

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO  
GRANDE DO SUL**

**Cláudia das Neves Costa  
(Tese)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO  
GRANDE DO SUL**

CLÁUDIA DAS NEVES COSTA  
Mestre em Ciência (UFPel)

Tese apresentada como  
um dos requisitos à obtenção do  
Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil  
Agosto de 2005

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela formação científica e oportunidade para realização deste curso.

Ao “professor” Egon Meurer, pela orientação e confiança em mim depositadas.

Ao “amigo” Egon Meurer, pela amizade, conselhos, sensibilidade, risadas e ombros para chorar ao longo destes quatro anos de convívio.

Ao professores Marino Tedesco e Carlos Bissani, pelo apoio, sugestões e sobretudo pela humildade e exemplo de dedicação à pesquisa.

Ao colega Daniel Scolmeister, pela admirável disposição em que sempre me ajudou e sanou minhas dúvidas, colaborando em muito para a realização deste trabalho.

Aos colegas de pós-graduação, pelo estímulo, alegria, troca de idéias e convivência.

À bolsista de iniciação científica Jaqueline Mathias Trombim, pela seriedade e responsabilidade dedicadas a esta pesquisa e acima de tudo pela sua amizade e grandeza de caráter.

Ao colega e amigo Cláudio Kray, pelos conselhos sempre sinceros, tardes de estudo regadas ao bom chimarrão, companheirismo ao longo do curso e principalmente pela sua amizade.

Ao Jader, Adão, Zé e demais professores, funcionários e bolsistas do Departamento de Solos, pelo apoio técnico, convívio e amizade.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos, e à FAPERGS, pelos recursos financeiros concedidos.

**A Deus pela vida.**

# **BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL<sup>1</sup>**

AUTOR: Cláudia das Neves Costa

ORIENTADOR: Prof. Egon José Meurer

## **RESUMO**

O impacto da contaminação e/ou poluição do solo por metais pesados deve ser avaliado não somente pela concentração total dos metais, mas sobretudo pela sua biodisponibilidade, sendo esta uma propriedade relacionada com a mobilidade no solo e absorção pelas plantas. Assim, este estudo teve por objetivo avaliar, mediante extrações químicas seqüenciais e atividade das espécies dos metais em solução, preditas pelo modelo MinteqA2, a biodisponibilidade dos metais cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco em seis solos do Estado do Rio Grande do Sul. Para isto, utilizaram-se amostras destes solos, nas quais foram adicionados, a 10 anos, diferentes níveis desses metais em experimento conduzido ao ar livre. As frações químicas em que os metais se encontravam no solo (solúvel, trocável, orgânicas e residual) e as espécies em solução (cátions livres e ligados a complexantes orgânicos e inorgânicos) foram relacionadas com a mobilidade dos metais no perfil do solo e com as quantidades absorvidas pelas plantas. As formas solúvel em água, trocável e ligadas a fração orgânica relacionaram-se com a absorção por plantas e apresentaram maior mobilidade no perfil do solo. O modelo de especiação MinteqA2 predisse que as formas livres dos metais cádmio, cobre, níquel e zinco bem como as formas destes metais unidas a ligantes orgânicos podem ser potencialmente biodisponíveis, pois se relacionaram com as quantidades de metais absorvidas pelas plantas.

<sup>1</sup> Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (110 p.) Agosto, 2005. Trabalho realizado com apoio financeiro da FAPERGS e do CNPq.

# HEAVY METALS BIOAVAILABILITY IN SOILS OF RIO GRANDE DO SUL STATE (BRAZIL).<sup>1</sup>

AUTHOR: Cláudia das Neves Costa  
ADVISER: Prof. Egon José Meurer

## ABSTRACT

The hazard environment impact and soil pollution by heavy metals should be evaluated not only by total concentration but mainly by its bioavailability. This indicator is better related with heavy metal movement through the soil profile and plant uptake. Therefore, the main aim of this research was evaluate, through sequential chemical extractions and concentration in soil solution of metal species, specify by the MinteqA2 model. In this research the bioavailability of the following metals: cadmium, lead, copper, nickel and zinc was investigated in six Rio Grande do Sul State soils. The soil samples investigated come from a long term experiment in which 10 years ago different levels of these metals were applied. The metal chemical fractions (soluble, exchangeable, organic and residual) and metal species in soil solution (free cations, cations bonded to organic and inorganic complexes) were related with metal mobility through the soil profile and plant uptake. The metal water soluble, metal exchange and bonded to organic fraction were related with plant uptake and they show higher soil movement through the soil profile. The speciation model MinteqA2 indicate that the free fractions of cadmium, copper, nickel and zinc as well the bonded with organic fraction would be bioavailability, because they were related with the metal plant uptake.

<sup>1</sup> Doctorate Thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (110p.) August, 2005.

## SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1. Metais pesados .....	3
2.2. Metais pesados no solo.....	5
2.3. Extração de metais pesados.....	9
2.4. Especificação de metais pesados em solução.....	14
2.5. Estudos propostos para esta pesquisa.....	19
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	20
3.1. Caracterização do experimento.....	20
3.2. Estudo I. Extração seqüencial de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul.....	22
3.2.1. Amostragem dos solos para análise.....	22
3.2.2. Cultivos realizados.....	24
3.2.3. Determinações no solo.....	25
3.2.3.1. Teores totais de metais.....	25
3.2.3.2. Extração seqüencial dos metais pesados no solo.....	25
3.2.3.3. Mobilidade dos metais.....	26
3.2.3.4. Determinação do teor de metais pesados nas plantas..	27
3.3. Estudo II. Especificação de metais pesados em solução de solo.....	28
3.3.1. Extração da solução do solo.....	28
3.3.2. Determinações.....	29
3.4. Análise estatística.....	30
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
4.1. Estudo I. Extração seqüencial de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul.....	31
4.1.1. Distribuição dos metais pesados nas frações da extração seqüencial.....	31

4.1.2. Teores de cobre nas frações da extração seqüencial.....	33
4.1.3. Teores de zinco nas frações da extração seqüencial.....	38
4.1.4. Teores de chumbo nas frações da extração seqüencial...	43
4.1.5. Teores de níquel nas frações da extração seqüencial.....	48
4.1.6. Teores de cádmio nas frações da extração seqüencial.....	53
4.1.7. Considerações gerais.....	59
4.1.8. Mobilidade do Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos.....	60
4.1.9. Relações entre o fator de mobilidade e o deslocamento de metais nos solos.....	63
4.1.10. Concentração nos tecidos e absorção dos metais pesados pelas plantas.....	66
4.1.11. Rendimento das culturas do milho e da aveia preta.....	69
4.1.12. Relação entre o fator de mobilidade e a absorção dos metais pelas plantas.....	71
4.1.13. Relação entre quantidades de metal absorvidas pelas plantas e quantidades do metal extraídas nas frações da extração seqüencial.....	72
4.2. Estudo II. Metais pesados em solução de solo.....	76
4.2.1. Predição das espécies de cobre presentes em solução....	77
4.2.2. Predição das espécies de zinco presentes em solução....	79
4.2.3. Predição das espécies de cádmio presentes em solução.	81
4.2.4. Predição das espécies de chumbo presentes em solução	83
4.2.5. Predição das espécies de níquel presentes em solução...	83
4.2.6. Metais na solução do solo e absorção pelas plantas.....	86
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>91</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>92</b>
<b>7. APÊNDICES .....</b>	<b>100</b>
<b>8. RESUMO BIOGRÁFICO.....</b>	<b>111</b>

## RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
<b>TABELA 01.</b> Sugestões para concentração de esforços da pesquisa para melhorar as análises de solos para metais pesados.....	5
<b>TABELA 02.</b> Características físicas e químicas originais dos solos utilizados no experimento.....	21
<b>TABELA 03.</b> Quantidades de metais pesados adicionadas aos solos em 1994.....	23
<b>TABELA 04.</b> Porcentagem de metais recuperados pela extração seqüencial em relação ao teor total determinado por uma única extração ( $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ ).....	32
<b>TABELA 05.</b> Equações de regressão e coeficientes de determinação entre os teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn totais determinados pela digestão com $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (x) e os teores obtidos pela soma das frações (y).....	33
<b>TABELA 06.</b> Teores de cobre nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos.....	37
<b>TABELA 07.</b> Teores de zinco nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos.....	42
<b>TABELA 08.</b> Teores de chumbo nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos.....	47
<b>TABELA 09.</b> Teores de níquel nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos.....	52



<b>TABELA 10.</b>	Teores de cádmio nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos.....	57
<b>TABELA 11.</b>	Fator de mobilidade para Cd, Cu, Pb, Ni e Zn na camada superficial (0 -20 cm) dos solos.....	62
<b>TABELA 12.</b>	Deslocamento dos metais pesados da camada superficial para a camada subsuperficial no intervalo transcorrido da instalação do experimento até a primeira coleta das amostras de solos (aproximadamente 10 anos).....	64
<b>TABELA 13.</b>	Teores de metais na parte aérea da cultura do milho....	67
<b>TABELA 14.</b>	Teores de metais na parte aérea da cultura da aveia preta.....	68
<b>TABELA 15.</b>	Rendimento de matéria seca de três plantas de milho coletadas antes do florescimento.....	70
<b>TABELA 16.</b>	Rendimento de matéria seca de dez plantas de aveia preta coletadas antes do florescimento.....	70
<b>TABELA 17.</b>	Coeficientes de correlação entre fator de mobilidade e metais absorvidos pelas plantas ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) nos diferentes solos.....	71
<b>TABELA 18.</b>	Coeficientes de determinação entre teores de metais absorvidos pela cultura do milho ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) e extraídos nas frações da extração seqüencial.....	73
<b>TABELA 19.</b>	Coeficientes de determinação entre teores de metais absorvidos pela cultura da aveia ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) e extraídos nas frações da extração seqüencial.....	75
<b>TABELA 20.</b>	Equações de regressão e coeficientes de determinação entre o teor total do metal na solução do solo, extraída por centrifugação, e a quantidade absorvida pelas plantas de aveia ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ).....	88
<b>TABELA 21.</b>	Coeficientes de determinação para a relação entre a atividade das espécies presentes na solução dos solos, predita pelo modelo MinteqA2, e as quantidades dos metais absorvidos pelas plantas de milho e aveia ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ).....	89

## RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 01.</b> Distribuição porcentual do cobre nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1.....	34
<b>Figura 02.</b> Distribuição porcentual do cobre nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.....	35
<b>Figura 03.</b> Distribuição porcentual do cobre nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 3 (testemunha).....	36
<b>Figura 04.</b> Distribuição porcentual do zinco nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1 (testemunha).....	39
<b>Figura 05.</b> Distribuição porcentual do zinco nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.....	40
<b>Figura 06.</b> Distribuição porcentual do zinco nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 3.....	41

<b>Figura 07.</b>	Distribuição porcentual do chumbo nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1 (testemunha).....	44
<b>Figura 08.</b>	Distribuição porcentual do chumbo nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.....	45
<b>Figura 09.</b>	Distribuição porcentual do chumbo nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 3.....	46
<b>Figura 10.</b>	Distribuição porcentual do níquel nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1.....	49
<b>Figura 11.</b>	Distribuição porcentual do níquel nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.....	50
<b>Figura 12.</b>	Distribuição porcentual do níquel nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 3 (testemunha).....	51
<b>Figura 13.</b>	Distribuição porcentual do cádmio nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1 (testemunha).....	54
<b>Figura 14.</b>	Distribuição porcentual do cádmio nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.....	55

<b>Figura 15.</b>	Distribuição porcentual do cádmio nas frações extraídas com H <sub>2</sub> O (solúvel), Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 3.....	56
<b>Figura 16.</b>	Relações entre o fator de mobilidade e o deslocamento dos metais nos solos.....	65
<b>Figura 17.</b>	Especiação de cobre na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.....	78
<b>Figura 18.</b>	Especiação de zinco na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.....	80
<b>Figura 19.</b>	Especiação de cádmio na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.....	82
<b>Figura 20.</b>	Especiação de chumbo na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.....	84
<b>Figura 21.</b>	Especiação de níquel na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.....	85
<b>Figura 22.</b>	Relação entre o teor total do metal na solução do solo, extraída por centrifugação, e a quantidade absorvida pelas plantas de milho.....	87

## RELAÇÃO DE APÊNDICES

	Página
<b>Apêndice 01.</b> Caracterização física-química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo PVd1.....	101
<b>Apêndice 02.</b> Caracterização física-química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo NVdf1.....	101
<b>Apêndice 03.</b> Caracterização física-química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo CHa2.....	102
<b>Apêndice 04.</b> Caracterização física-química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo LVd3.....	102
<b>Apêndice 05.</b> Caracterização física-química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo CHa1.....	103
<b>Apêndice 06.</b> Caracterização física-química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo LVdf1.....	103
<b>Apêndice 07.</b> Fator de mobilidade para Cd, Cu, Pb, Ni e Zn na camada superficial (0-20 cm) dos solos considerando a fração extraída com DTPA. ....	104
<b>Apêndice 08.</b> Coeficientes de determinação entre o fator de mobilidade (considerando a fração extraída com DTPA) e metais absorvidos pelas plantas(mg vaso <sup>-1</sup> ) nos diferentes solos. ....	105
<b>Apêndice 09.</b> Concentração total de metais pesados presentes na solução dos solos.....	106
<b>Apêndice 10.</b> Concentração total de metais pesados presentes na camada superficial dos solos.....	107

<b>Apêndice 11.</b>	Concentração total de metais pesados presentes na camada subsuperficial dos solos. ....	108
<b>Apêndice 12.</b>	Metodologia resumida de análise de solo utilizada no Departamento de Solos, UFRGS.. ....	109
<b>Apêndice 13.</b>	Condições de operação do forno de grafite para determinação dos metais pesados. ....	110

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, acentuou-se a preocupação quanto à contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas devido à grande expansão urbana e industrial ocorrida nas últimas décadas. O avanço industrial e urbano associado ao aumento da produção dos bens de consumo resultou na geração de resíduos que, por muito tempo, foram descartados indiscriminadamente no ambiente, provocando danos quase sempre irreversíveis e de difícil recuperação.

Porém, o alto teor de matéria orgânica e a presença de elementos minerais em alguns destes materiais sugerem que eles possam, em muitos casos, ser utilizados como condicionadores de solos, melhorando suas propriedades químicas, físicas e biológicas e, conseqüentemente, aumentando o potencial produtivo das culturas. Contudo, juntamente com o material orgânico e mineral, esses resíduos podem apresentar agentes prejudiciais ao ambiente, animais e ao homem, como metais pesados, organismos patogênicos e várias outras substâncias promotoras de danos ambientais.

Dentro deste enfoque, aplicações sucessivas de resíduos contendo metais pesados em solos têm sido questionadas quanto ao seu possível risco ambiental, pois embora os metais possam ser complexados pela matéria orgânica e formar complexos de superfície com os óxidos, diminuindo sua mobilidade no solo, podem também formar complexos de baixo peso molecular com ligantes orgânicos, potencializando sua solubilidade.

Sob este aspecto, o impacto de contaminação do solo deve ser avaliado não só pela concentração total dos metais, mas também pela sua biodisponibilidade. Assim, é necessário aprofundar o conhecimento sobre as formas químicas que estes metais podem ocorrer no solo. Da mesma forma, a atividade do íon metálico livre na solução do solo é reconhecida como sendo

um parâmetro importante para definir a sua a biodisponibilidade para plantas e sua mobilidade no perfil do solo.

Além dos métodos de fracionamento, que fornecem informações sobre as formas que o metal pode se encontrar no solo (solúvel, trocável, ligado à matéria orgânica, óxidos e filossilicatos), os modelos de especiação também são importantes ferramentas de pesquisa. Entretanto, é fundamental que os resultados desses modelos sejam cientificamente sustentáveis, ou seja, consistentes com as concentrações das espécies em solução e na fase sólida (adsorvidas e/ou precipitadas) e que possam ser relacionados com as quantidades absorvidas pelas plantas.

Assim, tão importante quanto monitorar as quantidades e formas que os metais se encontram no ambiente, será estudar a sua biodisponibilidade e seus efeitos sobre o ecossistema e sua funcionalidade, dentro de uma concepção mais complexa e abrangente, de modo a não tornar o solo um simples meio para descarte.

Esta pesquisa fundamenta-se na observação de que muitos estudos realizados empregando extrações seqüenciais são feitos em solos sujeitos a curtos períodos de incubação com metais, o que pode muitas vezes ser insuficiente para prever a dinâmica das reações destes metais no solo, pois o mesmo é um sistema dinâmico e aberto, sujeito a constantes interações ao longo do tempo. Do mesmo modo, poucos são os estudos com longa permanência de metais no solo (pelo menos por mais de cinco anos) que relacionem as frações de metais com as quantidades absorvidas pelas culturas.

Este estudo teve por objetivo avaliar, mediante extrações químicas seqüenciais e especiação da solução do solo pelo modelo MinteqA2, a biodisponibilidade dos metais cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco em amostras de seis solos do Estado do Rio Grande do Sul, nas quais foram adicionados, a aproximadamente 10 anos, diferentes níveis desses metais.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Metais pesados

A existência e a distribuição de todos os elementos químicos no Sistema Solar está relacionada com a formação e evolução do Universo, onde o nascimento, a vida e a morte das estrelas têm papel fundamental na nucleossíntese dos metais pesados. Enquanto os átomos de ferro e os elementos com número atômico inferior são formados ao longo dos bilhões de anos de vida de uma estrela, os elementos com número atômico superior ao ferro são formados exclusivamente nas frações de segundos finais da vida das estrelas, quando elas explodem e dão origem às “supernovas”. Dentre os elementos químicos formados na fase de supernova está a maior parte dos metais pesados (Camargo & Borba, 2003).

Assim, são designados metais pesados aqueles elementos que apresentam densidade maior do que  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . Essa classificação, baseada na densidade, acaba englobando grupos de metais, semi-metais e até não metais (selênio). Alguns são essenciais para as plantas (Cu, Mo, Zn, e possivelmente, Ni); para a bactéria *Rhizobium* (Co) e para os animais (As, Co, Cr, Mo, Cu, Se, Zn) (King, 1996). Os metais pesados identificados como essenciais para as plantas e/ou animais, e mesmo aqueles não essenciais (Cd, Pb, Hg), podem ser tóxicos em elevadas concentrações.

Alguns dos metais pesados mais tóxicos são mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e cobalto (Co). Os três primeiros são particularmente tóxicos para animais superiores. Os três últimos são denominados fitotóxicos por serem mais tóxicos para plantas do que para animais (McBride, 1994).

Algumas vezes, usa-se como sinônimos termos como “elementos traços” ou “metais traços”, os quais não são adequados, visto que o qualificativo “traço”

na Química Analítica Quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de qualquer elemento que não podem, por serem muito baixos, ser quantificados pelo método empregado na sua determinação (Malavolta, 1994).

Da mesma forma, faz-se necessário distinguir os termos “contaminação” e “poluição” utilizados na ciência do solo. Utiliza-se o termo “contaminação” por metais pesados quando ocorre o aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais, enquanto que se utiliza o termo “poluição”, quando esses aumentos de concentração prejudicam o ambiente (Alloway, 1995).

Um dos aspectos mais importantes que distingue metais pesados de outros poluentes tóxicos, além de sua não biodegradabilidade, é que sua toxicidade é grandemente controlada pelas suas propriedades físico-químicas. O estado de oxidação de alguns metais determina a sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade. Como exemplo, pode-se citar o caso do  $\text{Cr}^{6+}$ , fracamente adsorvido e relativamente móvel no solo. Por outro lado, o  $\text{Cr}^{3+}$  é pouco móvel no solo, fortemente adsorvido e facilmente forma precipitados insolúveis. A forma de cromo hexavalente é extremamente tóxica e carcinogênica. Da mesma forma, alguns metais apresentam maiores riscos de contaminação que outros, podendo-se citar o caso do cádmio, que atinge concentrações (tóxicas para homens e animais) nas culturas menores que aquelas em que os sintomas de fitotoxicidade são expressos (Abreu et al., 2002).

A origem primária dos metais pesados no solo é o material de origem, uma vez que a maioria das rochas contém em sua composição grande número de metais. Os processos naturais que contribuem para a presença de elementos - traço em águas são a solubilização de rochas e lixiviação a partir do solo. Ambos os processos podem ser fortemente controlados por fatores biológicos (Flores, 1999). Esses metais podem também se acumular no solo pelo uso contínuo e prolongado de resíduos industriais e urbanos, de água de irrigação poluída, e pela deposição atmosférica.

Alguns resíduos podem ter características químicas úteis ao desenvolvimento das plantas, tais como: poder de neutralização em solos ácidos e elementos nutritivos como N, P, K e Ca; mas a maior parte deles é prejudicial ao ambiente, podendo conter Ni, Cr, Pb e Cd que, se em formas disponíveis, podem ser absorvidos pelas plantas, prejudicando seu desenvolvimento, além do risco de utilização destas plantas por homens e

animais (Pombo, 1992). Outras fontes antropogênicas utilizadas em larga escala no solo, como os fertilizantes, corretivos e agrotóxicos, podem enriquecer os solos com metais pesados após um determinado período de tempo (Fergusson, 1990).

Neste sentido, McLaughlin et al. (2000) ressaltam que os estudos envolvendo metais em solos devem abordar o principal risco de contaminação de cada metal. Por exemplo, para Cr os maiores problemas estão relacionados com a fito e ecotoxicidade; assim, a definição de níveis tóxicos para as plantas e microfauna e flora torna-se primordial. Com base nessa idéia, estes autores propõem, para melhorar a análise de metais pesados, que os estudos preconizem o risco de ocorrência de toxicidade (Tabela 1).

TABELA 1. Sugestões para concentração de esforços da pesquisa para melhorar as análises de solos para metais pesados

Elemento	Risco dominante	Risco secundário	Estudo mais importante
As	Ingestão de solo por humanos e animais	Transferência para a cadeia alimentar	Análise de biodisponibilidade e especiação
Cd	Transferência para a cadeia alimentar	Fito e ecotoxicidade	Absorção pela planta
Cr	Fito e ecotoxicidade	Lixiviação do metal	Definição do limiar tóxico e especiação
Cu	Fito e ecotoxicidade	Ingestão de solo por humanos e animais	Definição do limiar tóxico e especiação
Ni	Fito e ecotoxicidade	Ingestão de solo por humanos e animais	Definição do limiar tóxico e especiação
Pb	Ingestão de solo por humanos e animais	Fito e ecotoxicidade	Análise da biodisponibilidade
Zn	Fito e ecotoxicidade	Transferência para a cadeia alimentar	Absorção pela planta

## 2.2. Metais pesados no solo

O solo apresenta uma grande capacidade de decompor ou inativar materiais potencialmente prejudiciais ao meio ambiente. Alguns solos possuem uma grande capacidade de retenção de metais pesados, mas se essa capacidade for ultrapassada, os metais presentes no meio tanto podem ser

lixiviados, colocando em risco a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, como entrar na cadeia alimentar dos organismos vivos. Da mesma forma, uma vez aplicados ao solo, os metais podem sofrer transformações químicas, que podem resultar na biodisponibilização de formas anteriormente não disponíveis.

As principais formas em que os metais pesados podem estar nos solos são (Alloway, 1995): a) Solúveis: íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (biomoléculas e ácidos fúlvicos). Nesta forma os metais pesados são absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo; b) Trocáveis: adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais. Geralmente a energia de ligação envolvida é baixa, possibilitando uma troca rápida com a fração presente na solução do solo. A capacidade de troca de cátions (CTC) é um indicativo do potencial do solo em apresentar metais pesados na forma trocável, entretanto, devem ser considerados fatores como seletividade do metal, pH, atividade iônica da solução e concentração de outros cátions; c) Adsorvidos especificamente (quimiossorvidos): adsorvidos covalentemente (complexos de esfera-interna) a sítios específicos de filossilicatos, óxidos e matéria orgânica. A reação envolve alta energia de ligação, sendo que os metais são liberados de forma muito mais lenta do que na trocável; d) Ligados a materiais orgânicos insolúveis: metais pesados complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana ou presentes em células recentemente mortas; e) Precipitados: na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos, entre outros. Os metais podem formar os precipitados diretamente com os ânions, ou ainda podem ser co-precipitados junto a componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al conforme estes vão sendo formados. As reações de precipitação são previstas pela constante do produto de solubilidade.

É oportuno lembrar que a dinâmica das reações no ambiente é muito grande, de maneira que provavelmente ocorra no sistema uma coexistência entre as formas de metais pesados, bem como alterações constantes nestas. Os metais pesados mudam a forma química no solo por diferentes vias, resultando em maior ou menor reversibilidade de reações e,

consequentemente, com maior ou menor facilidade de alteração da espécie química apresentada (Pires, 2003).

