solo e determinados tanto com DTPA quanto Mehlich-3 têm estrutura de dependência espacial classificada como forte e/ou moderada. O grau de dependência espacial dos teores de Cu, Zn e Ni, nas plantas, é diferente do verificado para esses elementos no solo.

REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J.; JACKSON, A.P. The behaviour of heavy metals in Sewage sludge amended soils. *Science of Total Environment*, v.100, p.151-176, 1991.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. *Scientia Agricola*, v.57, p.769-776, 2000.
- ANJOS, A.R.M.; 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. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p.259-268.
- BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.13, p.187-192, 1989.
- BETTIOL, W.; CARVALHO, P.C.T. Lodo de esgoto como fertilizante para a cultura do milho (*Zea mays* L.) Híbrido Hmd-7974. *Fertilizantes*, v.4, p.9-11, 1982.
- 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.
- BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II. Disponibilidade. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.28, p.557-568, 2004.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.). *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p.89-124.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- CAMBARDELLA, C.A.; MOORMAN, T.B.; NOVAK, J.M.; PARKIN, T.B.; KARLEN, D.K.; TURCO, R.F.; KONOPKA, A.E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.58, p.1501-1511, 1994.
- CHEN, C.Y.; ZHANG, P.Y.; ZENG, G.M.; DENG, J.H.; ZHOU, Y.; LU, H.F. Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid. *Chemical Engineering Journal*, v.158, p.616-622, 2010.
- DE MARIA, I.C.; CHIBA, M.K.; COSTA, A.; BERTON, R.S. Sewages sludge application to agricultural and as soil physical conditioner. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.34, p.967-974, 2010.
- GALDOS, M.V.; DE MARIA, I.C.; CAMARGO, O.A. Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.28, p.569-577, 2004.
- GARDINER, D.T.; MILLER, R.W.; BADAMCHIAN, B.; AZZARI, A.S.; SISSON, D.R. Effects of repeated sewage sludge applications on plant accumulation of heavy metals. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.55, p.1-6, 1995.
- HAN, F.X.; KINGERY, W.L.; SELIM, H.M.; GERARD, P.D. Accumulation of Heavy Metals in A Long-Term Poultry Waste-Amended Soil. *Soil Science*, v.165, p.260-268, 2000.
- HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. The plant availability and DTPA extractability of trace metals in sludge-amended soils. *Science of Total Environment*, v.149, p.39-51, 1994.
- JORGE, J.A.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Condições físicas de um Latossolo Vermelho-Escuro quatro anos após aplicação de lodo de esgoto e calcário. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.15, p.237-240, 1991.
- LINDSAY W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, v.42, p.421-428, 1978.
- LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. *Journal of Environmental Quality*, v.26, p.543-550, 1997.

- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas: Princípios e aplicações. 2.ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319p.
- MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A. Copper, nickel and zinc phytoavailability in an Oxisol amended with sewage sludge and liming. *Scientia Agricola*, v.60, p.747-754, 2003.
- MCGRATH, S.P. Metal concentration in sludges and soil from a long term field trial. *Journal of Agricultural Science*, v.103, p.25-35, 1984.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.15, p.1409-1416. 1984.
- MELLIS, E.V.; CRUZ, M.C.P.; CASAGRANDE, J.C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter and iron oxides. *Scientia Agricola*, v.61, p.190-195, 2004.
- NOGUEIRA, T.A.; OLIVEIRA, L.R.; MELO, W.J.; FONSECA, I.M.; MELO, G.M.P.; MELO, V.P. MARQUES, M.O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.32, p.2195-2207, 2008.
- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. *Scientia Agricola*, v.58, p.581-593, 2001.
- PIRES, A.M.; MATTIAZZO, M.E. Biosolids conditioning and availability of Cu and Zn for rice. *Scientia Agricola*, v.60, p.161-166, 2003.
- RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.
- SHUMAN, L.M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). *Micronutrients in Agriculture*. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p.113-144.
- SILVEIRA, C.P.; NACHTIGALL, G.R.; MONTEIRO, F.A. Testing and validation of methods for diagnosis and recommendation integrated for signal grass. *Scientia Agricola*, v.62, p.520-527, 2005.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; GUILHERME, L.R.G. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, v.60, p.793-806, 2003.
- SOMMERS, L.E.; PAGE, A.L.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. Impact of sewage sludge on soils and barley: a regional study. Optimum use of sewage sludge on agricultural land. Fort Collins: Agricultural Experimental Station at Colorado State University, 1991. (Western Regional Research Publication W-124)
- TRANNIN, I.C.B.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Atributos químicos e físicos de um solo tratado com biossólido industrial e cultivado com milho. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, p.223-230, 2008.
- VIEIRA, S.R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; SCHERER, C.E.G.R. (Ed.). *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.1-54.
- WALTER, I.; MARTINEZ, F.; ALONSO, L.; GRACIA, J.; CUEVAS, G. Extractable soil heavy metals following the cessation of biosolids application to agricultural soil. *Environmental Pollution*, v.117, p.315-321, 2002.