Os mais importantes processos químicos que afetam a biodisponibilidade de metais em solos são aqueles que dizem respeito à adsorção de metais da fase líquida pela fase sólida. Este processo controla as concentrações de íons metálicos e complexos na solução do solo e exerce uma maior influência na absorção destes metais por raízes (Alloway, 1995).

Os processos de adsorção/dessorção são controlados pelo pH, potencial redox, força iônica, íons competidores e pelos constituintes do solo (orgânicos e minerais), sendo a importância relativa desses fatores diferente para os diversos metais e condições físicas e químicas do sistema (McBride, 1994). Contudo, o aumento da adsorção dos metais pesados nos solos ocorre porque os argilominerais, óxidos hidratados e matéria orgânica apresentam uma superfície de carga que é pH dependente. Com o aumento do pH, a carga superficial e o potencial ficam mais negativos. As constantes de estabilidade metal-solo-matéria orgânica aumentam com o pH devido ao aumento da ionização de grupos funcionais da matéria orgânica, especialmente COOH. Em resposta a isso, a adsorção de cátions metálicos aumenta (Soon, 1981).

Sposito (1989) propõe que os processos de adsorção sejam considerados como reações de complexação entre íons na solução e grupos funcionais de superfície (Teoria de Complexação de Superfície), produzindo um plano bidimensional na interface sólido-líquido, compreendendo: I) complexos de esfera interna (não há molécula de água entre os grupos funcionais de superfície e o íon); II) complexos de esfera externa (há molécula de água entre os grupos funcionais de superfície e o íon) e III) enxame de íons difusos (não há contato direto do íon solvatado com os grupos funcionais de superfície).

Os complexos de esfera externa são constituídos por interações eletrostáticas fracas em comparação com as ligações iônica ou covalente nos complexos de esfera interna. Os complexos de esfera externa geralmente são regulados por equilíbrios estequiométricos rápidos, reversíveis e com alguma seletividade. Quanto maior a valência do elemento, maior a atração pelos sítios de troca e, dentro de uma mesma série de valência, quanto maior a esfera de solvatação (raio de hidratação) menor é a atração (Bohn et al., 1979).

A complexação de esfera interna é usualmente um processo mais lento e freqüentemente não reversível e a adsorção por esse mecanismo é pouco afetada pela força iônica da solução do solo. Assim, este tipo de reação é fundamental na retenção dos metais ao longo do tempo, especialmente para formação de complexos orgânicos estáveis (Stevenson, 1995).

Alguns estudos têm demonstrado que os metais pesados estão predominantemente associados à fase sólida do solo. As formas solúveis e trocáveis representam menos que 10% do teor total de metais, sendo mais comuns valores de 1 a 3%, independentemente do tipo de solo (Sposito et al., 1982). Entretanto, alguns solos desenvolvidos a partir de materiais de origem ricos em metais, bem como solos contaminados, apresentam entre 30 e 60% dos metais pesados ocorrendo facilmente em formas lábeis (Kuo et al., 1983).

Assim, o comportamento dos metais pesados irá depender do tipo de solo, ou seja, do seu teor de matéria orgânica, dos teores de óxidos de ferro, alumínio e manganês, dos tipos e concentrações dos minerais de argila, da capacidade de troca de cátions, da agregação, da umidade, entre outros.

Embora a matéria orgânica represente geralmente menos de 5% dos componentes sólidos, é responsável por cerca de 30 a 65% da capacidade de troca catiônica dos solos minerais e mais de 75% de solos arenosos e orgânicos; daí, sua importância na retenção de metais no solo (Matos et al., 1996). Lamy (1993) sugere que, embora a quantidade de metais lixiviados seja menor que 1% do total adicionado, pode elevar-se em solos arenosos, com baixos teores de matéria orgânica e sujeitos a chuvas intensas.

Em solos tropicais, os óxidos exercem importante papel no comportamento dos metais pesados. A adsorção desses metais aos óxidos de Al pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes com OH e/ou O na superfície desses colóides (Hsu, 1989). Os óxidos de Fe apresentam o pH do PCZ em média entre 7,0 e 9,0 e, portanto, não adsorvem a maioria dos metais em solos ácidos (McBride et al., 1997). Já os óxidos de Mn possuem superfícies carregadas negativamente em pH ácido (PCZ de 1,5 a 4,6), adsorvendo fortemente os metais (Stahl & James, 1991).

Araújo et al. (2002), utilizando análise de trilha e modelos de isotermas de Freundlich e Langmiur, avaliaram quais os parâmetros químicos, físicos e mineralógicos de 12 classes de solos do Brasil que melhor descrevem a

adsorção de metais pesados. As variáveis que mais contribuíram na magnitude de adsorção dos metais pesados nos solos foram carbono orgânico, capacidade de troca de cátions efetiva, pH e argila.

Nesse sentido, para conhecer o processo de transferência de parte dos metais pesados para a cadeia alimentar é necessário considerar as condições dos solos subtropicais, tais como, elevada acidez, baixo teor de matéria orgânica, elevada atividade biológica e argilas de baixa atividade.

### **2.3. Extração de metais pesados**

O conteúdo total dos metais no solo geralmente não é um bom índice para estimar a absorção dos mesmos por plantas que crescem em solos contaminados, pois somente uma fração desses metais estará disponível para absorção por raízes (Davies, 1992). Para este propósito, a estimativa da biodisponibilidade, que é uma propriedade relacionada com a mobilidade e absorção pelas plantas, tem-se mostrado mais útil (McBride, 1994).

Assim, formas solúveis em água e trocáveis são consideradas prontamente móveis e disponíveis para plantas, enquanto metais adsorvidos nas entre-camadas de argilas apresentam-se relativamente inativos. Por outro lado, os metais precipitados com carbonatos, retidos em óxidos de Fe, Mn e Al ou complexados com a matéria orgânica podem ser considerados firmemente ligados, dependendo da combinação das propriedades químicas e físicas do solo (Sposito et al., 1982).

Nesse sentido, a textura do solo, pH, matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn têm sido consideradas como as mais importantes variáveis que influenciam a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados (Ma & Rao, 1997).

Dessa forma, como os metais pesados encontram-se no solo em formas de diferentes disponibilidades, têm sido propostas extrações seqüenciais, que utilizam extratores com agressividade crescente e fornecem informações a respeito das frações químicas (proporção do metal que é solubilizado por um reagente específico) (Gomes, 1996).

Muitas técnicas de fracionamento têm sido usadas para extrações seqüenciais de metais pesados. Estas técnicas variam no número das frações extraídas, bem como na ordem e tipo de extrator utilizado. Geralmente, o processo de fracionamento começa com o extrator mais fraco e termina com o

mais forte, mais agressivo, e separa entre cinco a sete frações (Kabala & Singh, 2001). Harrison et al. (1981) sugerem que a mobilidade dos metais diminui seguindo a ordem da seqüência de extração, sendo que a fração solúvel/trocável, presente na maioria dos procedimentos de extração seqüencial, é considerada a mais móvel e biodisponível (Sastre et al., 2001).

Um dos primeiros trabalhos de fracionamento de metais em solos tratados com biossólidos foi realizado por Stover et al. (1975). Foram considerados as seguintes frações e respectivos extratores: trocável ( $\text{KNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), adsorvida (KF 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ), orgânica ( $\text{NaP}_2\text{O}_7$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), carbonatos (EDTA 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e residual ( $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Os autores concluíram que os metais encontravam-se no solo nas mesmas formas que estavam no resíduo, isto é, a maior parte na fração orgânica.

As análises de extração seqüencial são trabalhosas e demoradas, mas permitem fazer inferências sobre a forma, o fluxo, a mobilidade e o transporte dos metais (Sposito et al. 1982). Além disso, podem auxiliar a seleção de métodos de extração simples dos metais, como na determinação dos teores solúveis e disponíveis (Gomes, 1996). Assim, embora os métodos de extração seqüencial sejam complexos e, às vezes, não específicos para determinada fase, mostram, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento nas mesmas (Pickering, 1981).

Uma única extração pode refletir a disponibilidade de metais pesados para as culturas num dado momento. Porém, as extrações seqüenciais fornecem informações sobre a mobilidade e estabilidade das frações dos metais no solo, indicando assim, sua mobilidade atual e potencial (Chang et al., 1984).

Um dos métodos mais adotados é o proposto por Tessier et al. (1979), que divide os metais nas seguintes frações: solúvel e trocável (extraídos com  $\text{MgCl}_2$  a pH 7,0); carbonato (extraído com  $\text{NaOAc}/\text{HOAc}$  a pH 5,0); óxidos de Fe e Mn (extraídos com  $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$  em 25% de ácido acético a pH 2,0); orgânica (extraída com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  a pH 2,0 e, em seguida com  $\text{NH}_4\text{Oac}$ ) e residual (extraída com  $\text{HF}/\text{HClO}_4$ ). Entretanto, os autores ressaltam que o extrator cloreto de magnésio não retirou todos os metais considerados trocáveis; a fração hidrocloreto de hidroxilamina em ácido acético pode ter



extraído parte dos metais ligados à matéria orgânica; e a água oxigenada, em razão da oxidação incompleta da matéria orgânica, pode ter contribuído para aumentar a quantidade dos metais na forma residual.

Como visto, as extrações seqüenciais podem apresentar algumas limitações e, conforme Tack & Verloo (1996), a distribuição dos metais, quando determinada por meio da extração seqüencial, não necessariamente reflete sua associação com os diferentes compartimentos do solo, mas é definida em função do método de extração seqüencial empregado. Os autores ressaltam que a maioria dos esquemas de fracionamento propostos foram desenvolvidos para solos de regiões temperadas, cujos atributos diferem bastante daqueles dos solos oxidicos, representantes da maioria dos solos brasileiros.

Neste sentido, Sposito et al. (1982) destacam a importância da escolha de extratores seletivos e da marcha de extração no desenvolvimento dos métodos de fracionamento. A baixa seletividade faz com que estes ataquem mais de uma fração ao mesmo tempo, interferindo no equilíbrio das extrações posteriores. Este inconveniente é um dos maiores problemas dos métodos de fracionamento, pois prejudica a eficiência da extração e a confiabilidade dos resultados.

Assim, os resultados dependem muito das condições experimentais, do metal a ser analisado e da sua concentração no solo. Por exemplo, Zhang et al. (1998) estudaram dois métodos de extração seqüencial de metais e obtiveram diferentes resultados quando utilizaram um mesmo reagente para remover a fração óxidos de Fe e Mn, porém variando a temperatura e o modo de agitação.

Muitas vezes os metais extraídos podem ser readsorvidos pelo resíduo remanescente, subestimando os teores dos metais nas primeiras fases do fracionamento e superestimando nas frações finais. Da mesma forma, as extrações não são seletivas, como demonstrado teórica e experimentalmente (Tessier et al., 1979), e as quantidades extraídas por determinado extrator dependem da natureza da amostra (McBride, 1989). Aliado a isso, o uso de um extrator em ordem imprópria ou sob condições inadequadas pode levar a uma super ou subestimativa das frações extraídas (Kim & Fergusson, 1991). Outro problema diz respeito à precipitação dos metais durante o fracionamento.

De acordo com Sequi & Aringhieri (1977), os metais podem precipitar como hidróxidos durante a extração da fração orgânica usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou pirofosfato.

Desde a década de 70, inúmeros métodos de fracionamento vêm sendo testados, sem haver até o momento um procedimento padrão que facilite o confronto de resultados. Tal variação de métodos se deve ao fato do procedimento ser usado para materiais com características físicas e químicas muito diversas, como tipos diferentes de solos e sedimentos. Verifica-se que na maioria dos trabalhos com fracionamento, o procedimento é apenas uma adaptação de métodos anteriores, desenvolvidos muitas vezes para outras matrizes. Para a correta escolha ou adaptação do método a ser utilizado, é imprescindível o conhecimento das características do resíduo e/ou da matriz de onde serão extraídos os metais (Reis, 2002).

No entanto, as técnicas de extração seqüencial têm sido muito utilizadas no fracionamento de metais pesados em solos contaminados e vários estudos vêm sendo feitos a fim de correlacionar métodos de extração com biodisponibilidade. Porém, são raros os trabalhos em solos brasileiros que relacionam extrações seqüenciais e biodisponibilidade. Outros autores não encontraram correlações satisfatórias entre as diversas frações dos metais, estimadas através de análise seqüencial, com as quantidades absorvidas desses metais pelas culturas. Pombo (1992), em amostras de solo Argissolo Vermelho Amarelo tratado com lodos de curtume e petroquímico, não evidenciou correlações entre as quantidades de Ni, Cr, Pb e Cd extraídas seqüencialmente pelos diversos extratores ( $\text{KNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , água deionizada, NaOH 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e as quantidades dos mesmos no tecido de plantas de azevém, concordando com Noble & Hugues (1991) quanto à falta de especificidade dos extratores.

Sanchez et al. (1999), estudando as formas de Cd, Pb e Zn em solos e a absorção pelas plantas, verificaram que houve correlação somente entre o teor de Cd nas plantas e o total do elemento no solo, por este apresentar a soma das formas trocáveis e carbonato (porção possivelmente biodisponível) no solo próxima a 50% do total do elemento. Da mesma forma, Quian et al. (1996) também não obtiveram correlações consistentes entre concentrações de metais em plantas e frações individualizadas do solo por extração seqüencial.

Contudo, em muitos estudos o fracionamento do solo mostrou-se promissor para o entendimento da mobilidade e solubilidade de metais. Taylor et al. (1995) extraíram seqüencialmente Cd, Cu, Ni, Pb e Zn de um solo argiloso, tratado com bio sólido. As análises realizadas nove anos após o início do experimento revelaram que menos de 1% dos metais adicionados encontravam-se nas frações mais disponíveis (solúvel e trocável) e que o parcelamento da dose do resíduo resultou em maiores teores dos metais nas frações estudadas.

Li & Shuman (1996) estudaram, em um solo de textura arenosa na Geórgia (USA), o movimento de Zn, Cd e Pb provenientes de cinzas industriais; pela análise do teor total, concluíram que apenas o Zn se deslocou para as camadas subsuperficiais, atingindo o lençol subterrâneo. As extrações seqüenciais indicaram que o mecanismo de retenção do Pb e do Cd foi a complexação pela matéria orgânica na camada superficial, enquanto que o movimento do Zn deveu-se às frações trocáveis no solo.

Ribeiro Filho et al. (1999) encontraram em um solo de área de deposição de rejeitos de industrialização de zinco concentrações totais excessivas de Zn, Cd, Cu e Pb. As formas em que esses metais ocorriam variavam de acordo com o metal, local e profundidade de amostragem. O zinco ocorria predominantemente na forma de carbonato e sua biodisponibilidade era dependente do pH do solo, enquanto que o Cd predominava na forma trocável e o Cu e Pb, na forma residual.

Amaral Sobrinho et al. (1997) incubaram amostras do horizonte B<sub>t</sub> de um Podzólico Vermelho-Amarelo com resíduo siderúrgico durante 18 meses. Os autores observaram decréscimo na solubilidade de todos os metais analisados (Zn, Mn, Pb, Ni, Cd e Cu) através de extração seqüencial. Com o fracionamento foi possível concluir que esse decréscimo estava relacionado à passagem da forma trocável àquelas menos móveis, ligadas às frações óxidos e residual. Estudos de fracionamento de metais pesados realizados por Gomes (1996) também indicaram a importância dos óxidos de Fe e Al na retenção de metais, por meio de mecanismos de adsorção específica e /ou, co-precipitação.

Gaivizzo (2001) estudou os efeitos da aplicação de lodo petroquímico durante seis anos, sobre a mobilidade de Cu, Pb, Ni, Zn e Cd em um Argissolo

Vermelho-amarelo eutrófico, e a sua relação com as formas químicas dos metais no solo nove anos após a última aplicação. A mobilidade dos metais apresentou-se na seguinte ordem:  $Zn \cong Cd > Ni > Cu > Pb$ . As extrações seqüenciais revelaram maiores quantidades de Cu e Pb nas frações orgânica e residual; o Ni e o Zn ocorreram principalmente na fração mineral, enquanto que o Cd distribuiu-se eqüitativamente entre a fração mineral, orgânica e trocável.

Reis (2002) avaliou a influência dos teores totais de níquel, de matéria orgânica e dois valores de pH, obtidos pela adição de turfa e calcário, na distribuição do metal em Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e em Nitossolo Vermelho distrófico latossólico. O autor pôde verificar através das extrações seqüenciais que o calcário foi o fator que mais afetou o comportamento do metal, reduzindo a sua concentração na fração solúvel + trocável ( $Sr(NO_3)_2$  0,1 mol l<sup>-1</sup>) e aumentando-a nas frações orgânica (NaOCl 5% a pH 8,5) e óxidos (oxalato de amônio 0,2 mol l<sup>-1</sup>, ácido oxálico 0,2 mol l<sup>-1</sup> e ácido ascórbico 0,1 mol l<sup>-1</sup> a pH 3,0). A turfa aumentou os teores do metal na fração trocável e os reduziu nas frações óxidos e matéria orgânica. A adição de  $NiCl_2$  aumentou o teor de Ni nas três frações citadas.

Conforme observa-se nos trabalhos acima citados, é significativa a importância do fracionamento químico no entendimento dos processos que regem a dinâmica dos metais no solo; no entanto, deve-se considerar que a inexistência de uma metodologia padrão pode dificultar e limitar a comparação dos resultados.

#### **2.4. Especiação de metais pesados em solução**

Além do conhecimento da distribuição dos metais nas diferentes frações do solo, o conhecimento da atividade do metal livre em solução é fundamental para se inferir sobre o seu comportamento no sistema solo-solução-planta.

Elementos metálicos em solução podem apresentar-se como cátions livres hidratados e como espécies dissolvidas complexadas com ligantes orgânicos ou inorgânicos. Os complexos dissolvidos podem ter carga iônica positiva, negativa ou neutra. Os cátions livres e potencialmente as espécies complexadas podem interagir com a fase sólida do solo através dos fenômenos de precipitação-dissolução ou por adsorção - dessorção (Helmke et al., 1995).

Assim, o termo “espécie” refere-se à forma atual em que a molécula ou

íon encontra-se em solução (Stumm & Morgan, 1981). Elementos metálicos e não metálicos podem ocorrer em um de vários estados de oxidação e em complexos solúveis com diferentes ligantes orgânicos ou inorgânicos. A descrição da(s) forma(s) químicas que um elemento apresenta em solução é denominada “especiaçãoção” (McBride, 1994). Como visto anteriormente, além de estarem presentes em solução, os metais pesados podem estar: (1) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca; (2) incorporados na superfície (adsorção específica) da fase inorgânica (cristalina ou amorfa); (3) participando de reações de precipitação e dissolução e (4) ligados a compostos orgânicos (Sposito, 1989). Pequenas variações de pH e/ou  $E_H$  (potencial redox) podem causar grandes modificações nesses sistemas (Stumm & Morgan, 1981). Por esse motivo, a mobilidade dos metais em termos de biodisponibilidade para plantas e potencial de lixiviação para águas subterrâneas não depende somente da concentração total em solução, mas principalmente da especiação desses metais.

Cada elemento tem uma única tendência de especiação. Soluções de solo promovem a formação de várias espécies, pois contêm ligantes orgânicos (ácidos fúlvicos),  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ , e numerosos outros ânions que são capazes de formar complexos solúveis com cátions metálicos. Os ligantes orgânicos solúveis, em particular, aumentam a capacidade transportadora das soluções do solo, por complexar fortemente metais como  $Cu^{2+}$ , aumentando a solubilidade deste metal (McBride, 1994). No entanto, cabe salientar que aumentos de solubilidade não significam obrigatoriamente aumentos na biodisponibilidade do metal.

A absorção dos metais pesados pelas plantas ocorre a partir do contato do metal com as raízes, podendo-se, de forma geral, dizer que o movimento dos metais para a raiz é dependente do fluxo de massa e da difusão. Para que ocorra esse transporte, é necessário que estejam na forma solúvel ou associados a ligantes móveis (Cunha et al., 1996). Neste sentido, a biodisponibilidade dos metais é determinada pela competição entre o sistema radicular das plantas, a solução do solo e a fase sólida. A taxa de absorção depende da quantidade total de elementos disponíveis, da atividade ou concentração dos elementos na solução do solo e da taxa de difusão dos metais pesados no solo (Sposito, 1989).

A preferência das plantas em absorver cátions livres em solução dá-se pelo fato de as células das raízes possuírem um gradiente de potencial eletroquímico negativo ao longo das membranas celulares, que favorece a absorção de espécies catiônicas. No entanto, cátions complexados têm suas cargas positivas reduzidas, neutralizadas ou mesmo podem apresentar carga negativa. Os complexos formados apresentam tamanho maior e as ligações formadas tendem a impedir os cátions de participar de outras reações, como as ligações em sítios reativos da superfície das membranas (Abreu et al., 2002). Assim, como na solução do solo os metais pesados distribuem-se em diversas formas, geralmente não disponíveis às plantas, a absorção desses metais muitas vezes não é proporcional às quantidades adicionadas ao solo, e as espécies e cultivares de plantas apresentam diferentes capacidades de extração dos metais pesados (Missio, 1996).

Os quelatos de ocorrência natural nos solos, como o citrato e o oxalato, podem também desempenhar importante papel na mobilidade de metais (Lindsay, 1979). A mobilidade dos complexos organometálicos parece ser governada pela sua constante de estabilidade (Mattigod et al., 1981).

A formação de complexos organo-metálicos afeta a disponibilidade de cátions em duas vias opostas. A complexação por matéria orgânica insolúvel reduz a disponibilidade, enquanto que a formação de complexos solúveis aumenta a disponibilidade. O aumento pode estar relacionado com a manutenção dos metais em solução ou com maiores limitações na difusão do metal livre, em comparação aos complexos, para atingir os sítios de absorção, tendo em vista a forte ligação entre os metais e superfícies sólidas aliada ao alto grau de tortuosidade dos poros do solo (Barber, 1995). Metais com grande afinidade pelos agentes quelantes e complexantes orgânicos solúveis estarão, assim, mais sujeitos à lixiviação (Cunha et al., 1996).

Devido ao seu baixo peso molecular e alto conteúdo de grupos funcionais, complexos metálicos de ácidos fúlvicos são mais solúveis que aqueles de ácidos húmicos (Stevenson, 1995). A habilidade de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos para formar complexos estáveis com íons metálicos pode ser atribuída ao seu alto conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo COOH, OH fenólicos, alcoólicos e enólicos e C=O (Stevenson, 1995).

Na ocorrência de ligantes orgânicos não adsorvíveis à superfície dos minerais, a adsorção do metal pelo solo sofrerá competição com os ligantes dissolvidos. Por outro lado, quando os ligantes são adsorvíveis, a adsorção do metal poderá ser aumentada na forma do complexo metal-ligante orgânico (Reedy et al., 1995).

Com base no potencial iônico (razão entre a unidade de valência e o raio iônico), o Cd, o Ni e o Zn podem ser classificados, em termos gerais, como elementos com alguma mobilidade no solo, pois tendem a ser trocáveis, enquanto que o Cu e o Pb são menos móveis, sendo fortemente adsorvidos pela fase sólida do solo (McBride, 1994). Conforme este mesmo autor, solos com elevados teores de matéria orgânica, óxidos e argilo-minerais possuem maior capacidade de retenção dos metais pesados.

Assim, a análise somente da fase sólida do solo, não é suficiente para explicar a disponibilidade de metais ou para a predição do seu comportamento. A análise da fase sólida, só indica a capacidade potencial do solo em fornecer metais para as plantas. Essa análise não caracteriza as condições físico-químicas e a mobilidade dos íons no solo, assim como não caracteriza qualquer informação sobre o processo de absorção pela planta (Salet, 1994). Sob esta ótica, o impacto da contaminação do solo não deve ser somente avaliado pela quantidade ou pelas formas químicas dos metais pesados na fase sólida do solo. O estudo da especiação da solução do solo torna-se uma importante referência para a predição do potencial de mobilização dos metais no ambiente. Desse modo, vários trabalhos têm demonstrado que a absorção de metais pelas plantas e a toxicidade destes apresentam grande dependência com relação às espécies químicas do metal em solução e que as respostas, na maioria dos casos, correlacionam-se melhor com a concentração ou a atividade do íon livre em solução (Parker et al., 1995).

A exemplo da solução do solo, também são encontrados trabalhos em ambientes aquáticos que confirmam a importância da especiação dos metais na estimativa da sua biodisponibilidade. Porta & Ronco (1993) isolaram ácidos fúlvicos de água de rio e mostraram que a toxicidade do Cu a um organismo aquático (*Brachionus calcyflorus*) podia ser prevista a partir de parâmetros relativos à formação de complexos entre o Cu e os ácidos fúlvicos. Da mesma forma, Kin et al. (1999) concluíram que a toxicidade do íon  $\text{Cu}^{2+}$  a um

organismo teste (*Cerodaphnia dubia*) estava mais relacionada à concentração do Cu livre do que à concentração do Cu total.

Para este fim, vários programas de equilíbrio termodinâmico estão disponíveis para modelar a solução e a fase sólida do solo, fornecendo informações da possibilidade termodinâmica de certas reações ocorrerem. Estes programas são modelos de especiação iônica que se baseiam nas concentrações totais dos principais elementos presentes na solução do solo e nos valores das constantes de estabilidade dos complexos fornecidos pela literatura.

Nestes programas, as constantes de equilíbrio e equações de balanço de massa formam um sistema de equações. A resolução deste sistema fornece a atividade de cada espécie presente no equilíbrio, podendo calcular a distribuição de íons metálicos livres e complexos metálicos na solução do solo; prever reações de precipitação e adsorção mais prováveis, e avaliar os efeitos de mudanças em um ou mais parâmetros da solução do solo no comportamento de adsorção/precipitação do elemento de interesse. O programa MINTEQA2 (Allison et al., 1991) é um dos modelos de equilíbrio geoquímico para sistemas aquosos diluídos mais utilizado. Ele prediz a composição desses sistemas com base nos resultados de análises químicas da amostra a ser modelada. Esse programa inclui um ligante orgânico composto, denominado DOM, para representar a matéria orgânica natural dissolvida.

No entanto, torna-se importante salientar que a especiação baseada em modelos de equilíbrio implementados por programas de computador é atrativa, porém os resultados dependem estritamente dos parâmetros termodinâmicos disponíveis.



## **2.5. Estudos propostos para esta pesquisa**

### **Estudo I. Extração seqüencial de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul**

#### **Hipótese:**

O potencial de contaminação do solo e, conseqüentemente, das águas por metais pesados pode ser estimado por extrações seqüenciais, pois as formas solúvel em água e trocável relacionam-se com a absorção por plantas e apresentam maior mobilidade no perfil do solo.

#### **Objetivos específicos:**

- 1) Quantificar os teores totais de metais pesados (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) nas camadas superficial e subsuperficial dos solos;
- 2) Avaliar, mediante extrações químicas seqüenciais, a distribuição dos metais nas formas solúvel (água deionizada), trocável ( $Mg(NO_3)_2$ ), orgânicas (DTPA e NaOH) e residual ( $HNO_3 - H_2O_2$ ) no solo;
- 3) Relacionar as formas químicas dos metais com os teores absorvidos pelas plantas;
- 4) Relacionar as formas químicas dos metais com a sua mobilidade no solo, pela quantificação do deslocamento dos metais da camada superficial para a camada subsuperficial.

### **Estudo II. Especiação de metais pesados em solução de solo**

#### **Hipótese:**

A biodisponibilidade de metais pesados no solo pode ser predita pelo modelo MinteqA2, um modelo de reações e equilíbrios químicos.

#### **Objetivos específicos:**

- 1) Estimar a especiação química dos metais pesados (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) nos solos, utilizando o modelo MinteqA2;
- 2) Relacionar as espécies químicas dos metais preditas pelo modelo MinteqA2 com as quantidades absorvidas pelas plantas.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Caracterização do experimento**

Esta pesquisa foi realizada com amostras de solos coletadas em um experimento instalado em 1994 por Missio (1996) e conduzido a céu aberto em área cercada do Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

No ano de 1994 foram coletados seis solos de diferentes unidades de mapeamento do Estado do Rio Grande do Sul, no horizonte superficial (0 a 20 cm de profundidade), em áreas com vegetação nativa. Após a coleta, os solos foram secos ao ar, tamisados em peneira com orifício de 4 mm de diâmetro, e acondicionados em sacos de plástico. A caracterização física e química inicial dos solos é dada na Tabela 2.

As unidades experimentais foram compostas por vasos de PVC contendo orifício para drenagem livre da água percolada, sendo formados por duas camadas de solo, uma subsuperficial sem tratamento (aproximadamente 16 litros) e outra superficial com adição de metais (aproximadamente 24 litros), separada da primeira por meio de uma tela de polietileno com dois milímetros de abertura de malha.

As quantidades de metais pesados adicionadas aos solos foram definidas por Missio (1996) em 1994, com base nos valores limites de metais para aplicação no solo sugeridas por Rodrigues et al. (1993). As quantidades de metais adicionadas foram diferentes para os solos com maior ou menor teor de argila. No solo PVd1, cujo teor de argila é inferior a  $200 \text{ g kg}^{-1}$ , foi adicionada metade das quantidades sugeridas, e nos solos CHa1 e LVdf1, com mais de  $400 \text{ g kg}^{-1}$  de argila, foram adicionadas duas vezes as quantidades sugeridas por estes autores.

TABELA 2. Características físicas e químicas originais dos solos utilizados no experimento

Classificação Taxonômica (EMBRAPA – CNPS, 1999)	Unidade Regional	pH H <sub>2</sub> O 1:1	Fe amorfo g kg <sup>-1</sup>	CTC cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	Matéria orgânica ----- g kg <sup>-1</sup> -----	Argila
Argissolo Vermelho distrófico arênico - PVd1	Bom Retiro	4,8	0,04	1,68	10,0	120
Nitossolo Vermelho distroférico latossólico - NVdf1	Estação	5,1	0,43	3,67	33,0	360
Cambissolo Húmico alumínico típico – CHa2	Farroupilha	4,7	0,35	2,31	40,0	460
Latossolo Vermelho distrófico típico – LVd3	Passo Fundo	4,8	0,26	3,89	39,0	300
Cambissolo Húmico alumínico típico – CHa1	Bom Jesus	4,2	1,39	5,46	75,0	480
Latossolo Vermelho distroférico típico – LVdf1	Durox	4,5	0,64	6,74	40,0	520

Missio(1996)

Assim, foram utilizadas três doses de cada elemento para cada solo: uma testemunha, uma correspondendo a 25% da quantidade máxima e uma correspondendo à quantidade máxima determinada por Missio (1996).

No tratamento T1, combinaram-se as doses máximas de Cu, Ni e Cr com as ausências de Zn, Cd e Pb. No tratamento T2, adicionou-se 25% da dose de todos os elementos aplicada nos tratamentos T1 e T3. No tratamento T3, foram adicionadas as doses máximas sugeridas de Zn, Cd e Pb com as ausências de Cu, Ni e Cr (Tabela 3). Os metais foram adicionados aos solos nas formas de:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ZnO,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Após a adição dos metais pesados os solos foram homogeneizados e acondicionados em sacos plásticos onde permaneceram por 50 dias mantendo-se a umidade a aproximadamente 75% da capacidade de campo com água destilada. Após este período, os solos foram transferidos para as microparcels (colunas de PVC), colocando-se a camada inferior (sem tratamento) sobre uma tela de plástico para impedir a passagem do solo para o reservatório de água. A camada superior do solo foi separada da camada inferior por outra tela de plástico.

Desde o momento da instalação do experimento (1994) até o ano de 2003 (realização das coletas de solo para o presente estudo) os solos permaneceram expostos ao tempo (intempérie) sendo submetidos a drenagem natural da água da chuva e das irrigações.

### **3.2. Estudo I. Extração seqüencial de metais pesados em solos do estado do Rio Grande do Sul**

#### **3.2.1. Amostragem dos solos para análise**

Em janeiro de 2003, nas unidades experimentais instaladas em 1994, toda a camada superficial dos vasos (24 litros) foi retirada e homogeneizada, sendo coletada uma amostra de aproximadamente 800 g de solo. A amostragem da camada subsuperficial (16 litros) foi feita com trado calador. As amostras dos solos foram divididas em três frações. Uma fração (aproximadamente 100 g) foi guardada em sacos plásticos e conservada em geladeira para a realização das extrações seqüenciais. Outra fração (aproximadamente 600 g) foi reservada para a extração da solução do solo.

TABELA 3. Quantidades de metais pesados adicionadas aos solos em 1994

Tratamento	Elemento	Grupo de Solo		
		I	II	III
----- mg dm <sup>-3</sup> -----				
T1	Cu	70	140	280
	Ni	17,5	35	70
	Cr	250	500	1000
	Cd	0	0	0
	Pb	0	0	0
	Zn	0	0	0
T2	Cu	17,5	35	70
	Ni	4,35	8,75	17,5
	Cr	62,5	125	250
	Cd	0,312	0,625	1,25
	Pb	62,5	125	250
	Zn	35	70	140
T3	Cu	0	0	0
	Ni	0	0	0
	Cr	0	0	0
	Cd	1,25	2,5	5,0
	Pb	250	500	1000
	Zn	140	280	560

Grupo I - Solo com teor de argila < que 200 g kg<sup>-1</sup> (PVd1);

Grupo II - Solos com teor de argila entre 200 a 400 g kg<sup>-1</sup> (NVdf1, CHa2 e LVd3);

Grupo III - Solos com teor de argila > que 400 g kg<sup>-1</sup> (CHa1 e LVdf1).

Fonte: Missio (1996)

A fração restante do solo foi seca em estufa com circulação forçada de ar até peso constante, moída em almofariz de porcelana e tamisada em peneira com orifícios de 2 mm de diâmetro, para análises químicas de avaliação da fertilidade.

### **3.2.2. Cultivos realizados**

Como as unidades experimentais originais não possuíam repetições, no momento do preparo dos solos para o cultivo das culturas teste (fevereiro de 2003), parte suficiente da camada superficial de cada vaso foi transferida para compor 2 vasos menores (aproximadamente 8 litros) de modo a constituir um tratamento com duas repetições.

A adubação da camada superficial foi feita conforme as recomendações da SBCS/NRS (1995). Para correção da acidez da camada superficial foram aplicadas quantidades de corretivo adequadas para atingir o nível de pH 6,0, com base no índice SMP, conforme a recomendação da SBCS/NRS (1997). Foi utilizada a mistura de  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  na proporção molar 3:1 em pó, com mistura manual uniforme na camada superior.

Durante o período de condução do experimento, foram realizados dois cultivos. Em 06/02/2003, foi iniciado o cultivo do milho, sendo semeadas 6 sementes de milho (*Zea mays L.* - híbrido AGROCERES 123) por vaso. A emergência das plantas foi observada no quarto dia após a semeadura e 10 dias após foi feito o desbaste, deixando-se três plantas por vaso. O suprimento de água foi feito sempre que necessário para manter a umidade dos solos próxima a 80% da capacidade de retenção de água no solo. O controle de insetos (*Spodoptera frugiperda* e *Diabrotica speciosa*) foi feito com inseticida Decis 50SC. A parte aérea das plantas foi cortada a dois centímetros da superfície do solo em 25/04/2003, sendo seca em estufa a 65°C para quantificação da matéria seca e posterior moagem para análise química do tecido vegetal.

Antes do plantio da cultura subsequente, foram retiradas 8 subamostras de cada vaso com trato calador para as análises de solo. Em 19/05/2003, foi semeada aveia preta. Foram semeadas 20 sementes de aveia (*Avena strigosa* - cv. UFRGS 14) por vaso. No dia 30/06/2003 foi feito o desbaste, deixando-se 10 plantas por vaso. A umidade foi mantida em aproximadamente 80% da

capacidade de retenção de água dos solos. A parte aérea das plantas foi cortada a dois centímetros da superfície do solo em 07/08/2003, sendo seca em estufa a 65 °C para quantificação da matéria seca e posterior moagem para análise química do tecido vegetal.

### **3.2.3. Determinações no solo**

Após o preparo das amostras de solo (camadas superficial e subsuperficial), foram feitas as determinações de umidade; teor de argila; pH em água; índice SMP; P e K extraíveis; MO (matéria orgânica); Al, Ca e Mg trocáveis e CTC (capacidade de troca de cátions), conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

#### **3.2.3.1. Teores totais de metais**

Os teores “totais” de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinados por extração com  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ , conforme metodologia da USEPA (1986), Método 3050. Com exceção do Cd (determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite Perkin Elmer modelo Analyst 100 com amostrador automático AS 72), os teores dos demais metais (Cu, Zn, Pb e Ni) foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica por atomização em chama de ar-acetileno Perkin Elmer modelo 3110.

#### **3.2.3.2. Extração seqüencial dos metais pesados no solo**

A identificação e quantificação das formas químicas do Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (**extração seqüencial**) nas amostras do solo foram feitas com base na metodologia descrita em Gaivizzo (2001) com algumas modificações. Para o fracionamento dos metais foi utilizada  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada para extrair a fração solúvel; o  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  para extrair, por reações de troca, os metais retidos por forças eletrostáticas nas cargas negativas do solo; DTPA para extrair, por reações de complexação, a fração ligada à matéria orgânica; NaOH para solubilizar por reações de oxidação e dissolução, as frações retidas na fração orgânica que não foram complexadas pelo DTPA e portanto mais estáveis; e  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar e dissolver a fase sólida residual (ou mineral) do solo (à exceção dos silicatos), conforme procedimento descrito abaixo:

1. Pesar de 4 g de amostra seca em frasco (polietileno) de centrífuga de 50 mL com tampa de rosquear;
2. Adicionar 20 mL de H<sub>2</sub>O dest.-deion. (**fração solúvel em água – F<sub>1</sub>**);
4. Agitar por 16 horas em agitador horizontal;
5. Centrifugar por 30 min a aproximadamente 2500 rpm;
6. Filtrar (conjunto de polietileno) em membrana de filtração com orifício de 0,22 µm;
7. Após cada filtragem, lavar o filtro 5 vezes com H<sub>2</sub>O destilada e três vezes com H<sub>2</sub>O destilada-deionizada;
8. Adicionar na solução filtrada 2 gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado supra-puro ou redestilado e armazenar em frasco de polietileno;
9. Enxaguar o resíduo com 20 ml de água destilada-deionizada agitando horizontalmente por 5 minutos e após centrifugar por 15 min a aproximadamente 2500 rpm;
10. Adicionar 20 mL de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (**fração trocável – F<sub>2</sub>**);
11. Adotar o procedimento semelhante ao descrito nos itens 4, 5, 6, 7, 8 e 9;
12. Adicionar 20 mL de DTPA 5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> a pH 5,3 (**fração orgânica – F<sub>3</sub>**);
13. Adotar o procedimento semelhante ao descrito nos itens 4, 5, 6, 7, 8 e 9 (sem a adição do HNO<sub>3</sub> conc.);
14. Adicionar 20 mL de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (**fração orgânica – F<sub>4</sub>**);
15. Adotar o procedimento semelhante ao descrito nos itens 4, 5, 6, 7, 8 e 9 (sem a adição do HNO<sub>3</sub> conc.);
16. Colocar os tubos de centrífuga em estufa à 50<sup>0</sup>C até a secagem do solo;
17. Para a extração com HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , proceder conforme determinação de teores “totais” (**fração residual – F<sub>5</sub>**).

Foram feitas curvas-padrão para cada fração (extrator), a fim de minimizar o efeito matriz no momento da determinação dos metais.

### 3.2.3.3. Mobilidade dos metais

Foi aplicado aos dados de fracionamento o índice “fator de mobilidade” utilizado por Kabala & Singh (2001), a fim de facilitar a comparação entre metais em diferentes solos. Este índice é obtido a partir da seguinte equação:



$$FM = \frac{(F_1+F_2)}{(F_1+F_2+F_3+F_4+F_5)} \times 100$$

Onde:

$F_1$  = fração solúvel em água ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$F_2$  = fração trocável ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$F_3$  = fração orgânica ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (extraída com DTPA)

$F_4$  = fração orgânica ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (extraída com NaOH)

$F_5$  = fração residual ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Os valores encontrados para o fator de mobilidade foram relacionados com a mobilidade dos metais, representada pela porcentagem de deslocamento dos metais da camada superficial para a camada de solo subjacente, durante o intervalo de tempo decorrido da instalação do experimento (1994) até a coleta das amostras para as atuais determinações (janeiro de 2003). Para este estudo, assumiu-se como concentração inicial o teor natural do metal no solo mais as doses adicionadas nos tratamentos. Assim, para os tratamentos em que não houve adição de metais não foram considerados os deslocamentos, uma vez que estes valores foram considerados desprezíveis ou nulos, não sendo incluídos nas análises de regressão. Também foram desprezadas as quantidades absorvidas pelas culturas durante o período.

#### **3.2.3.4. Determinação do teor de metais pesados nas plantas**

A parte aérea das plantas de milho e aveia preta foi seca em estufa com circulação forçada de ar ( $60^\circ\text{C}$  a  $70^\circ\text{C}$ / 72 hs) até peso constante, pesada e moída em moinho de navalhas de aço inoxidável equipado com peneiras de 2 mm de diâmetro de abertura de malha e guardada em potes plásticos fechados até serem analisadas. Os teores totais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram obtidos por extração nítrico perclórica ( $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ ), conforme metodologia descrita em Tedesco et al. (1995) e adaptada por Scolmeister (1999), conforme o procedimento:

- 1) Pesar 0,500 g de amostra seca e moída em tubos de digestão (25 x 250 mm, vidro pirex);
- 2) Adicionar 3 mL de HNO<sub>3</sub> conc. (não sendo supra-puro ou redestilado, verificar se o lote não está contaminado por metais), deixando-se uma noite em pré-digestão;
- 3) Colocar os tubos no bloco digestor a 80<sup>0</sup>C por 30 min;
- 4) Aumentar a temperatura para 120<sup>0</sup>C até restar aproximadamente 1 mL de ácido, retirando os tubos que tendem a secar;
- 5) Adicionar 1 mL de HClO<sub>4</sub> conc. (não sendo supra-puro verificar se o lote não está contaminado por metais);
- 6) Aumentar a temperatura do bloco para 170-180<sup>0</sup>C e quando não estiver mais saindo vapor marrom (oxidação do vapor de NO a NO<sub>2</sub> ) tapar os tubos com funis de vidro pequenos e deixar o bloco nesta temperatura por duas horas;
- 7) Retirar os tubos do bloco, adicionar um pouco de H<sub>2</sub>O dest.-deion., deixar esfriar por completo, tendo o cuidado para que não haja formação de cristais e completar o volume a 20 mL;
- 8) Deixar decantar e retirar uma alíquota para a determinação do Cd, Cu, Ni, Pb e Zn por espectrofotometria de absorção atômica por atomização em chama de ar-acetileno ou em forno de grafite. Se a determinação não for feita logo, guardar em frascos de polietileno bem vedados e manter em congelador.

### **3.3. Estudo II. Especificação de metais pesados em solução de solo**

#### **3.3.1. Extração da solução do solo**

Foi utilizado o método da centrifugação descrito por Elkhatib et al. (1987), conforme segue:

1. Colocar solo seco ao ar e moído (peneira de 2 mm) em cilindro de PVC com papel filtro analítico (nº 42) colado ao fundo, procurando não compactá-lo;

2. Colocar o cilindro em copo plástico (50 ml) contendo água deionizada suficiente para atingir a umidade gravimétrica específica de cada solo (equivalente a capacidade de campo), com absorção por capilaridade;
3. Deixar em repouso de um dia para outro (12 horas);
4. Colocar o cilindro dentro de tubo de centrífuga de 50 ml contendo um suporte e uma placa perfurada; equilibrar o peso dos conjuntos em pares;
5. Centrifugar a 4.000 rpm por 30 min.;
6. Recolher a solução em frascos de polietileno e proceder as determinações.

### 3.3.2. Determinações

Na solução do solo, foram determinados os teores totais de metais pesados (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) através de espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite e/ou espectrofotômetro de absorção atômica por atomização em chama de ar-acetileno; pH, Al, Fe, K, Ca, Mg, Mn e Na, conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). Para este trabalho, assumiu-se que os elementos Fe e Mn encontravam-se totalmente em solução em suas formas reduzidas ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Os ânions cloreto, nitrato, fosfato e sulfato foram determinados através de cromatografia iônica (Sistema de Cromatografia de Íons composto por bomba LC-10AD, detector de condutividade CDD-6A e integrador C-R6A), marca Shimadzu, com coluna de troca aniônica IonPac AS 14 (250 x 4 mm), pré-coluna IonPac AG 14 (50 x 4 mm) e supressora ASRS-ULTRA 4 mm da firma Dionex.

O carbono total e o ânion carbonato (carbono inorgânico) foram determinados através do Analisador de C Orgânico Total modelo TCO – V csh, marca Shimadzu. Essas determinações foram necessárias para estimar a especiação química dos metais na solução do solo, de acordo com o programa MiteqA2 versão 3.2 (Allison et al., 1991).

Toda a vidraria utilizada foi imersa em  $\text{HNO}_3$  50% por 24 horas e após, lavada três vezes com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada-deionizada; foram utilizados os ácidos perclórico, nítrico e clorídrico da marca MERCK tanto na extração dos metais como no preparo da solução de limpeza. Para o preparo das curvas de

calibração foi utilizado o padrão secundário (50 mg L<sup>-1</sup> de Cu, 20 mg L<sup>-1</sup> de Zn, 20 mg L<sup>-1</sup> de Cd, 50 mg L<sup>-1</sup> de Ni e 100 mg L<sup>-1</sup> de Pb) preparado conforme Scolmeister (1999), a partir de padrões primários da marca MERCK, sendo utilizado para as curvas o mesmo procedimento adotado na digestão do solo.

### **3.4. Análise estatística**

Todas as análises estatísticas foram feitas pelo programa SAS (1996).

Foi utilizada a análise de variância complementada por teste de comparações múltiplas (Tukey), ao nível de 5% de significância, para verificar diferenças estatisticamente significativas no rendimento de matéria seca entre tratamentos e entre solos nas culturas do milho e da aveia preta. Foram calculados coeficientes de determinação linear simples e múltipla entre os teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn extraídos pelos diferentes extratores e especiados pelo MinteqA2 com os teores destes elementos absorvidos pelas plantas de milho e aveia preta, bem como com as quantidades de metais deslocadas para as camadas subsuperficiais.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Estudo I. Extração seqüencial de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul**

#### **4.1.1. Distribuição dos metais pesados nas frações da extração seqüencial**

O predomínio dos metais nas diferentes frações do solo depende em grande parte da natureza do elemento. Por esse motivo, os resultados e discussões sobre a extração seqüencial de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos seis solos serão apresentados separadamente para cada metal.

A quantidade total do metal obtida pela soma das concentrações encontradas em cada fração foi menor ou maior do que o total obtido com uma extração única com  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  (Tabela 4). Isso deve-se, provavelmente, às perdas de material durante os processos de extração seqüencial e/ou a falta de especificidade dos extratores. Por esse motivo, conforme recomendação de McLaren & Crawford (1973), a adequabilidade da metodologia de extração deve ser testada por análise de regressão entre o teor total determinado pela digestão com  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  e a soma dos teores obtidos nas frações. Desse modo, os resultados mostraram que mesmo diferindo em valores absolutos, as quantidades dos metais determinadas nas extrações seqüenciais apresentaram alta relação com os teores totais (Tabela 5). Assim, mesmo que os resultados do fracionamento não correspondam exatamente aos valores “reais” da concentração dos metais nas diferentes frações, estes podem apresentar coerência em termos relativos, podendo ser considerados satisfatórios, tendo em vista os possíveis erros a que esta metodologia está sujeita. Porém, a observação das regressões e dos coeficientes apresentados na Tabela 5 sugere que para o cádmio os extratores, ou parte deles, utilizados na extração

seqüencial não seriam os mais adequados. É possível, também, que o fato esteja relacionado à imprecisão das leituras, devido ao cádmio ser o metal que se encontrava em menores concentrações (ppb) nas frações solúvel e trocável.

TABELA 4. Porcentagem de metais recuperados pela extração seqüencial em relação ao teor total determinado por uma única extração (HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Solo	Tratamento	Metal				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
		----- % -----				
PVd1	1	91,5	97,5	151,0	134,9	93,8
	2	102,3	77,7	133,0	82,6	98,9
	3	110,0	98,0	81,8	100,8	100,9
NVdf1	1	97,0	90,5	100,0	97,9	85,3
	2	93,9	96,9	112,5	96,1	101,2
	3	84,0	99,8	121,1	99,0	87,7
CHa2	1	101,0	97,0	87,5	96,6	98,4
	2	93,8	96,4	142,9	97,0	121,6
	3	88,7	98,0	90,6	101,4	73,3
LVd3	1	96,7	96,4	108,2	94,8	126,8
	2	105,0	96,2	127,0	97,0	115,3
	3	71,2	98,9	125,0	99,4	123,5
CHa1	1	97,8	91,5	117,6	101,3	93,0
	2	99,7	97,4	120,8	103,8	79,5
	3	71,6	101,3	84,9	99,1	139,0
LVdf 1	1	98,6	92,9	115,0	98,1	112,3
	2	97,5	96,1	100,0	99,6	120,0
	3	96,5	99,2	101,7	99,0	120,6

Tabela 5. Equações de regressão e coeficientes de determinação entre os teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn totais determinados pela digestão com  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  (x) e os teores obtidos pela soma das frações (y)

Metal	Equação	R <sup>2</sup>
Cobre	$Y = 3,32 + 1,004 X$	0,99 <sup>***</sup>
Zinco	$Y = 4,33 + 0,9956X$	0,99 <sup>***</sup>
Cádmio	$Y = - 124,4 + 0,99X$	0,93 <sup>***</sup>
Chumbo	$Y = 0,56 + 1,0039 X$	0,99 <sup>***</sup>
Níquel	$Y = 1,3089 + 1,058X$	0,95 <sup>***</sup>

<sup>\*\*\*</sup> significativo a 5, 1 e 0,1 % de probabilidade, respectivamente.

#### 4.1.2. Teores de cobre nas frações da extração seqüencial

As quantidades de cobre determinadas nas diferentes frações da extração seqüencial são apresentadas na Tabela 6. A distribuição porcentual dessas quantidades nas diferentes frações é mostrada nas Figuras 1, 2 e 3. A maior quantidade de cobre em todos os tratamentos foi determinada nas frações orgânicas (DTPA e NaOH) e residual ( $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ ). Gaivizzo (2001), utilizando estes mesmos extratores, obteve resultados similares em um Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico tratado com lodo petroquímico.

A maior retenção do cobre pela fração orgânica confirma a capacidade deste metal em formar complexos estáveis com a matéria orgânica, pelas reações com os grupos COOH e OH fenólicos (Schnitzer, 1969). Como não se utilizou um extrator específico para os metais ligados aos óxidos nesta pesquisa, assumiu-se que os mesmos foram quantificados na fração residual.

Com exceção dos solos CHa1 e NVdf1, observa-se nos demais solos, no Tratamento 3, em que não houve a adição de cobre ao solo, que as maiores porcentagens deste metal encontram-se na fração residual, sendo superiores à soma das frações orgânicas. Assim, pode-se inferir que em concentrações naturais deste elemento no solo, o mesmo ocupe preferencialmente sítios de adsorção em argilominerais e óxidos. À medida que ocorrem adições deste ou de outros metais competidores ao solo, estes sítios saturam-se, aumentando a proporção do metal na fração orgânica.

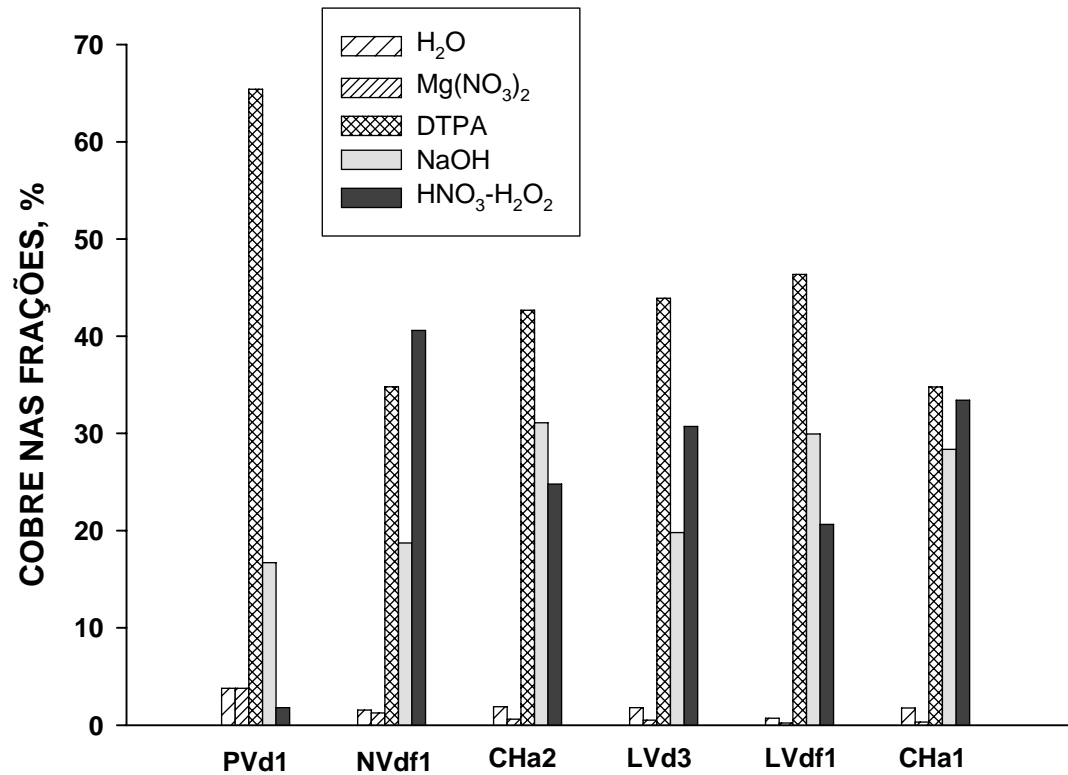


FIGURA 1. Distribuição porcentual do cobre nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1.



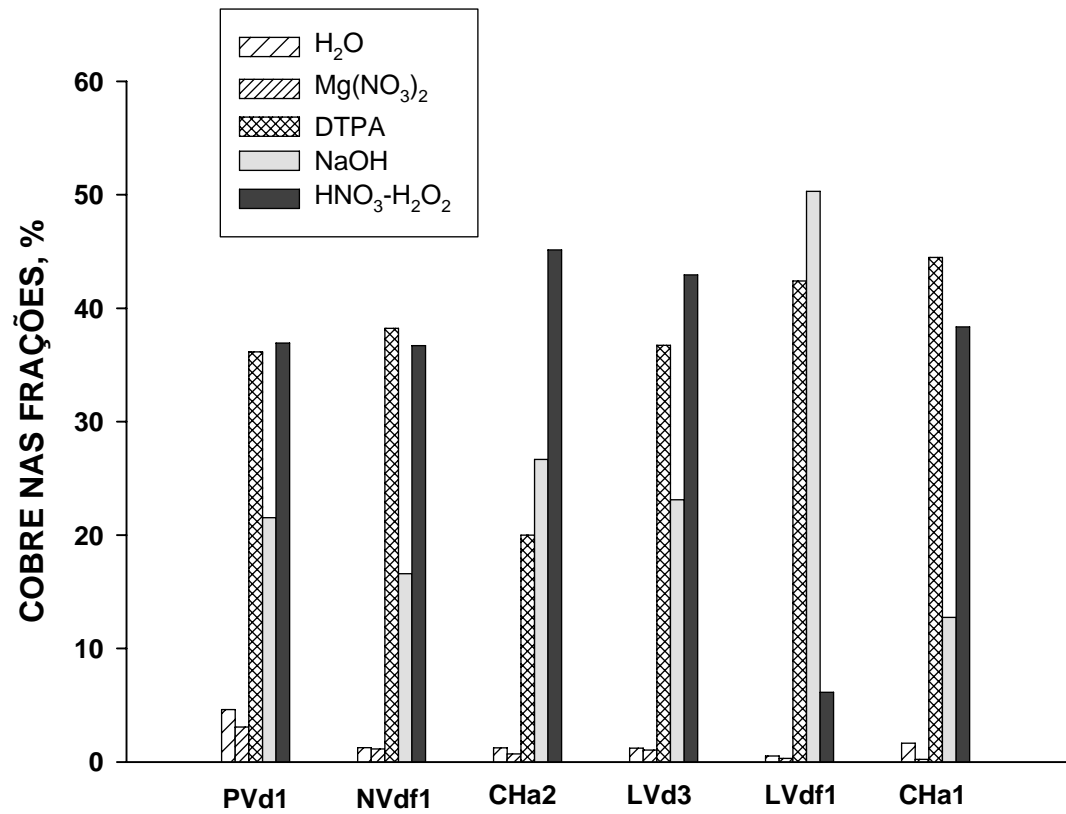


FIGURA 2. Distribuição porcentual do cobre nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (troçável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.

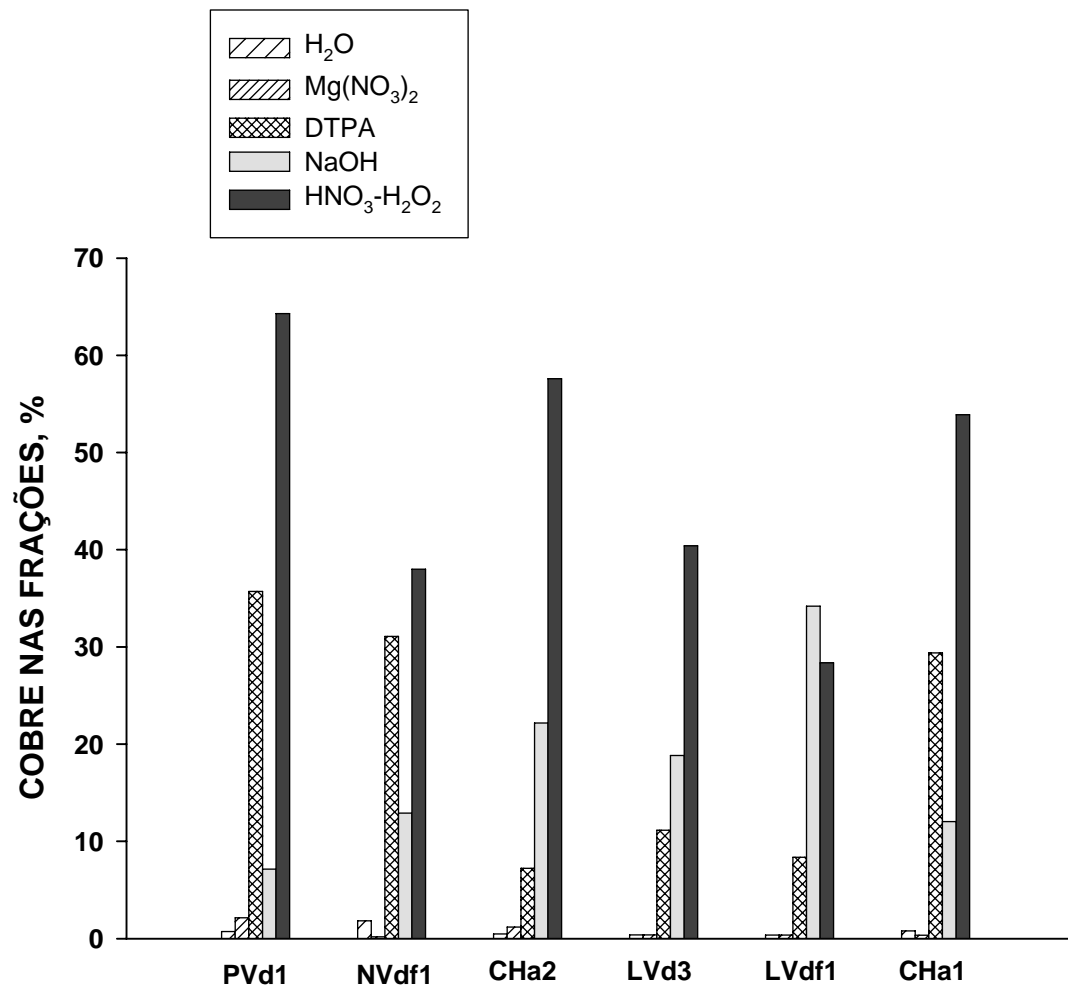


FIGURA 3. Distribuição porcentual do cobre nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 - 20 cm) dos solos no tratamento 3 (testemunha).

Tabela 6. Teores de cobre nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos

Solo	Trat. <sup>1</sup>	Extratores					Σ	Total
		H <sub>2</sub> O	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DTPA	NaOH	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
----- mg kg <sup>-1</sup> -----								
PVd1	1	1,9	1,9	32,9	8,4	0,9	46,0	50,3
	2	0,6	0,4	4,7	2,8	4,8	13,3	13,0
	3	0,01	0,03	0,5	0,1	0,9	1,5	1,4
NVdf1	1	2,6	2,1	58,3	31,4	68,0	162,4	167,5
	2	1,0	0,9	30,2	13,1	29,0	74,2	79,0
	3	1,0	0,1	17,1	7,1	20,9	46,2	55,0
CHa2	1	3,1	1,0	70,4	51,3	40,9	166,7	165,0
	2	0,9	0,5	14,4	19,2	32,5	67,5	72,0
	3	0,2	0,5	3,0	9,2	23,9	36,8	41,5
LVd3	1	2,8	0,8	68,5	30,9	47,9	150,9	156,0
	2	0,7	0,6	21,3	13,4	24,9	60,9	58,0
	3	0,1	0,1	2,9	4,9	10,5	18,5	26,0
CHa1	1	2,1	0,6	138,6	89,5	61,7	292,5	299,0
	2	0,5	0,3	40,7	48,3	5,9	95,7	96,0
	3	0,1	0,1	2,3	9,4	7,8	19,7	27,5
LVdf1	1	6,9	1,2	135,3	110,3	130,0	383,7	389,0
	2	2,9	0,4	78,5	22,5	67,7	172,0	176,5
	3	0,9	0,4	33,2	13,6	60,9	109,0	113,0

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.

Resultados semelhantes foram encontrados por Matos et al. (1996), que observaram forte retenção do elemento em todos os horizontes de um Latossolo Vermelho Amarelo, e não apenas naqueles onde os teores de argila e/ou matéria orgânica foram mais elevados, mas também no horizonte C, no qual as frações silte e areia eram predominantes. Esta particularidade parece conferir a este elemento alta afinidade por diversos componentes do solo.

Observa-se, também, em todos os tratamentos e em todos os solos que pequenas quantidades do cobre foram encontradas nas frações solúvel e trocável. Em estudo utilizando análise de trilha, Araújo et al. (2002) verificaram efeitos diretos do carbono orgânico e da argila sobre a adsorção de cobre em amostras de horizontes superficiais de 12 solos brasileiros. Segundo estes autores, a ausência de efeito direto da CTC na adsorção do cobre demonstra, possivelmente, uma menor contribuição da adsorção não específica para este metal.

O átomo de cobre apresenta na camada eletrônica mais externa um elétron desemparelhado e na camada imediatamente abaixo 18 elétrons. Esta característica proporciona a este elemento maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica (Canellas et al., 1999), presentes principalmente nos grupos funcionais carboxila e OH fenólicos de substâncias húmicas e no grupo OH da caulinita e de óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. Esta particularidade pode promover a formação de ligações covalentes, indicando a formação de complexos estáveis do tipo esfera interna (Araújo et al., 2002).

#### **4.1.3. Teores de zinco nas frações da extração seqüencial**

As quantidades de zinco determinadas nas diferentes frações da extração seqüencial são apresentadas na Tabela 7. A distribuição porcentual dessas quantidades nas diferentes frações é mostrada nas Figuras 4, 5 e 6. O zinco predominou na fração residual ( $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ ) nas amostras de todos os solos, com percentuais variando entre 37,2 e 91,2 %. O predomínio nesta forma de retenção é indicativo de forte ligação do zinco às estruturas dos filossilicatos e óxidos.

O zinco apresentou-se na fração solúvel em água e na trocável em maiores porcentagens do que o cobre. Em estudo de competição entre íons,

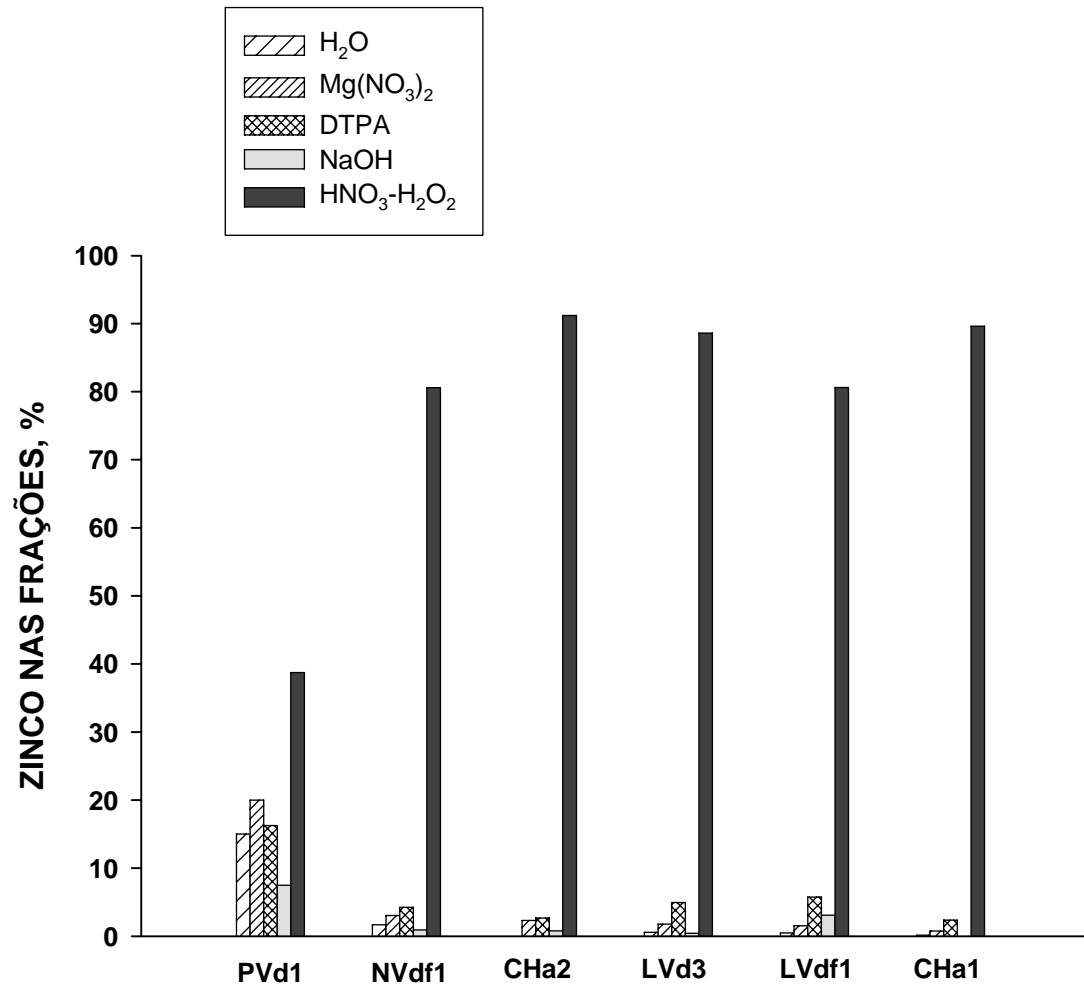


FIGURA 4. Distribuição porcentual do zinco nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (troçável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1 (testemunha).

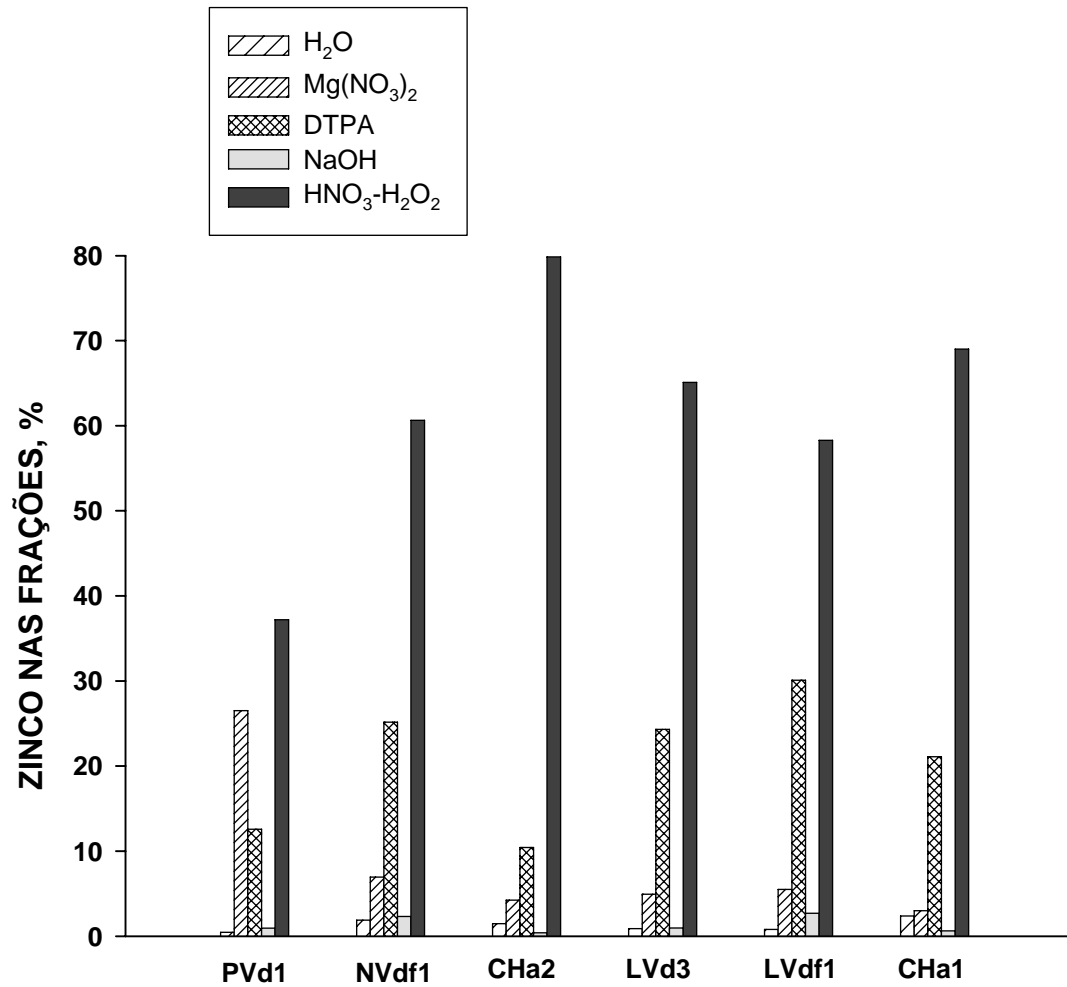


FIGURA 5. Distribuição percentual do zinco nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (troçável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.

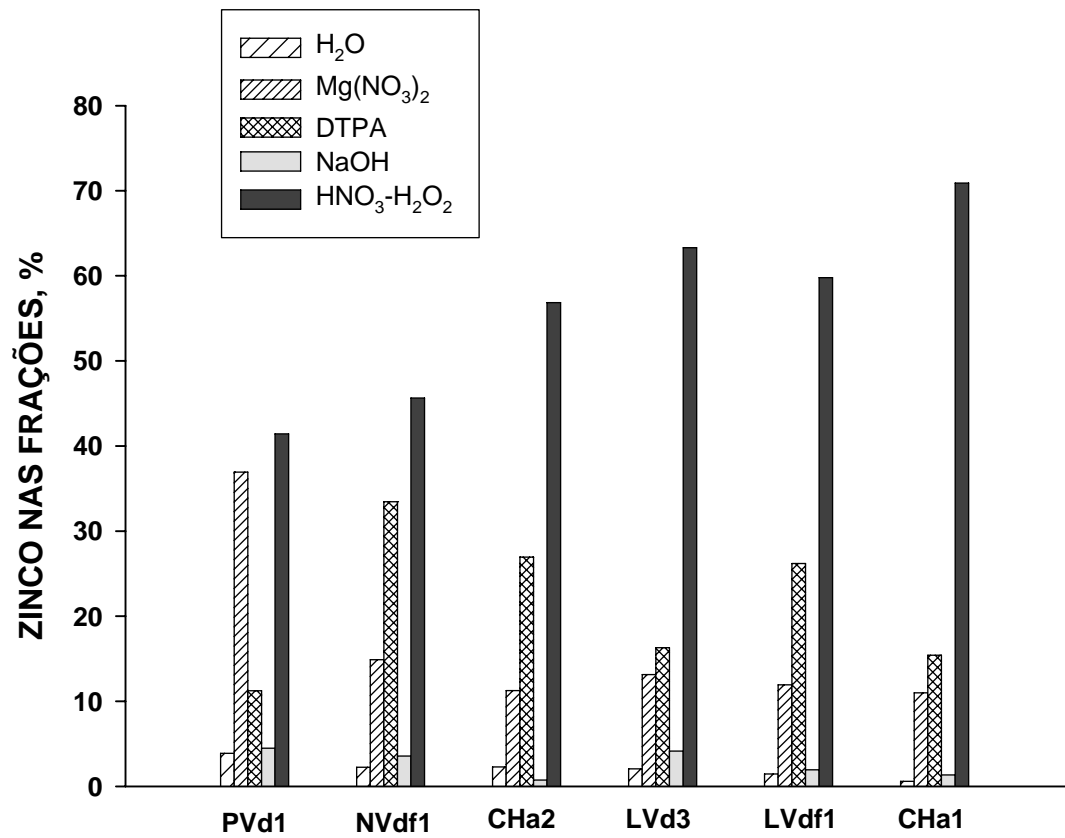


FIGURA 6. Distribuição porcentual do zinco nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 3.

Tabela 7. Teores de zinco nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos

Solo	Trat. <sup>1</sup>	Extratores					Σ	Total
		H <sub>2</sub> O	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DTPA	NaOH	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
PVd1	1	1,2	1,6	1,3	0,6	3,1	7,8	8,0
	2	0,1	5,7	2,7	0,2	8,0	16,7	21,5
	3	1,9	18,1	5,5	2,2	20,3	48,0	49,0
NVdf1	1	1,1	2,0	2,8	0,6	53,2	59,7	66,0
	2	1,8	6,6	23,9	2,2	57,6	92,1	95,0
	3	5,2	34,3	77,1	8,2	105,2	230,0	230,5
CHa2	1	0,018	1,8	2,1	0,6	71,6	76,1	78,5
	2	1,9	5,4	13,3	0,5	101,8	122,9	127,5
	3	5,8	58,8	69,0	1,9	145,5	251,0	256,0
LVd3	1	0,4	1,2	3,4	0,3	60,7	66,0	68,5
	2	1,0	5,6	27,6	1,1	73,9	109,2	113,5
	3	3,9	25,1	31,1	7,9	120,9	188,9	191,0
CHa1	1	0,3	1,0	3,7	2,0	52,0	59,0	64,5
	2	1,4	9,6	52,5	4,7	101,7	169,9	174,5
	3	6,8	56,0	122,9	9,1	280,7	475,5	469,5
LVdf1	1	0,2	1,0	3,2	0,02	121,9	126,3	136,0
	2	6,1	7,7	54,1	1,6	177,0	246,5	256,5
	3	3,6	68,2	95,7	8,3	440,3	616,1	621,0

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.



Kurdi & Doner (1983) observaram que a adsorção de cobre não foi afetada significativamente pela presença de zinco, mas concentrações de cobre na faixa de  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  inibiram completamente a adsorção de zinco em um solo com baixa capacidade de troca de cátions. Segundo Matos et al. (1996), a retenção preferencial do cobre nas frações não trocáveis (orgânicas e residual) indica que, em condições de competição iônica com o zinco, esse metal (cobre) é adsorvido preferencialmente, ocupando sítios de maior energia (ligações covalentes), restando ao zinco a ocupação de sítios de menor energia (ligações eletrostáticas).

Tessier et al. (1979) encontraram que a maior parte do zinco total em solos poluídos e em sedimentos estava associada a óxidos de ferro e manganês. Conforme Spark et al. (1995), o zinco pode ser adsorvido eletrostaticamente na superfície da caulinita e de óxidos (adsorção não específica) ou especificamente formando ligações covalentes com o oxigênio da estrutura dos minerais. No entanto, Hsu (1989) considera que metais de transição com menor eletronegatividade, como o zinco, apenas poderão substituir o  $\text{H}^+$  dos grupos  $\text{OH}_2$  ou  $\text{OH}$  da superfície da caulinita, hidróxidos e óxidos de ferro e alumínio, em valores maiores de pH, originando assim complexos na superfície da caulinita e dos óxidos do tipo mineral –  $\text{OH}$  – metal.

A presença de  $\text{Ca}^{2+}$  também pode aumentar a mobilidade no solo de alguns metais por competir por pontos de adsorção na superfície de argilominerais e óxidos. Essa competição parece ser maior para zinco e cádmio do que para cobre e chumbo (Kiekens, 1983). Segundo este autor, esse fenômeno ocorre porque zinco e cádmio são retidos preferencialmente nos solos por forças eletrostáticas, enquanto cobre e chumbo são mais efetivos em formar ligações específicas (complexos de esfera interna), sendo portanto mais estáveis.

#### **4.1.4. Teores de chumbo nas frações da extração seqüencial**

As quantidades de chumbo determinadas nas diferentes frações da extração seqüencial são apresentadas na Tabela 8. A distribuição porcentual dessas quantidades nas diferentes frações é mostrada nas Figuras 7, 8 e 9. O chumbo predominou nas frações residual ( $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ ) e orgânica (DTPA), em todos os solos e tratamentos, concentrando-se principalmente na fração

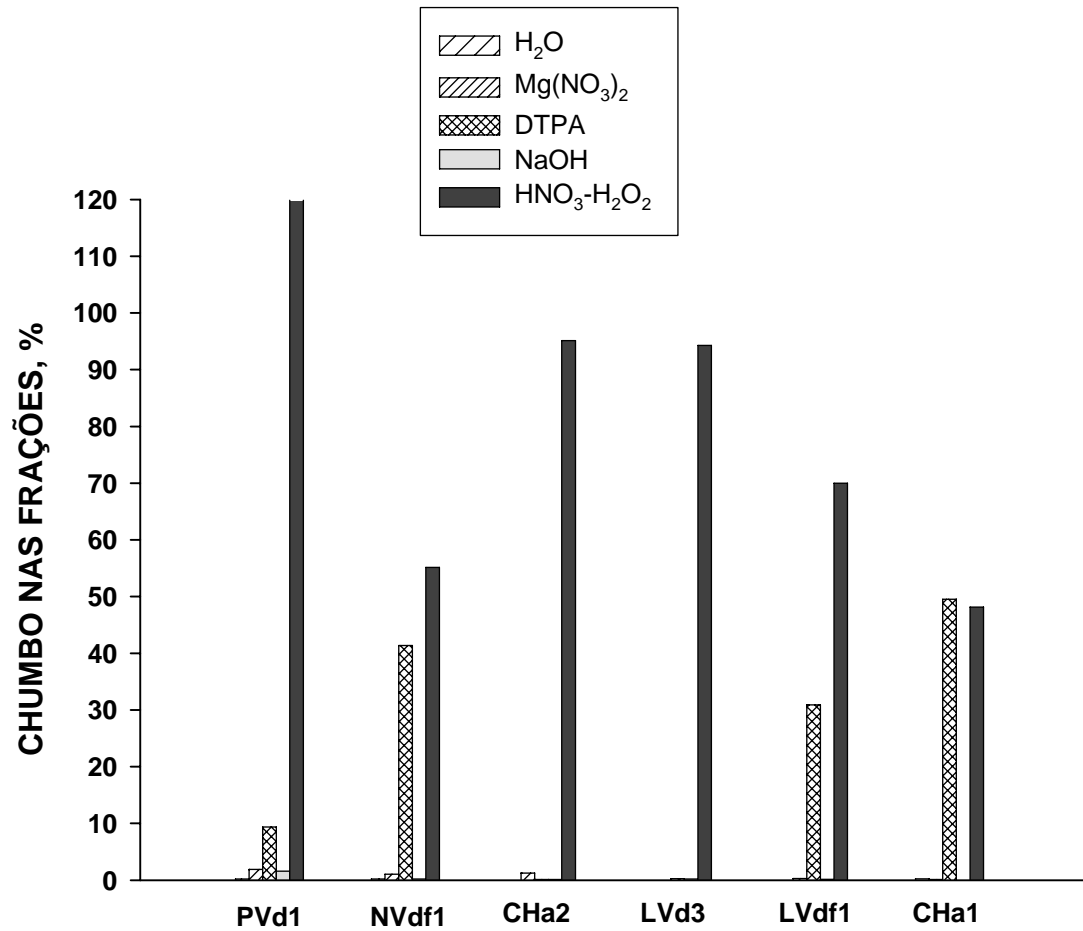


FIGURA 7. Distribuição porcentual do chumbo nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1 (testemunha).

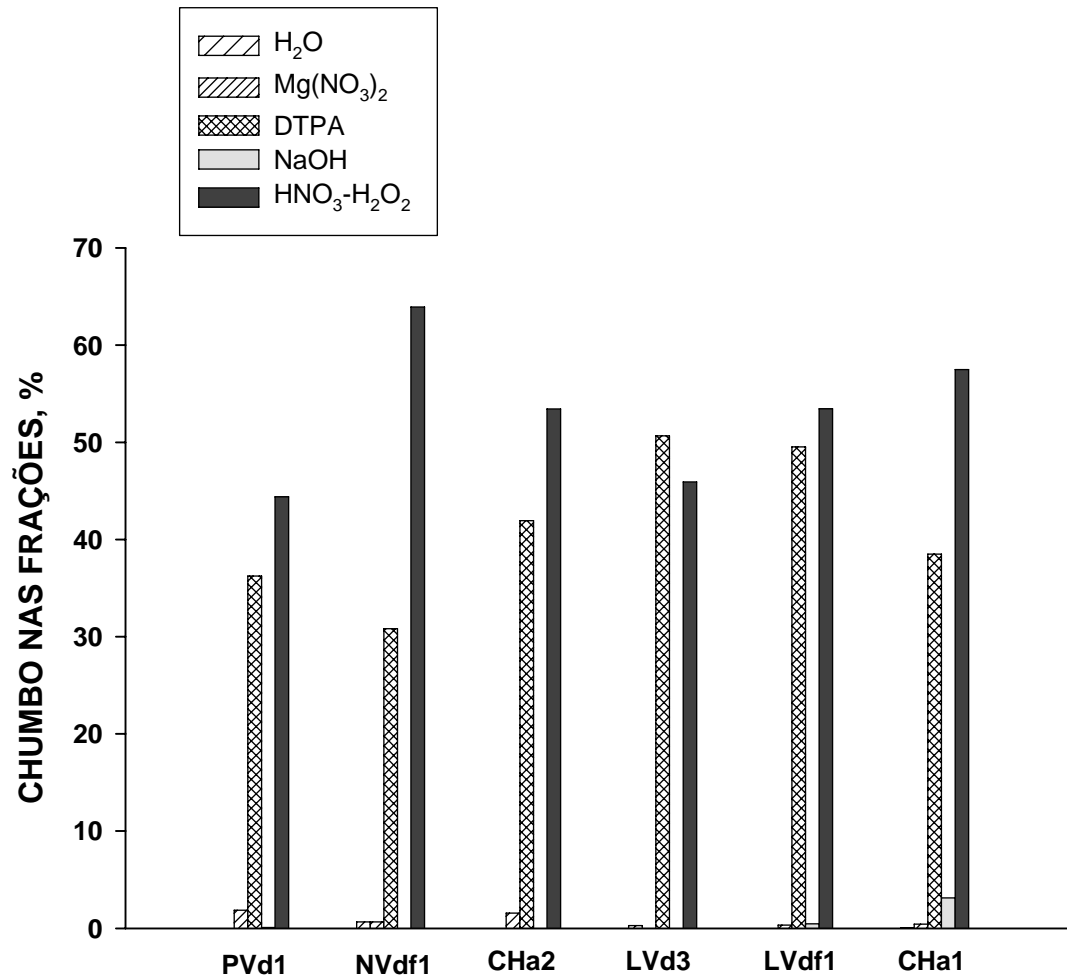


FIGURA 8. Distribuição percentual do chumbo nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.

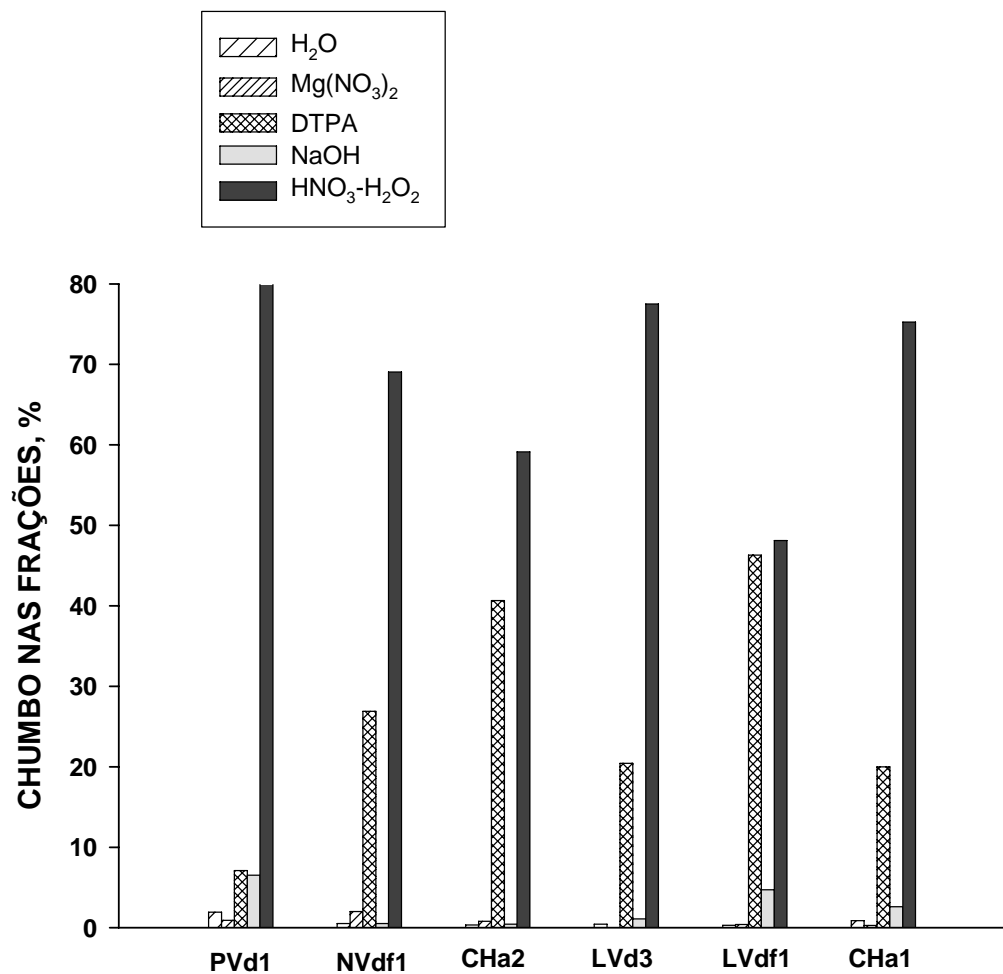


FIGURA 9. Distribuição porcentual do chumbo nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.

Tabela 8. Teores de chumbo nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos

Solo	Trat. <sup>1</sup>	Extratores					Σ	Total
		H <sub>2</sub> O	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DTPA	NaOH	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
PVd1	1	0,006	0,06	0,3	0,05	3,9	4,3	3,2
	2	0,009	0,9	17,4	0,04	21,3	39,6	48,0
	3	3,2	1,5	11,8	10,8	140,0	167,3	166,0
NVdf1	1	0,05	0,3	12,0	0,05	16,0	28,4	29,0
	2	0,8	0,8	37,0	0,05	76,7	115,4	120,0
	3	2,1	8,1	109,0	2,1	280,0	401,3	405,5
CHa2	1	0,01	0,5	0,05	0,05	39,0	39,6	41,0
	2	0,05	2,5	67,1	0,05	85,5	155,2	160,0
	3	1,5	3,8	190,7	2,1	277,3	475,4	469,0
LVd3	1	0,006	0,01	0,05	0,04	19,8	19,9	21,0
	2	0,4	0,05	68,4	0,06	62,0	130,9	135,0
	3	2,1	0,05	97,8	5,2	371,2	476,4	479,0
CHa1	1	0,002	0,09	10,2	0,05	23,1	33,4	33,0
	2	0,07	0,9	136,2	1,3	147,0	285,5	275,0
	3	3,1	4,1	472,2	48,0	490,7	1018,1	1023,0
LVdf1	1	0,09	0,05	21,3	0,04	20,7	42,2	43,0
	2	0,2	1,2	110,5	9,0	165,0	285,9	287,0
	3	9,0	2,9	204,6	26,7	770,0	1013,2	1023,0

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.

residual. Essa distribuição confirma o comportamento típico deste elemento em solos contaminados, ou seja, apresenta alta retenção, baixa mobilidade e biodisponibilidade (Alloway, 1995). Por esse motivo, o chumbo é considerado um dos metais menos móveis no solo, podendo ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em condições de alto pH (McBride, 1994). Neste estudo, isso pôde ser evidenciado pelas pequenas porcentagens do elemento nas frações solúvel em água e trocável em todos os tratamentos, indicando pequena contribuição da adsorção não específica (eletrostática) para este elemento.

Araújo et al. (2002) verificaram em 12 classes de solos brasileiros que o chumbo apresentou maior afinidade pelo grupo funcional OH presente na superfície da caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas. Esta última observação pode explicar as pequenas quantidades do elemento extraídas com o extrator NaOH (fração orgânica). Este extrator provoca o rompimento das pontes de  $H^+$  das moléculas orgânicas entre si e com a superfície do mineral e promove reações de troca de ligantes entre as hidroxilas do meio e os grupos carboxílicos e fenólicos das moléculas de substâncias húmicas, pelos quais a mesma encontra-se coordenada na superfície hidroxilada do mineral (Stevenson, 1995). Dessa forma, o NaOH extrai as substâncias húmicas do solo e, conseqüentemente, os metais a elas complexados. Neste sentido, uma outra hipótese para explicar o predomínio de chumbo na fração residual em relação às outras frações é que, apesar da utilização de dois extratores (DTPA e NaOH) para extrair as frações orgânicas, estes não tenham sido suficientemente eficientes, sobrando ainda material orgânico altamente estável para ser solubilizado pela digestão com  $HNO_3 - H_2O_2$ .

#### **4.1.5. Teores de níquel nas frações da extração seqüencial**

As quantidades de níquel determinadas nas diferentes frações da extração seqüencial são apresentadas na Tabela 9. A distribuição porcentual dessas quantidades nas diferentes frações é mostrada nas Figuras 10, 11 e 12. O níquel foi encontrado predominantemente em todas as amostras dos seis

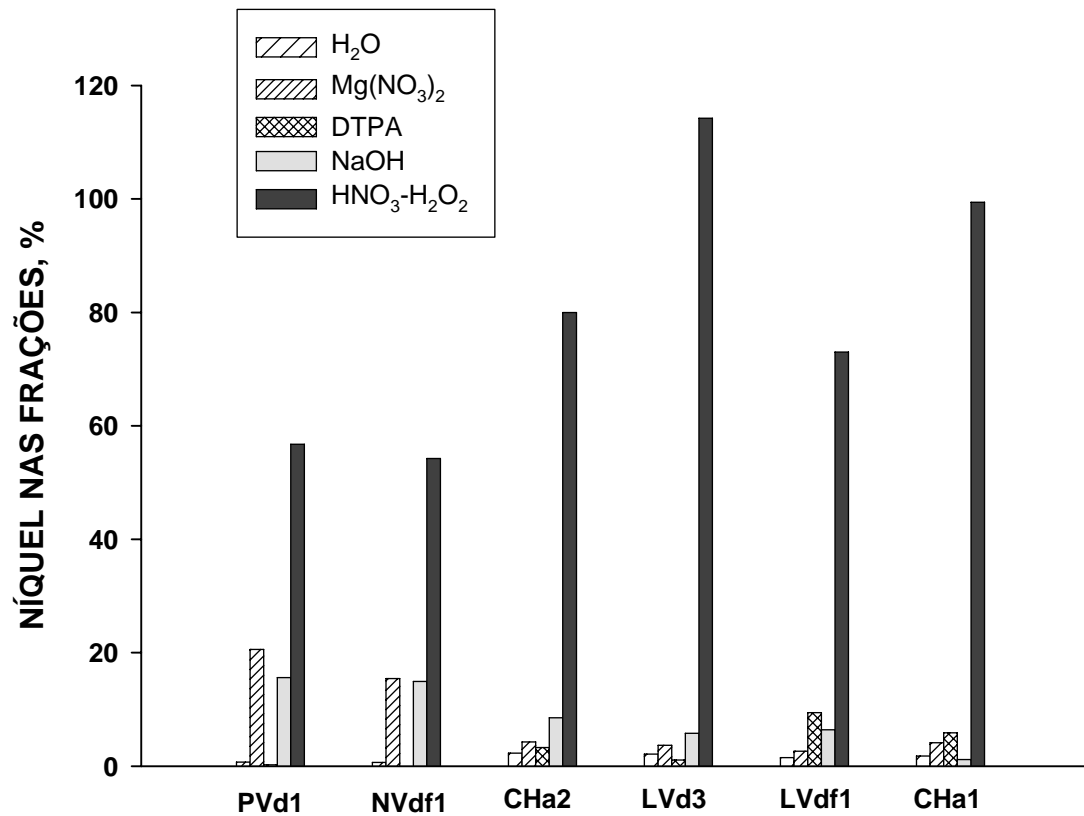


FIGURA 10. Distribuição porcentual do níquel nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (troçável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1.

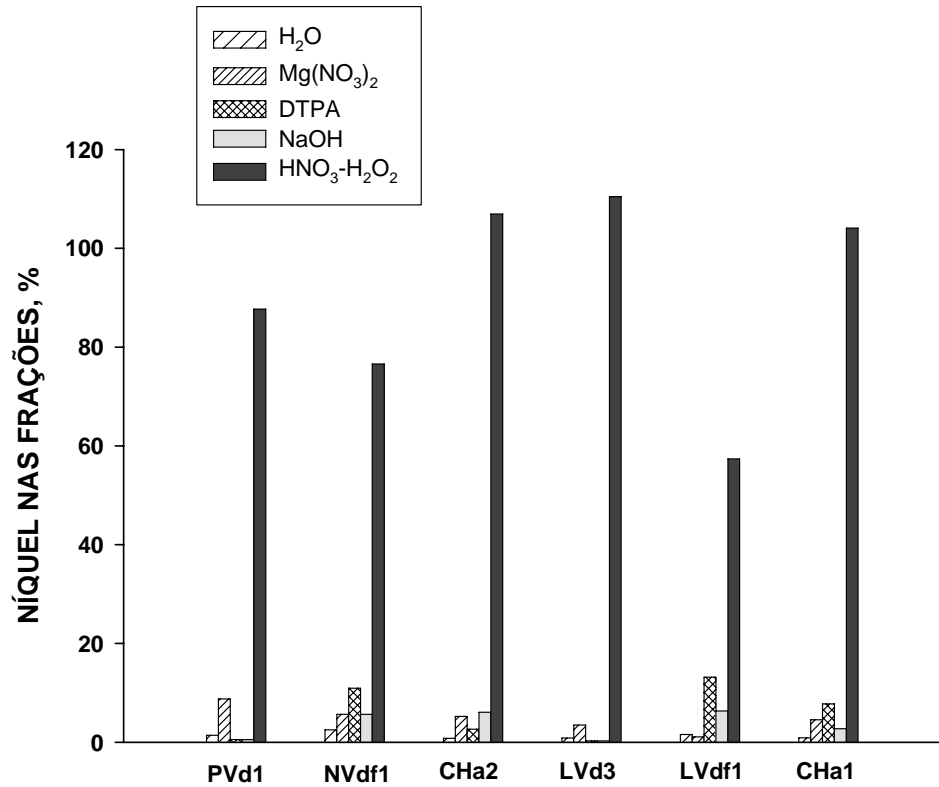


FIGURA 11. Distribuição porcentual do níquel nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (troçável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.



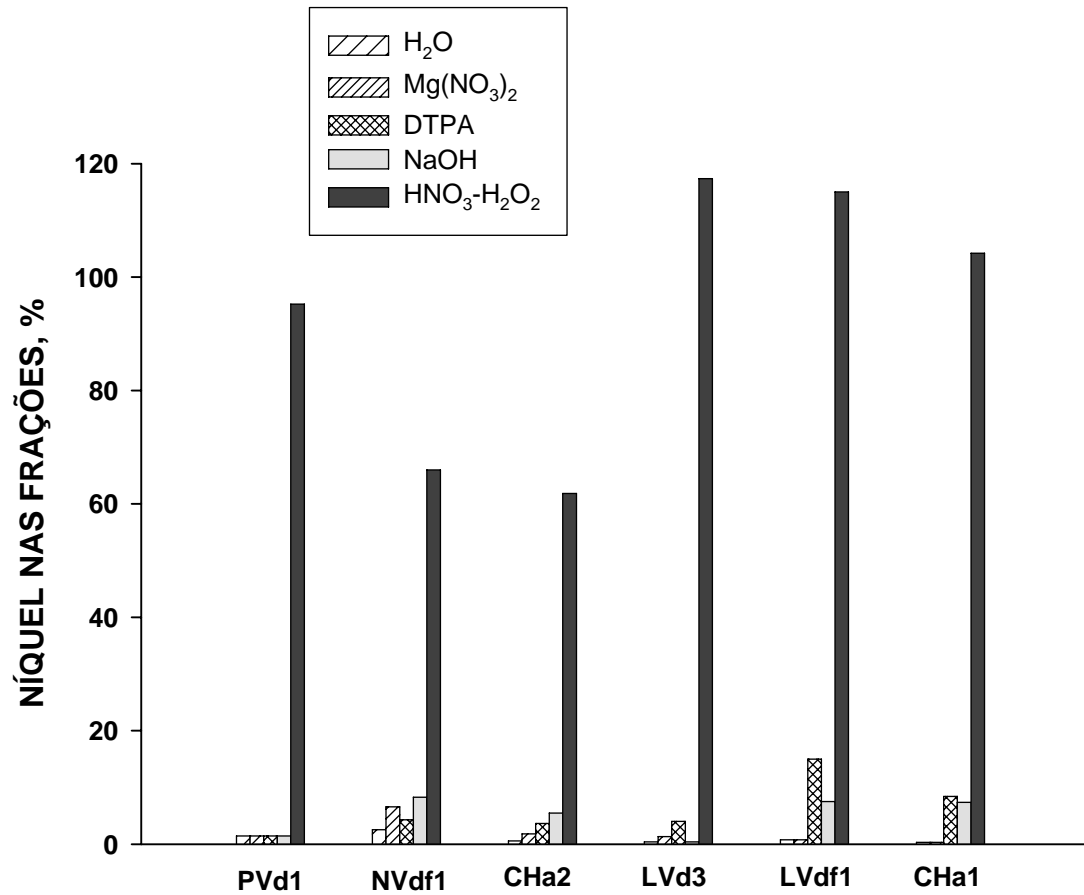


FIGURA 12. Distribuição porcentual do níquel nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (trocável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 3 (testemunha).

Tabela 9. Teores de níquel nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos

Solo	Trat. <sup>1</sup>	Extratores					Σ	Total
		H <sub>2</sub> O	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DTPA	NaOH	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
----- mg kg <sup>-1</sup> -----								
PVd1	1	0,10	2,9	0,03	2,2	8,0	23,2	14,1
	2	0,08	0,5	0,03	0,03	5,0	5,6	5,7
	3	0,03	0,03	0,03	0,03	2,0	2,1	2,1
NVdf1	1	0,3	7,1	0,03	6,9	24,9	39,2	46,0
	2	0,8	1,8	3,5	1,8	24,5	32,4	32,0
	3	0,9	2,3	1,5	2,9	23,1	30,7	35,0
CHa2	1	0,7	1,3	1,0	2,6	24,4	30,0	30,5
	2	0,09	0,6	0,3	0,7	12,3	14,0	11,5
	3	0,03	0,1	0,2	0,3	3,4	4,0	5,5
LVd3	1	0,4	0,7	0,2	1,1	21,7	24,1	19,0
	2	0,1	0,4	0,03	0,03	12,7	13,3	11,5
	3	0,03	0,1	0,3	0,03	8,8	9,3	7,5
CHa1	1	0,8	1,4	5,0	3,4	38,7	49,3	53,0
	2	0,3	0,2	2,5	1,2	10,9	15,1	19,0
	3	0,03	0,03	0,6	0,3	4,6	5,6	4,0
LVdf1	1	0,6	1,4	2,0	0,4	33,8	38,2	34,0
	2	0,2	1,0	1,7	0,6	22,9	26,4	22,0
	3	0,03	0,03	0,8	0,7	9,9	11,5	90,5

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.

solos e em todos os tratamentos na fração residual ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ), o que indica a maior afinidade do níquel pelos grupos funcionais dos óxidos e filossilicatos.

À medida em que aumentaram as concentrações do elemento nos solos, aumentou também a sua presença nas frações solúvel e trocável. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, a baixas concentrações, os metais são adsorvidos através de ligações específicas, preferencialmente em relação a cátions maiores, como sódio, cálcio e magnésio. Porém, com o aumento da concentração do metal, passam a ocorrer ligações menos energéticas (eletrostáticas) e a competição com íons maiores e com outros metais torna-se importante (O'Connor et al., 1984).

Segundo McBride (1994), o  $\text{Ni}^{2+}$  é quase tão eletronegativo quanto o  $\text{Cu}^{2+}$ ; este fato e sua estrutura eletrônica favorecem a formação de complexos com a matéria orgânica que são comparáveis em estabilidade aos do cobre. No entanto, observa-se maiores concentrações de níquel nas frações solúvel em água e trocável no tratamento 1, onde ocorreram as maiores adições deste elemento associadas ainda as maiores adições de cobre. Isto pode indicar, que apesar do níquel predominar nas frações residual e orgânicas, a afinidade das suas ligações é menor do que as do cobre com estes constituintes, refletindo-se em maiores concentrações deste elemento na fração solúvel em água.

#### **4.1.6. Teores de cádmio nas frações da extração seqüencial**

As quantidades de cádmio determinadas nas diferentes frações da extração seqüencial são apresentadas na Tabela 10. A distribuição porcentual dessas quantidades nas diferentes frações é mostrada nas Figuras 13, 14 e 15. O cádmio foi entre, os metais estudados, o que apresentou maior percentual nas frações solúvel em água e trocável, evidenciando a maior participação de ligações menos energéticas (eletrostáticas) e, conseqüentemente, possibilitando dessa forma uma maior mobilidade do metal no solo. No entanto, este metal foi também bastante retido nas frações orgânicas e residual em todos os solos e tratamentos, indicando que, em condições de baixa competição com outros cátions, ele tem tendência de permanecer também sob formas menos disponíveis, permanecendo adsorvido especificamente à matéria orgânica, minerais silicatados e óxidos.

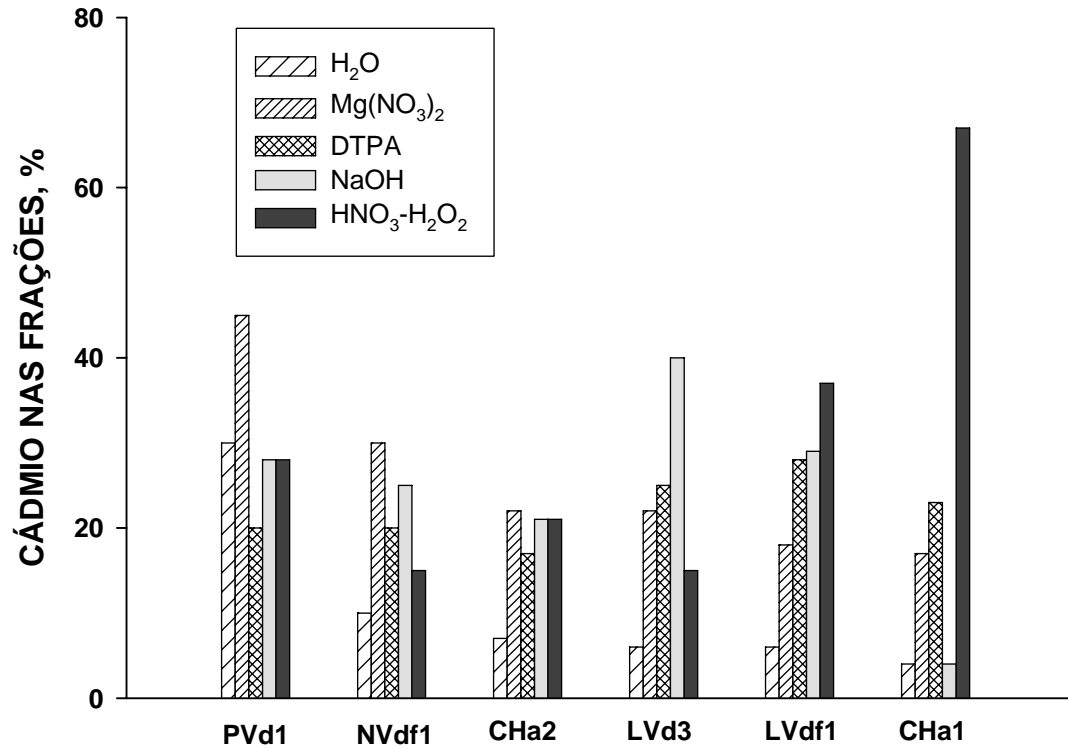


FIGURA 13. Distribuição porcentual do cádmio nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (troçável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 1 (testemunha).

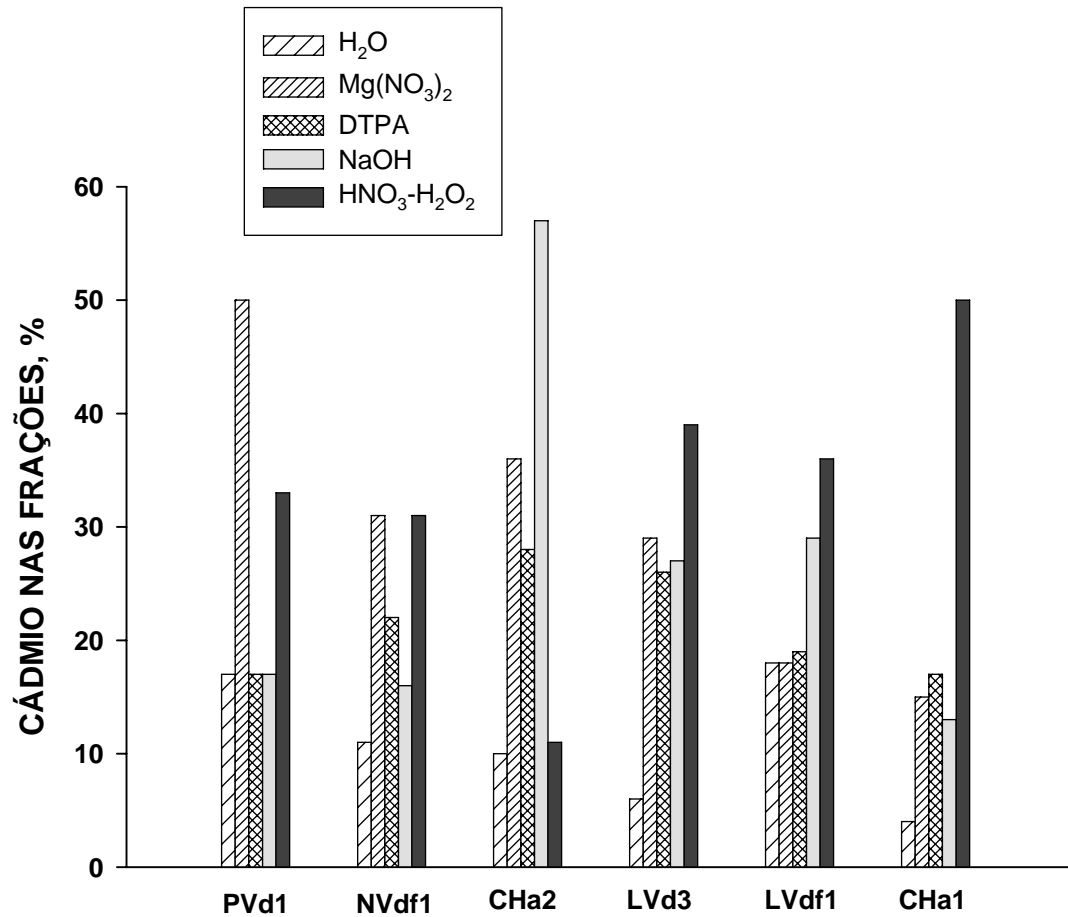


FIGURA 14. Distribuição porcentual do cádmio nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (troçável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 2.

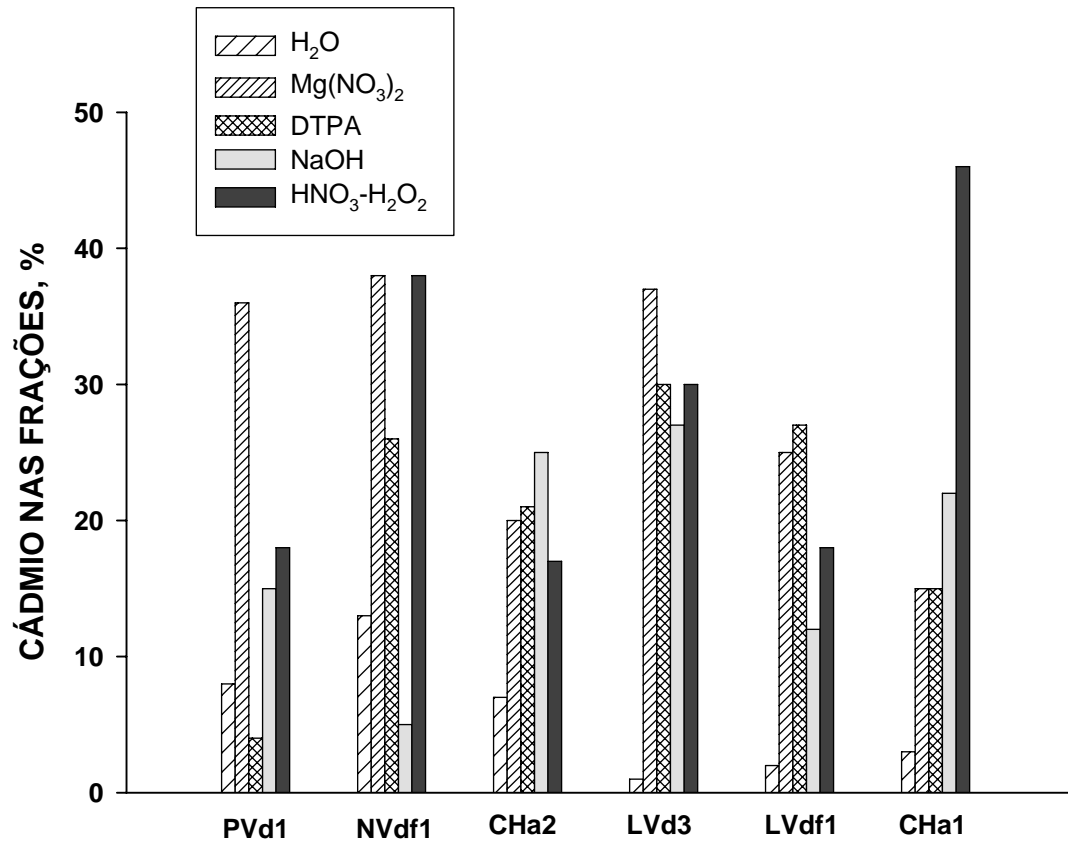


FIGURA 15. Distribuição porcentual do cádmio nas frações extraídas com H<sub>2</sub>O (solúvel), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (troçável), DTPA (orgânica), NaOH (orgânica) e HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (residual) na camada superficial (0 – 20 cm) dos solos no tratamento 3.

Tabela 10. Teores de cádmio nas frações da extração seqüencial em amostras da camada superficial (0-20 cm) dos solos

Solo	Trat. <sup>1</sup>	Extratores					Σ	Total
		H <sub>2</sub> O	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DTPA	NaOH	HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
PVd1	1	0,03	0,045	0,02	0,028	0,028	0,15	0,10
	2	0,05	0,15	0,05	0,05	0,1	0,40	0,30
	3	0,045	0,2	0,02	0,085	0,1	0,45	0,55
NVdf1	1	0,04	0,12	0,08	0,1	0,06	0,40	0,40
	2	0,09	0,25	0,18	0,13	0,25	0,90	0,80
	3	0,25	0,72	0,5	0,1	0,73	2,30	1,90
CHa2	1	0,16	0,52	0,4	0,51	0,51	2,10	2,4
	2	0,21	0,75	0,6	1,2	0,24	3,0	2,1
	3	0,23	0,65	0,67	0,79	0,56	2,90	3,2
LVd3	1	0,078	0,26	0,3	0,48	0,18	1,30	1,20
	2	0,095	0,43	0,39	0,41	0,58	1,90	1,50
	3	0,03	1,2	0,95	0,87	0,95	4,00	3,20
CHa1	1	0,1	0,3	0,47	0,5	0,63	2,00	1,70
	2	0,43	0,45	0,45	0,7	0,87	2,90	2,40
	3	0,09	1,35	1,44	0,67	0,95	4,50	5,30
LVdf1	1	0,069	0,35	0,47	0,07	1,34	2,30	2,00
	2	0,11	0,45	0,50	0,39	1,45	2,90	2,90
	3	0,18	0,9	0,9	1,32	2,70	6,00	5,90

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.

Observa-se também que a fração residual no LVdf1 predominou sobre as demais frações em todos os tratamentos, evidenciando a forte afinidade do cádmio pelos óxidos de ferro (hematita) constituintes dessa classe de solo.

Além de existirem evidências de que a adsorção eletrostática foi um dos mecanismos predominantes na adsorção de cádmio, uma outra hipótese para as altas concentrações deste elemento na fração solúvel seria a forte competição do zinco e do chumbo com este metal, tanto no tratamento em que ambos se encontram em teores naturais (Figura 13) como naqueles em que cádmio, chumbo e zinco foram adicionados aos solos (Figuras 14 e 15).

Da mesma forma, em um estudo com dois solos (Latossolo Vermelho-Amarelo e Argissolo Vermelho-Amarelo) tratados com lodos de esgoto enriquecidos com metais, Oliveira et al. (2003) observaram, pelas extrações seqüenciais, que compostos orgânicos solúveis formaram complexos especialmente com cádmio e zinco, mantendo elevados os teores destes elementos na fração solúvel em água durante todo o período experimental. Porém, cabe ressaltar que a ocorrência de uma alta concentração do metal solúvel, aliada a uma reduzida proporção deste na forma iônica livre, caracteriza a formação de complexos solúveis, tanto com macromoléculas (polissacarídeos, aminoácidos, ácidos orgânicos) quanto com substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos). No entanto, as interações entre ácidos húmicos e cátions metálicos se restringem às quantidades dos mesmos que são solúveis a um determinado pH, tendo em vista que, em baixo pH, os metais são solúveis e os ácidos húmicos não, ocorrendo o inverso em pH elevado. Já os ácidos fúlvicos são solúveis em ampla faixa de pH (Pombo, 1992). Assim, pode-se inferir que os compostos de menor peso molecular (ácidos orgânicos e ácidos fúlvicos) atuam como transportadores dos metais em solução, enquanto que compostos de alto peso molecular (ácidos húmicos) atuam como ligantes dos metais, imobilizando-os (Stevenson, 1995). Entretanto, o fato do metal estar presente na fração solúvel em água não evidencia que ele seja passível de ser absorvido por raízes, pois o teor solúvel pode incluir, em maior ou menor quantidade, espécies complexadas do metal que podem não estar disponíveis para a absorção pelas plantas.



O'Connor et al. (1984), em um estudo de adsorção com cádmio, observaram que dois mecanismos foram responsáveis pela retenção do metal em solos. O primeiro mecanismo foi a adsorção específica, que ocorreu quando foram adicionadas concentrações do metal de 0,01 a 10 mg L<sup>-1</sup>. Com maiores adições do elemento (100 a 1000 mg L<sup>-1</sup>), predominaram as reações de troca (ligações eletrostáticas). Os estudos de dessorção mostraram que o cádmio adicionado em baixas concentrações não foi removido quando em presença de uma solução de 0,05 M de cálcio, porém quando encontrava-se em concentrações maiores, foi removido significativamente pelo cálcio.

#### **4.1.7. Considerações gerais**

A extração seqüencial detectou diferenças entre os solos e entre os tratamentos que variaram de acordo com o metal considerado. De uma maneira geral, o incremento das doses adicionadas resultou no aumento das quantidades de metais presentes nas frações químicas de maior afinidade de cada metal, indicando assim a coerência do método utilizado.

A distribuição dos metais nas diferentes frações acompanhou as suas afinidades de adsorção, ou seja, as menores porcentagens do chumbo e do cobre nas frações mais biodisponíveis (solúvel e trocável) ocorreram, provavelmente, devido à formação de ligações de alta energia (complexos de esfera interna) com a fase sólida do solo (fração orgânica e mineral).

Já os metais cádmio, níquel e zinco, quando comparados a chumbo e cobre, apresentaram maiores proporções nas frações solúvel em água e trocável, evidenciando o predomínio de ligações menos energéticas (complexos de esfera-externa) e por isso mais passíveis de serem deslocados para a solução do solo. Porém não deve-se descartar a hipótese de que as frações mais lábeis ou biodisponíveis de cobre e chumbo podem ter sido perdidas nos primeiros anos do experimento, já que as unidades experimentais permaneceram expostas ao tempo durante aproximadamente dez anos.

Desse modo, com a utilização de extrações seqüenciais é possível, por exemplo, predizer se determinados metais encontram-se preferencialmente ligados à fração trocável do solo e dessa forma aplicar-se medidas mitigatórias específicas para os possíveis danos ambientais.

Entre essas medidas, pode-se destacar práticas de manejo, como, por exemplo, a calagem, que pode aumentar a carga líquida negativa superficial dos óxidos (elevando o pH para valores mais próximos do Ponto de Carga Zero) e conseqüentemente elevar a capacidade de troca de cátions do solo. Assim, a menos que existam ligantes na solução capazes de competir com o metal pela superfície dos grupos funcionais, o aumento do pH resulta em maior quantidade de metal adsorvido, resultando na redução da fitodisponibilidade e da lixiviação dos elementos. Da mesma forma, práticas que incrementem os teores de matéria orgânica também podem ser benéficas, favorecendo possivelmente a complexação dos metais. Porém, é difícil estabelecer a real contribuição da matéria orgânica na complexação e/ou solubilização dos metais pesados, visto que materiais orgânicos podem também formar complexos solúveis ou insolúveis com os metais, influenciando diretamente a sua disponibilidade.

Também é oportuno lembrar que a dinâmica das reações no sistema solo é muito complexa, ocorrendo provavelmente coexistência de formas e espécies de metais, bem como alterações constantes nestas, como, por exemplo, metais presentes inicialmente na forma trocável que com o tempo passam a ser adsorvidos especificamente. Neste sentido, os resultados obtidos a partir de extrações seqüenciais devem ser considerados mais sob o ponto de vista qualitativo do que quantitativo.

Contudo, esses resultados tornam-se mais pertinentes quando associados à biodisponibilidade de cada metal, representada pelo potencial de deslocamento para camadas subsuperficiais e absorção pelas culturas. Em vista disso, serão apresentadas a seguir as relações entre extrações seqüenciais dos metais com sua mobilidade no perfil e absorção por plantas.

#### **4.1.8. Mobilidade do Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos**

Considerando-se que neste estudo a ocorrência dos metais nas frações solúvel em água e trocável pode ser um indicativo de biodisponibilidade, aplicou-se aos dados obtidos o índice “fator de mobilidade” utilizado por Kabala & Singh (2001) para facilitar a comparação entre metais em solos com atributos físicos e químicos diferentes. Altos valores para o fator de mobilidade têm sido

interpretados como indicativos de alta biodisponibilidade de metais pesados em solos (Ma & Rao, 1997).

Considerando-se os três tratamentos aplicados nas amostras dos solos, ocorreram as seguintes seqüências de mobilidade com base no fator de mobilidade (Tabela 11): **PVd1**: Cd > Zn > Ni > Cu > Pb; **NVdf1**: Cd > Ni > Zn > Pb > Cu; **CHa2**: Cd > Zn > Ni > Cu > Pb; **LVd3**: Cd > Zn > Ni > Cu > Pb; **CHa1**: Cd > Zn > Ni > Cu > Pb e **LVdf1**: Cd > Zn > Ni > Cu > Pb.

Observando-se estas seqüências, verifica-se em todos os solos que o cádmio foi o metal mais móvel e o cobre e o chumbo os menos móveis. Também constata-se que os maiores valores do fator de mobilidade para todos os metais ocorreram nos solos PVd1 e NVdf1. O solo PVd1 (unidade regional Bom Retiro) caracteriza-se por apresentar maiores teores de areia (quartzo), fração argila com baixa CTC e, conseqüentemente, baixa fertilidade natural (distrófico). Da mesma forma, o solo NVdf1 (unidade regional Estação) também apresenta baixa CTC, pelo fato de apresentar predomínio de caulinita e óxidos de ferro (PCZ de 7,8 - 9,5) na fração argila. Em relação aos teores de matéria orgânica (Tabela 3), esses dois solos apresentam as menores quantidades em relação aos demais solos. Esses resultados evidenciam a importância da matéria orgânica, óxidos e minerais silicatados com alta CTC na adsorção de metais ao solo.

Resultados semelhantes foram encontrados por Forbes et al. (1976) em relação à afinidade dos metais pela goethita (Cu > Pb > Zn > Cd) e por Benjamin & Leckie (1981) para os óxidos de ferro em geral (Pb > Cu > Zn > Cd).

Assim, embora os óxidos de ferro possuam um elevado PCZ (7,8 a 9,5), estes óxidos juntamente com a matéria orgânica parecem ser os constituintes mais importantes do solo para reações de adsorção específica, principalmente nos solos NVdf1, LVd3 e LVdf1. A eletronegatividade também é um parâmetro que pode indicar quais os metais que podem ser adsorvidos com maior preferência nos minerais silicatados e nos óxidos. Assim, metais mais eletronegativos poderão formar ligações covalentes mais fortes com átomos de oxigênio nas superfícies dos minerais. Para cátions metálicos divalentes, a ordem de preferência será Cu > Ni > Pb > Zn. Sob outra teoria, ligações mais fortes poderão ser feitas por metais com maior razão carga/raio, promovendo para os mesmos metais uma ordem de preferência diferente: Ni > Cu > Zn > Pb.

No entanto, os óxidos de ferro e alumínio bem como os silicatos adsorvem  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  mais fortemente que todos os outros cátions divalentes (McBride, 1994), explicando assim a maior retenção de chumbo e cobre nos solos estudados.

TABELA 11. Fator de mobilidade para Cd, Cu, Pb, Ni e Zn na camada superficial (0 -20 cm) dos solos

Solo	Tratamento <sup>1</sup>	Fator de mobilidade				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
		----- % -----				
PVd1	1	8,3	35,9	50	1,5	22,7
	2	7,5	34,7	50	2,3	10,3
	3	2,6	41,7	54	2,8	2,8
NVdf1	1	2,9	5,2	40	1,2	18,9
	2	2,6	9,1	38	1,4	8,0
	3	2,4	17,2	42	2,5	10,4
CHa2	1	2,5	2,4	32	1,3	6,7
	2	2,1	5,9	32	1,6	4,9
	3	1,9	13,8	30	1,1	3,2
LVd3	1	2,4	2,4	26	0,1	4,6
	2	2,1	6,0	28	0,3	3,8
	3	1,1	15,4	31	0,5	1,4
CHa1	1	0,9	2,2	20	0,3	4,5
	2	0,8	6,5	30	0,3	3,3
	3	1,0	13,2	32	0,7	1,1
LVdf1	1	2,1	0,9	18	0,3	5,2
	2	1,9	5,6	19	0,5	4,5
	3	1,2	11,7	18	1,2	0,5

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.

Porém, além das características químicas e físicas intrínsecas a cada solo que atuam na diferenciação da mobilidade dos metais, deve-se salientar que outros íons podem também interferir nos processos de adsorção e/ou solubilidade dos metais.

Observando-se os Apêndices 1 a 6, verifica-se altas concentrações de fósforo disponível em todos os solos e tratamentos, provavelmente ocasionadas por adubações desequilibradas. Kuo & McNeal (1984) constataram que adições de baixas concentrações de fosfato aumentaram a adsorção de zinco e cádmio em superfícies de óxidos de ferro. Possivelmente, a adsorção de fosfato na superfície dos óxidos aumentou a carga negativa superficial, aumentando a CTC e, conseqüentemente, promovendo uma maior adsorção dos metais. Neste sentido, além dos efeitos de competição entre íons metálicos já discutidos anteriormente, ânions como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{2-}$  também podem ter afetado a distribuição dos metais nas diferentes frações do solo.

#### **4.1.9. Relações entre o fator de mobilidade e o deslocamento de metais nos solos**

Os valores encontrados para o fator de mobilidade (Tabela 11) foram relacionados com o deslocamento dos metais, da camada superficial para a camada de solo subsuperficial (Tabela 12), durante o intervalo de tempo decorrido da instalação do experimento até a coleta das amostras para as atuais determinações (aproximadamente 10 anos). Para este estudo, assumiu-se como concentração inicial o teor natural do metal no solo mais as doses adicionadas nos tratamentos. Assim, para os tratamentos em que não houve adição de metais não foram considerados os deslocamentos, uma vez que estes valores foram considerados desprezíveis ou nulos, não sendo incluídos nas análises de regressão. Também foram desprezadas as quantidades absorvidas pelas culturas durante o período. Observando-se a tabela 12, nota-se que as maiores porcentagens de deslocamento ocorreram nos solos PVD1 (unidade regional Bom Retiro) e NVdf1 (unidade regional Estação), conforme discutido no item 4.1.8. deste estudo.

Na Figura 16, representa-se graficamente a relação entre o fator de mobilidade e o deslocamento dos metais para a camada subsuperficial. Foram considerados coeficientes de determinação acima de 0,60 e estatisticamente

TABELA 12. Percentual de deslocamento dos metais pesados da camada superficial para a camada subsuperficial no intervalo transcorrido da instalação do experimento até a primeira coleta das amostras de solos (aproximadamente 10 anos)

Solo	Tratamento <sup>1</sup>	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
		----- % -----				
PVd1	1	30	–	–	–	28,1
	2	31	50	27	26,9	11,6
	3	–	67	59	34,4	–
NVdf1	1	14	–	–	–	34,3
	2	12	30	22	22,1	26,9
	3	–	33	34	23,3	–
CHa2	1	9	–	–	–	24,7
	2	6	14	31	3,6	19,3
	3	–	29	35	13,3	–
LVd3	1	6	–	–	–	55,3
	2	5	18	18	7,5	29,2
	3	–	45	14	8,1	–
CHa1	1	3	–	–	–	28,4
	2	2	15	19	2,8	11,6
	3	–	25	21	1,0	–
LVdf1	1	1	–	–	–	57,2
	2	4	7	11	2,0	18,5
	3	–	11	16	1,9	–

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.

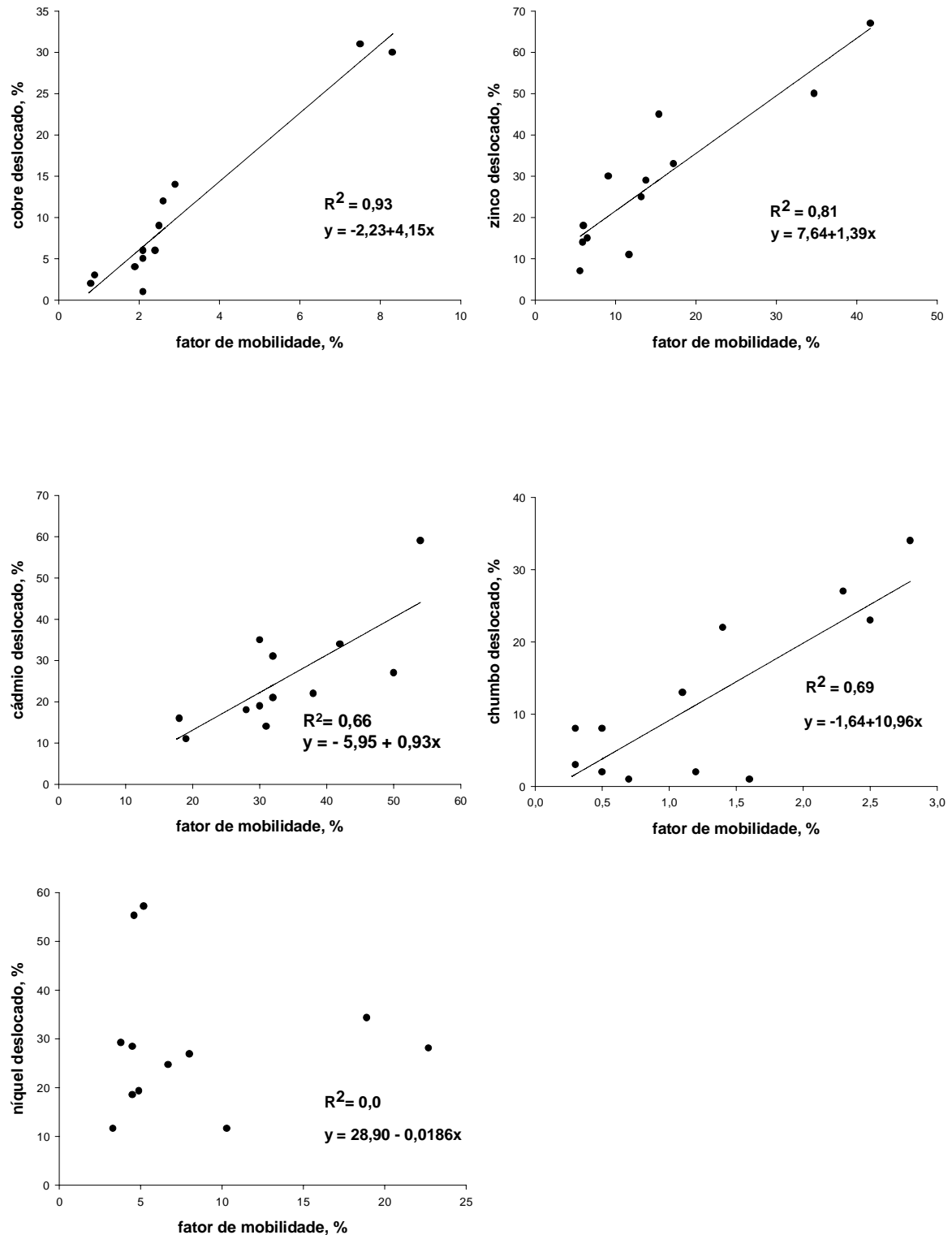


FIGURA 16. Relações entre o fator de mobilidade e o deslocamento dos metais nos solos.

significativos como valores que podem indicar uma relação satisfatória entre fator de mobilidade e o deslocamento dos metais nas classes de solos estudadas. Verifica-se para cobre, zinco, cádmio e chumbo que as intersecções numericamente superiores em todos os gráficos são referentes às maiores doses dos metais no solo PVd1, indicando o grande potencial de lixiviação de metais pesados nesta classe de solo.

Desse modo, possivelmente, este índice poderia ser considerado como um indicador efetivo do deslocamento vertical de cádmio, cobre, chumbo e zinco em solos contaminados e/ou poluídos. Da mesma forma, com base nos resultados obtidos para o fator de mobilidade, pode-se supor que os metais cádmio, níquel e zinco, por serem mais móveis, podem apresentar maior risco ambiental, principalmente em solos com pouca matéria orgânica e com o predomínio de argilas com baixa capacidade de troca de cátions, como, por exemplo, o solo PVd1 utilizado neste estudo.

Já o cobre e o chumbo, por permanecerem retidos fortemente em todos os solos nas frações mais estáveis, pelo menos a curto prazo, oferecem menor risco potencial de contaminação. Porém, mesmo apresentando pequenas concentrações nas frações solúvel em água e trocável, esses metais também deslocaram-se no perfil do solo, levando à suposição de que a formação de complexos orgânicos solúveis com grupos funcionais da matéria orgânica pode ter sido um dos principais mecanismos responsáveis pela mobilidade dos mesmos para camadas subsuperficiais, tendo em vista a grande afinidade destes metais por grupamentos funcionais presentes em constituintes orgânicos.

#### **4.1.10. Concentração nos tecidos e absorção dos metais pesados pelas plantas**

Nas Tabelas 13 e 14 são mostradas as concentrações dos metais na parte aérea das culturas do milho e aveia preta, respectivamente. Em ambas culturas, o incremento das doses dos metais refletiu-se em incrementos nas concentrações dos mesmos no tecido das plantas.

Os teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn na parte aérea do milho, nos tratamentos em que estes metais não foram adicionados, estão dentro da faixa de valores considerados normais nas folhas de plantas cultivadas em solos não



TABELA 13. Teores de metais na parte aérea da cultura do milho

Solo	Tratamento <sup>1</sup>	Metal				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
PVd1	1	12,5	45,0	0,19	0,54	4,68
	2	5,0	57,0	0,30	2,64	2,09
	3	2,0	151,5	0,43	23,32	1,16
NVdf1	1	8,0	20,5	0,09	0,88	3,78
	2	4,5	32,0	0,22	1,61	1,52
	3	4,0	97,0	0,68	6,65	1,71
CHa2	1	6,5	13,5	0,06	0,98	2,21
	2	4,0	22,5	0,16	1,82	1,37
	3	4,0	75,5	1,02	13,21	1,13
LVd3	1	7,5	18,0	0,13	1,12	2,04
	2	4,0	29,5	0,18	2,0	1,00
	3	3,0	71,5	1,17	7,95	1,13
CHa1	1	6,0	14,0	0,11	1,0	2,66
	2	4,0	35,0	0,46	4,55	0,60
	3	2,5	112,0	1,01	14,65	0,67
LVdf1	1	10,5	23,5	0,17	1,39	2,15
	2	7,5	62,0	0,80	9,68	1,60
	3	4,5	154,5	1,43	35,94	0,75

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.

TABELA 14. Teores de metais na parte aérea da cultura da aveia preta

Solo	Tratamento <sup>1</sup>	Metal				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
PVd1	1	9,45	49,0	2,0	5,25	18,96
	2	7,25	61,5	0,87	7,45	9,20
	3	5,05	137,0	3,31	38,36	6,5
NVdf1	1	7,95	49,5	0,28	2,61	12,8
	2	7,90	71,0	0,63	2,69	11,1
	3	6,25	205,0	2,96	5,5	4,2
CHa2	1	10,80	27,5	0,31	0,84	16,2
	2	5,70	36,5	1,04	0,76	5,75
	3	5,50	111,5	6,45	7,44	1,3
LVd3	1	7,10	31,5	0,48	0,43	17,6
	2	5,95	46,5	1,50	0,57	6,65
	3	4,70	82,0	5,45	2,38	1,6
CHa1	1	8,95	30,5	0,33	0,57	18,1
	2	7,90	59,0	0,98	1,16	7,55
	3	4,30	165,5	8,09	4,7	0,76
LVdf 1	1	8,35	39,0	0,58	0,51	30,1
	2	7,75	95,0	1,77	1,19	17,5
	3	7,95	66,0	3,27	3,82	3,0

<sup>1</sup> Conforme quantidades de metais apresentadas na Tabela 3.

contaminados, que segundo Pais & Jones (1997) são (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ): 0,01 a 0,20 de Cd; 3 a 40 de Cu; 0,1 a 5,0 de Pb; 0,1 a 1,0 de Ni e 15 a 150 de Zn.

Nos tratamentos em que os metais foram adicionados aos solos, a concentração no tecido vegetal foi maior do que os valores considerados como normais (Davis et al., 1978; Pais & Jones, 1997), porém inferiores aos valores considerados como tóxicos (com exceção do Pb no LVdf1, tratamento 3):  $> 35 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb,  $> 15 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd,  $> 20 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ni,  $> 20 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu e  $> 200 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn.

Na cultura da aveia preta, nos tratamentos em que não houve adição dos metais, o cádmio (em todos os solos), o chumbo (no PVd1) e o níquel (com exceção do CHa1), atingiram teores superiores aos valores considerados normais para plantas cultivadas em solos não contaminados. Nos tratamentos em que houve adição dos metais, o chumbo (no PVd1, tratamento 3), o zinco (no NVdf1, tratamento 3) e o níquel (LVdf1, tratamento 1) atingiram teores considerados tóxicos. No entanto, em nenhum dos tratamentos foram observados sintomas de deficiência de micronutrientes ou de toxicidade por qualquer um dos metais pesados adicionados, indicando uma possível tolerância desta cultura aos níveis considerados tóxicos por estes autores.

#### **4.1.11. Rendimento das culturas do milho e da aveia preta**

Nas tabelas 15 e 16 são mostrados os rendimentos de matéria seca das culturas de milho e aveia preta, respectivamente. Na cultura do milho não houve diferença significativa entre os tratamentos dentro de um mesmo solo, com exceção do solo PVd1 (tratamento 1). Embora não tenham sido verificados teores acima ou próximos dos limites tóxicos de metais neste solo, muitas vezes podem ocorrer efeitos sinérgicos de metais quando mais de um elemento é adicionado em excesso, neste caso o cobre e o níquel. Associado a isso, deve-se considerar a baixa CTC deste solo, consequência dos baixos teores tanto de matéria orgânica quanto de argilas com alta atividade nesta classe de solo.

Quanto às diferenças verificadas entre os solos, estas podem ser explicadas, além dos efeitos de adição de metais, pelas características intrínsecas a cada solo que acabam condicionando a fertilidade dos mesmos,

TABELA 15. Rendimento de matéria seca de três plantas de milho coletadas antes do florescimento

Solo	Tratamento		
	T1	T2	T3
	----- g vaso <sup>-1</sup> -----		
PVd1	37,16 b C	55,92 a A	55,25 a AB
NVdf1	45,88 a BC	57,18 a A	49,94 a AB
CHa2	57,70 a ABC	60,00 a A	58,90 a AB
LVd3	59,20 a AB	69,20 a A	58,90 a AB
CHa1	67,70 a A	72,30 a A	69,50 a A
LVdf1	52,00 a ABC	56,70 a A	44,40 a B

Médias seguidas da mesma letra minúscula em linha e maiúscula em coluna não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

TABELA 16. Rendimento de matéria seca de dez plantas de aveia preta coletadas antes do florescimento

Solo	Tratamento		
	T1	T2	T3
	----- g vaso <sup>-1</sup> -----		
PVd1	2,67 a B	8,10 a A	7,08 a B
NVdf1	13,48 a A	14,95 a A	19,32 a A
CHa2	15,68 a A	15,46 a A	14,97 a AB
LVd3	11,86 a AB	14,25 a A	17,48 a A
CHa1	14,11 a A	14,62 a A	18,51 a A
LVdf1	13,09 a A	16,09 a A	17,18 a A

Médias seguidas da mesma letra minúscula em linha e maiúscula em coluna não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

como, por exemplo, distintos teores de matéria orgânica, óxidos e minerais silicatados. Na cultura da aveia preta não foram verificadas diferenças entre tratamentos e as diferenças entre solos justificam-se como citado acima para a cultura do milho.

#### 4.1.12. Relação entre o fator de mobilidade e a absorção dos metais pelas plantas

A quantidade de metais absorvidos pela parte aérea das plantas é um dos índices mais utilizados para a avaliação da biodisponibilidade desses elementos no solo, embora apresente algumas limitações. Metais como o chumbo, por exemplo, podem ser complexados e imobilizados nas raízes após a absorção, não sendo translocados para o restante da planta (McBride, 1994), dificultando assim o estabelecimento de relações entre concentrações de metais no solo e teores dos mesmos na parte aérea.

As correlações entre o fator de mobilidade dos metais e as quantidades de metais absorvidos pelas plantas nos diferentes solos são apresentadas na Tabela 17. Os coeficientes de correlação obtidos foram baixos ( $< 0,72$ ) e na maioria dos casos não significativos. Este fato não era esperado, pois supostamente o fator de mobilidade, por representar a proporção de frações mais móveis, deveria também relacionar-se aos teores absorvidos pelas plantas. No entanto, o fato do metal apresentar mobilidade na solução do solo não indica necessariamente que o mesmo seja passível de ser absorvido por raízes, pois a fração solúvel pode incluir em maior ou menor quantidade, espécies de metais complexadas tanto por ligantes orgânicos ou inorgânicos que não são absorvidas pelas raízes das plantas, e não somente os metais na sua forma livre (hidratada).

TABELA 17. Coeficientes de correlação entre fator de mobilidade e metais absorvidos pelas plantas ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) nos diferentes solos

Metal	r	
	MILHO	AVEIA
Cobre	ns	ns
Zinco	0,51*	ns
Cádmio	ns	ns
Chumbo	ns	0,67**
Níquel	0,72**	ns

\* , \*\* , significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente  
 ns não significativo.

Por outro lado, observando-se as Tabelas 18 e 19 verificam-se aumentos significativos dos coeficientes de determinação quando as frações orgânicas são incluídas nas regressões. Dessa forma, o fator de mobilidade foi novamente calculado (Apêndice 7) considerando-se como frações mais biodisponíveis as frações solúvel, trocável e orgânica (DTPA). Novamente foram estabelecidas relações entre os novos valores do fator de mobilidade e as quantidades absorvidas pelas culturas do milho e aveia, sem contudo obter-se valores de  $R^2$  satisfatórios.

Assim pode-se concluir que o fator de mobilidade proposto neste estudo não relaciona-se à biodisponibilidade (mobilidade e absorção) de metais, mas somente ao deslocamento dos metais no perfil do solo. Estes resultados entretanto, não descartam a importância deste índice, pois a mobilidade dos metais está relacionada ao potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais.

#### **4.1.13. Relação entre quantidades de metal absorvidas pelas plantas e quantidades do metal extraídas nas frações da extração seqüencial**

Foram comparadas por análises de regressão “stepwise” as quantidades absorvidas pelas culturas do milho e aveia com as concentrações dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn extraídas em cada fração das extrações seqüenciais.

Analisando conjuntamente os resultados da extração seqüencial com os teores absorvidos pelas plantas, algumas inferências podem ser feitas sobre as frações obtidas e a sua biodisponibilidade.

Na cultura do milho (Tabela 18), ao serem relacionados os teores obtidos pelo primeiro extrator ( $H_2O$ ) com os teores absorvidos pelas plantas foi observada significância estatística e fatores de determinação superiores a 0,7 somente para cobre e chumbo. Para cádmio e níquel, a fração solúvel não apresentou significância estatística. Na fração trocável, as melhores relações foram obtidas para zinco e cádmio, sendo baixas ( $< 0,45$ ) para cobre e níquel e não significativa para chumbo. No entanto, avaliando-se individualmente as relações entre os metais com cada uma das frações extraídas observa-se que os melhores coeficientes de determinação sempre foram obtidos ou na fração

solúvel em água ou na fração trocável. Estes resultados tornam-se relevantes, pois as duas primeiras frações extraídas correspondem àquelas consideradas potencialmente biodisponíveis em estudos com extrações seqüenciais.

Quando observadas as relações entre os teores absorvidos pelas plantas com as frações combinadas entre si (stepwise), verifica-se para o cobre e para o zinco que as frações que melhor relacionaram-se com absorção pelas plantas foram a solúvel + trocável + orgânica (DTPA).

TABELA 18. Coeficientes de determinação entre teores de metais absorvidos pela cultura do milho ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) e extraídos nas frações da extração seqüencial

Fração do elemento no solo	$R^2$				
	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
Solúvel ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0,73*	0,43*	ns	0,75*	ns
Trocável ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )	0,44*	0,66*	0,76*	ns	0,45*
Orgânica (DTPA)	0,64*	0,45*	0,66*	0,32*	ns
Orgânica (NaOH)	0,45*	0,46*	0,40*	0,52*	0,44*
Residual ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ )	0,40*	0,28*	0,34*	0,68*	0,31*
Solúvel + trocável	0,79*	0,68*	0,76*	0,75*	0,50*
Solúvel + Orgânica (DTPA)	0,75*	0,48*	0,66*	0,79*	ns
Solúvel + Orgânica (NaOH)	0,73*	0,54*	0,41*	0,80*	0,46*
Trocável + Orgânica (DTPA)	0,79*	0,67*	0,76*	0,33*	0,49*
Trocável + Orgânica (NaOH)	0,69*	0,66*	0,77*	0,53*	0,47*
Orgânica (DTPA) + Orgânica (NaOH)	0,66*	0,51*	0,68*	0,53*	0,45*
Solúvel + Trocável + Orgânica (DTPA)	0,82*	0,73*	0,77*	0,79*	0,50*
Solúvel + Trocável + Orgânica (NaOH)	0,79*	0,68*	0,77*	0,80*	0,50*
Solúvel + Org. (DTPA) + Org. (NaOH)	0,78*	0,54*	0,68*	0,80*	0,46*
Troc. + Org. (DTPA) + Org. (NaOH)	0,79*	0,67*	0,78*	0,57*	0,49*

\*, \*\*, significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente  
 ns não significativo.

No caso do cádmio, as melhores relações foram obtidas para as frações trocável + orgânica (DTPA) + orgânica (NaOH), evidenciando o predomínio do cádmio na fração trocável em relação aos outros metais. O chumbo apresentou coeficientes de determinação iguais (0,80) para as frações solúvel + orgânica (DTPA), solúvel + trocável + orgânica (NaOH) e solúvel + orgânica (DTPA) + orgânica (NaOH). O níquel apresentou coeficientes de determinação iguais (0,50) para as frações solúvel + trocável, solúvel + trocável + orgânica (DTPA) e solúvel + trocável + orgânica (NaOH).

Estes resultados podem indicar a necessidade de cautela na interpretação de dados obtidos por extrações seqüenciais, onde normalmente consideram-se os metais ligados às frações orgânicas como mais estáveis (menos passíveis de serem deslocados para a solução do solo) e de menor mobilidade e/ou biodisponibilidade.

Na cultura da aveia (Tabela 19) somente foram encontradas relações satisfatórias para os metais zinco, cádmio e níquel. Para o zinco, os melhores coeficientes de determinação foram encontrados para as frações solúvel + trocável + orgânica (NaOH). Para o cádmio, as melhores relações foram obtidas para as frações solúvel + trocável + orgânica (DTPA) e para o níquel para a fração residual.

Em geral, as relações entre as quantidades dos metais absorvidas pela aveia e as quantidades dos metais nas diferentes frações da extração seqüencial foram menos significativas que as encontradas para o milho, possivelmente pelo fato de o cultivo da aveia ter sucedido ao do milho e também à diferença nos mecanismos de absorção e translocação dos metais para a parte aérea das plantas. Diversos fatores podem ter contribuído para a magnitude das relações encontradas entre quantidades de metal absorvidas pelas plantas e quantidades do metal extraídas nas frações da extração seqüencial. Muitas vezes os extratores químicos retiram quantidades de metais das frações do solo diferentes daquelas extraídas pelas plantas.

Essas diferenças são condicionadas por mudanças nas características químicas da rizosfera como pH, força iônica, liberação de exsudados radiculares e concentração de macronutrientes que alteram a adsorção de cátions metálicos. A absorção do metal pela planta também pode reduzir a



TABELA 19. Coeficientes de determinação entre teores de metais absorvidos pela cultura da aveia ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) e extraídos nas frações da extração seqüencial

Fração do elemento no solo	$R^2$				
	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
Solúvel ( $\text{H}_2\text{O}$ )	ns	0,67*	ns	0,19*	0,33*
Trocável ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )	ns	0,42*	0,73*	0,18*	ns
Orgânica (DTPA)	0,24*	0,60*	0,73*	ns	0,21*
Orgânica (NaOH)	0,20*	0,55*	ns	ns	ns
Residual ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ )	0,30*	0,16*	ns	ns	0,73*
Solúvel + trocável	ns	0,68*	0,75*	0,26*	0,34*
Solúvel + Orgânica (DTPA)	0,25*	0,69*	0,75*	0,19*	0,33*
Solúvel + Orgânica (NaOH)	0,20*	0,74*	ns	0,19*	0,33*
Trocável + Orgânica (DTPA)	0,30*	0,61*	0,75*	0,18*	0,29*
Trocável + Orgânica (NaOH)	0,22*	0,55*	0,74*	0,21*	ns
Orgânica (DTPA) + Orgânica (NaOH)	0,24*	0,64*	0,75*	0,13*	0,24*
Solúvel + Trocável + Orgânica (DTPA)	0,30*	0,69*	0,77*	0,29*	0,35*
Solúvel + Trocável + Orgânica (NaOH)	0,25*	0,76*	0,76*	0,26*	0,42*
Solúvel + Org. (DTPA) + Org. (NaOH)	0,25*	0,74*	0,75*	0,21*	0,34*
Troc. + Org. (DTPA) + Org. (NaOH)	0,30*	0,68*	0,74*	0,36*	0,38*

\* \*\*, significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente  
 ns não significativo.

atividade do íon em solução, promovendo a dessorção deste das superfícies sólidas (complexo de troca do solo), induzindo a sua difusão em direção à raiz.

O pH e a presença de ligantes orgânicos na rizosfera destacam-se entre os fatores que mais afetam a solubilização dos metais pesados (Marschner, 1995). As mudanças no pH afetam a solubilidade dos metais pela solubilização de formas adsorvidas, tornando-os mais biodisponíveis, como, por exemplo, metais precipitados como fosfatos, sulfatos e carbonatos.

Do mesmo modo, o enriquecimento da rizosfera com compostos orgânicos provenientes de exsudação radicular (mucilagens e solutos orgânicos de baixo peso molecular) tende a aumentar a população microbiana,

ocorrendo, conseqüentemente, degradação mais rápida da matéria orgânica local, liberando assim metais antes complexados.

Outro aspecto que deve ser considerado em solos contaminados por vários metais, são as interações entre íons na zona radicular. A absorção de um íon por uma célula requer a sua ligação a um carregador de natureza glicoprotéica ou lipoprotéica que possui sítios de ligação específicos para íons inorgânicos. Esta especificidade se dá pelas características dos íons, principalmente valência e raio iônico. No entanto, íons semelhantes podem competir pelos mesmos sítios do carregador, como, por exemplo, a competição entre Zn e Cu ou Zn e Cd. Dessa forma, um determinado metal pesado passa a ser absorvido pela planta em detrimento de outro (Marschner, 1995). Todos estes processos ocorrem com maior ou menor intensidade na rizosfera, dependendo da espécie vegetal, da idade fisiológica e do estágio metabólico das plantas. Outros fatores como umidade, temperatura, aeração e fertilidade do solo também afetam a rizosfera ao influenciar diretamente a população microbiana do solo e a exsudação pelas raízes.

Devido às circunstâncias acima citadas, a concentração de metais na rizosfera difere daquela presente no restante da solução do solo. Isto ocorre porque os microorganismos e as raízes estão constantemente alterando o equilíbrio estabelecido entre as diferentes formas de metais presentes na fase sólida e na solução e, assim, poucos são os extratores atualmente empregados que conseguem simular as reações naturais que ocorrem na rizosfera.

#### **4.2. Estudo II. Metais pesados em solução de solo**

Os metais que se encontram na solução do solo, como íons livres ou na forma de complexos orgânicos ou inorgânicos solúveis, apresentam maior potencial para serem biodisponíveis. A concentração dos metais na solução depende das características físicas, químicas e mineralógicas do solo, do teor de matéria orgânica e das características do próprio metal.

O estudo e análise das espécies presentes na solução do solo pode tornar-se uma importante referência para a predição do potencial de mobilização dos metais no ambiente. Para esta finalidade, programas de equilíbrio termodinâmico estão disponíveis para modelar a solução e a fase

sólida do solo, fornecendo informações da possibilidade termodinâmica de certas reações ocorrerem.

Os resultados e discussões apresentados a seguir estão baseados nas espécies dos metais presentes na solução das amostras dos solos estudados, preditas pelo programa MinteqA2 (Allison et al., 1991).

Como as concentrações dos metais ligados aos ânions cloreto, nitrato, fosfato, sulfato, carbonato, bicarbonato e hidroxila foram muito baixas, estas foram somadas e serão mencionadas somente como “ligantes inorgânicos”. Da mesma forma, o teor de carbono inserido ao programa foi o carbono orgânico total determinado na solução do solo, não sendo possível assim inferir-se sobre a sua natureza e/ou origem, pois o mesmo pode compor diversas substâncias orgânicas dissolvidas. Entre estas, pode-se citar: frações solúveis de substâncias orgânicas; polímeros de constituição indefinida, resultantes das transformações da matéria orgânica do solo; compostos orgânicos de baixo peso molecular, incluindo ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, aminoácidos e todos os produtos liberados por organismos e raízes. Neste sentido, será utilizado o termo “compostos orgânicos solúveis” para designar todas as formas de carbono orgânico presentes em solução.

#### **4.2.1. Predição das espécies de cobre presentes em solução**

A predição do modelo de especiação é que o cobre predominaria em todos os solos e tratamentos quase que exclusivamente complexado a compostos orgânicos solúveis (Figura 17). A maior proporção deste elemento como íon livre poderia ocorrer no solo PVd1 em todos os tratamentos, resultado dos baixos teores de matéria orgânica presentes nesta classe de solo e, conseqüentemente, menores concentrações de compostos orgânicos solúveis. Resultados que confirmam a predição do modelo são aqueles encontrados por outros pesquisadores em estudos de medição direta de metais em solução. Wu et al. (2000), em solos contaminados por metais, observaram que, em comparação a outros metais, o cobre na forma livre estava presente em menores concentrações. Silveira (2002) verificou em dois latossolos, nos quais foram adicionados biossólidos, que o cobre apresentou maior afinidade com as substâncias húmicas para formar complexos orgânicos em solução

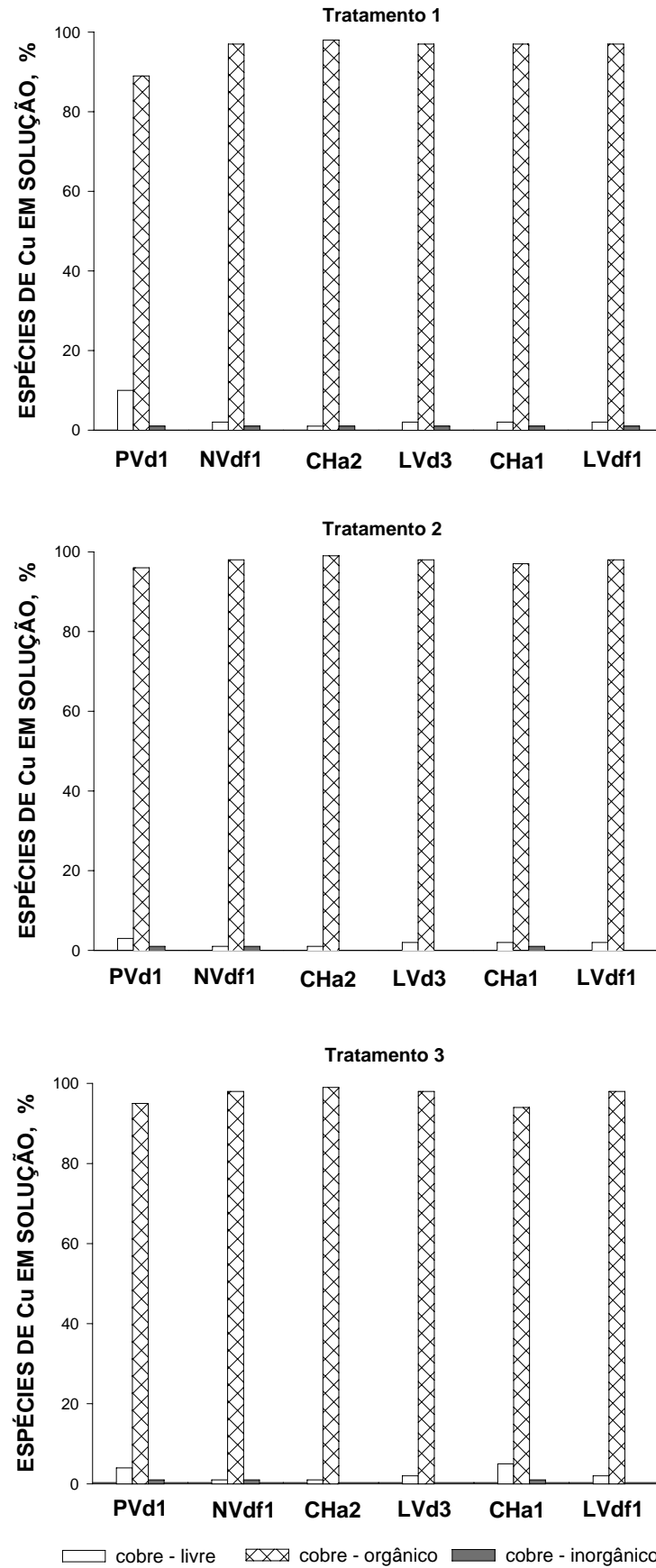


FIGURA 17. Especiação de cobre na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.

quando comparado ao zinco, cádmio e níquel, predominando nesta forma nos dois solos.

A adsorção do cobre geralmente é descrita por uma curva do tipo “H” (elevado coeficiente angular no início da isoterma), indicando alta afinidade do adsorbato (cobre) pelo adsorvente. Porém, a presença de ligantes orgânicos em solução resulta em uma adsorção menos acentuada, melhor descrita por uma curva do tipo “S” (baixa declividade inicial que aumenta conforme aumenta a adsorção). Ou seja, no início, o cobre apresenta maior afinidade pelos ligantes orgânicos solúveis (no solvente) do que pela fase sólida do solo.

A adsorção do cobre na fase sólida somente passa a ser significativa quando ocorre saturação da capacidade complexante dos grupos funcionais orgânicos presentes no solvente (Sposito, 1989).

#### **4.2.2. Predição das espécies de zinco presentes em solução**

O zinco encontrar-se-ia em todos os solos e tratamentos na forma de cátion livre e complexado a ligantes orgânicos (Figura 18). Como cátion livre ocorreria em proporções, na média, variando de 20 a 40% do total, com exceção do solo PVd1 onde esses valores foram superiores a 70%. O zinco complexado por ligantes orgânicos seria a forma predominante na solução de todos os solos .

O zinco, por afinidade, forma mais facilmente complexos com ácidos orgânicos solúveis do que com os grupamentos funcionais hidroxila da superfície dos sólidos inorgânicos (óxidos e minerais silicatados) (Oliveira et al., 2003). Uma das hipóteses para explicar a ocorrência de zinco na forma livre nas soluções desses solos, apesar da sua afinidade por compostos orgânicos, seria a competição com o cobre e com o chumbo pelos ligantes orgânicos.

Helmke et al. (1995) determinaram pela técnica do equilíbrio de Donnan a atividade dos cátions livres Cu, Cd e Zn em soluções de solos coletadas em um experimento onde foram aplicados biossólidos. Aproximadamente 50% do total do Zn, 25 a 50% do Cd e menos de 1% do Cu ocorreram como cátions livres nas soluções de solos. Os autores concluíram que a atividade dos cátions livres na solução do solo foi controlada por reações de troca de íons e pela formação de complexos e que os valores experimentais concordaram com aqueles determinados por modelos de especiação.

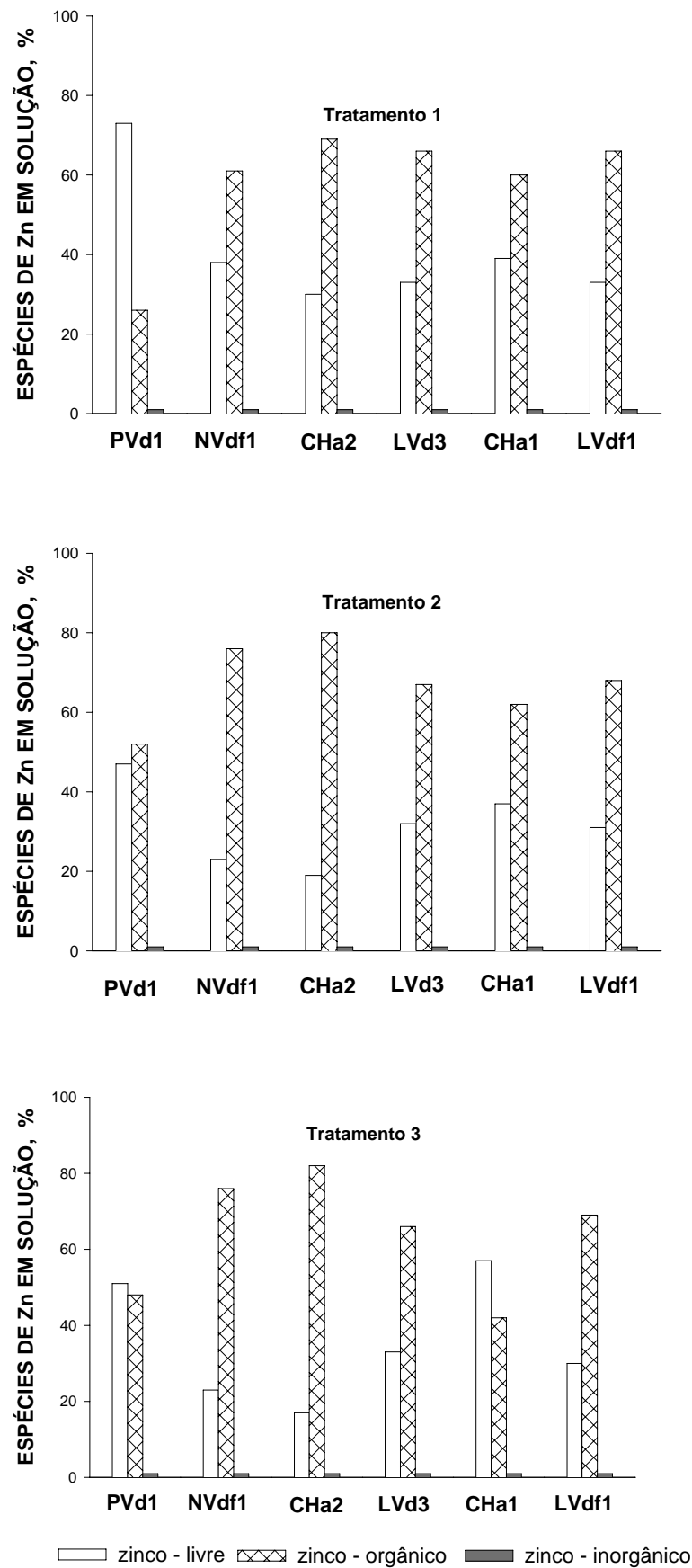


FIGURA 18. Especiação de zinco na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.

O zinco teria, também, pouca afinidade para ligar-se a íons inorgânicos (Figura 18), à semelhança do cobre e dos demais metais.

#### **4.2.3. Predição das espécies de cádmio presentes em solução**

O cádmio apresentaria uma distribuição das espécies em solução similar ao zinco, isto é, como cátion livre em solução e ligado a complexantes orgânicos (Figura 19) . Nas amostras do solo PVd1, como no caso do zinco, estaria em quantidades próximas ou superiores a 60% do total. Segundo Sauv   et al. (2000), os principais fatores que explicam a varia  o nos teores de cádmio livre em soluço são o pH do solo e a dose do metal adicionada.

Wu et al. (2000) também comentam que o pH e a concentra  o total do metal em soluço são as propriedades que controlam a atividade dos metais livres na soluço do solo. Segundo estes autores, a solubilidade do cádmio mostrou-se muito dependente da concentra  o total desse elemento no solo. No entanto, essas observa  es não se confirmaram neste estudo, pois comparando-se a propor  o do metal que estaria na forma livre nos três tratamentos, não haveriam aumentos do elemento na forma livre    medida em que aumentassem as concentra  es totais do mesmo na soluço do solo.

Salam & Helmke (1998), utilizando amostras de solo com adi  o de biossólido, verificaram, usando o equilíbrio de Donnan, que existiu dependência quadrática entre o pH e o logaritmo das concentra  es de cádmio na soluço do solo. Por outro lado, a atividade iônica do cádmio esteve negativamente correlacionada com o pH do solo. Esses resultados são bastante relevantes, pois na faixa de pH entre 4,5 e 5,5 este metal encontra-se, predominantemente, em formas solúveis (Kabata-Pendias & Pendias, 1994), principalmente em solos tropicais que naturalmente tendem a tornar-se mais ácidos com o tempo, podendo potencializar os riscos de transporte e contamina  o do meio ambiente. Assim, práticas de manejo adotadas após o término da aplica  o de biossólidos (uma das principais vias de entrada de cádmio no solo), tais como adi  o de fertilizantes nitrogenados amoniacais, que reduzem o pH do solo, além da presença de ligantes orgânicos solúveis (liberados pelo próprio biossólido), podem intensificar a mobilidade deste metal.

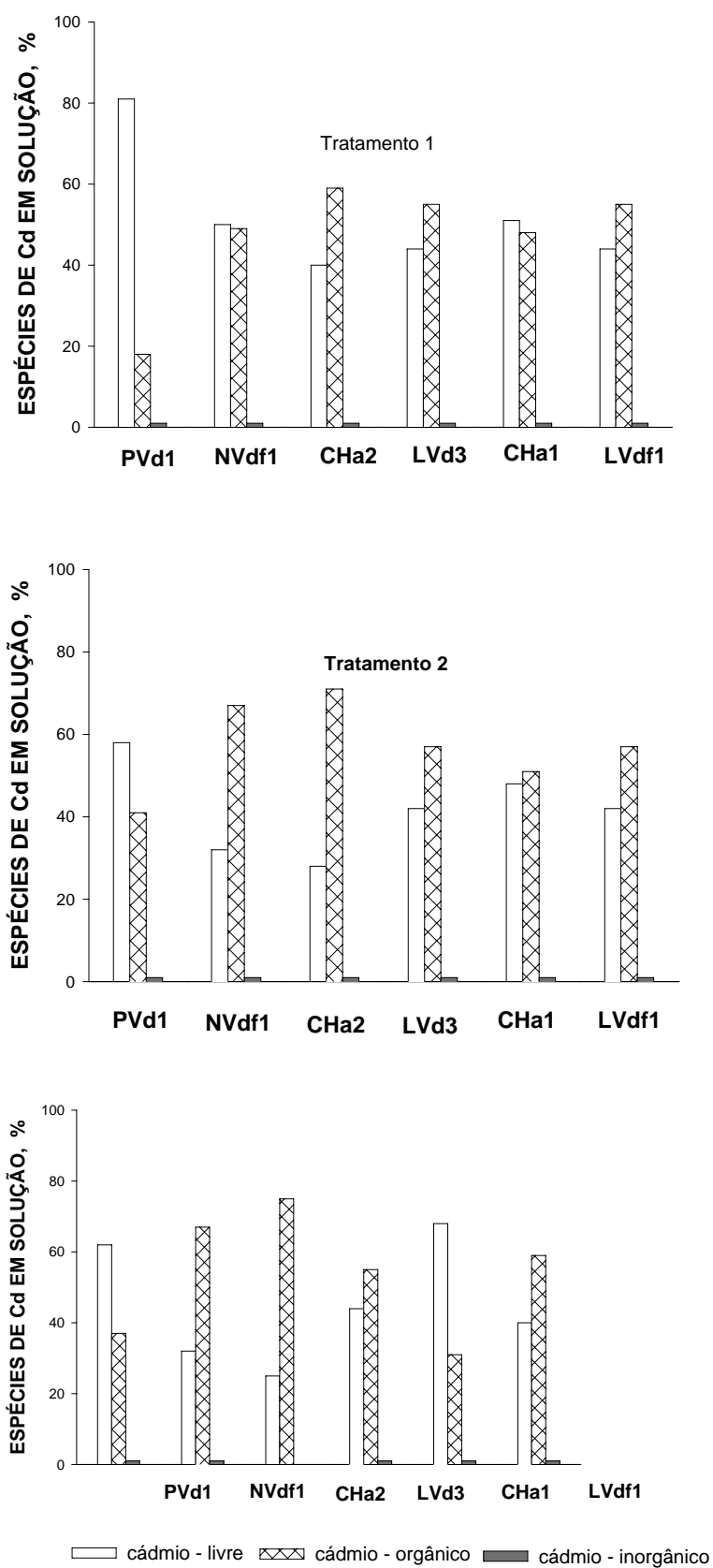


FIGURA 19. Especificação de cádmio na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.



Neste sentido, mesmo que os níveis de cádmio na solução do solo não alcancem valores considerados alarmantes, este metal poderá permanecer em uma forma potencialmente disponível, por muitos anos, pois a estimativa de meia-vida do cádmio nos solos varia entre 15 a 1.100 anos (Alloway, 1995).

#### **4.2.4. Predição das espécies de chumbo presentes em solução**

O chumbo predominaria em todos os solos e tratamentos complexado a compostos orgânicos solúveis (Figura 20). Pequenas quantidades deste elemento ocorreriam na solução dos solos como íon livre em todos os tratamentos. É interessante destacar que mesmo no solo PVd1, que apresenta baixos teores de matéria orgânica, o chumbo estaria quase totalmente complexado por ligantes orgânicos. É sabido que práticas de manejo afetam significativamente a disponibilidade do chumbo, podendo a solubilidade deste metal ser diminuída pela calagem, pois em valores altos de pH, o chumbo precipita como hidróxido, fosfato ou carbonato (McBride, 1994).

Também existem evidências de que a matéria orgânica do solo forma quelatos de baixa solubilidade com o chumbo. A localização de maiores concentrações de chumbo próximas à superfície do solo está relacionada à acumulação superficial de matéria orgânica; freqüentemente são encontradas altas concentrações deste elemento em horizontes enriquecidos organicamente (Kabata-Pendias & Pendias, 1994).

Além da calagem e da matéria orgânica, a presença do ânion fosfato afeta a solubilidade do chumbo, por formar com este metal precipitados pouco solúveis. Dessa forma, a adição de adubos fosfatados a solos contaminados com chumbo seria uma forma de remediar eventuais problemas de toxidez (Traina & Laperche, 1999).

#### **4.2.5. Predição das espécies de níquel presentes em solução**

O níquel em todas as amostras dos solos e tratamentos estaria presente como cátion livre e ligado a complexos orgânicos, em quantidades variáveis, dependendo dos teores de matéria orgânica dos solos (Figura 21).

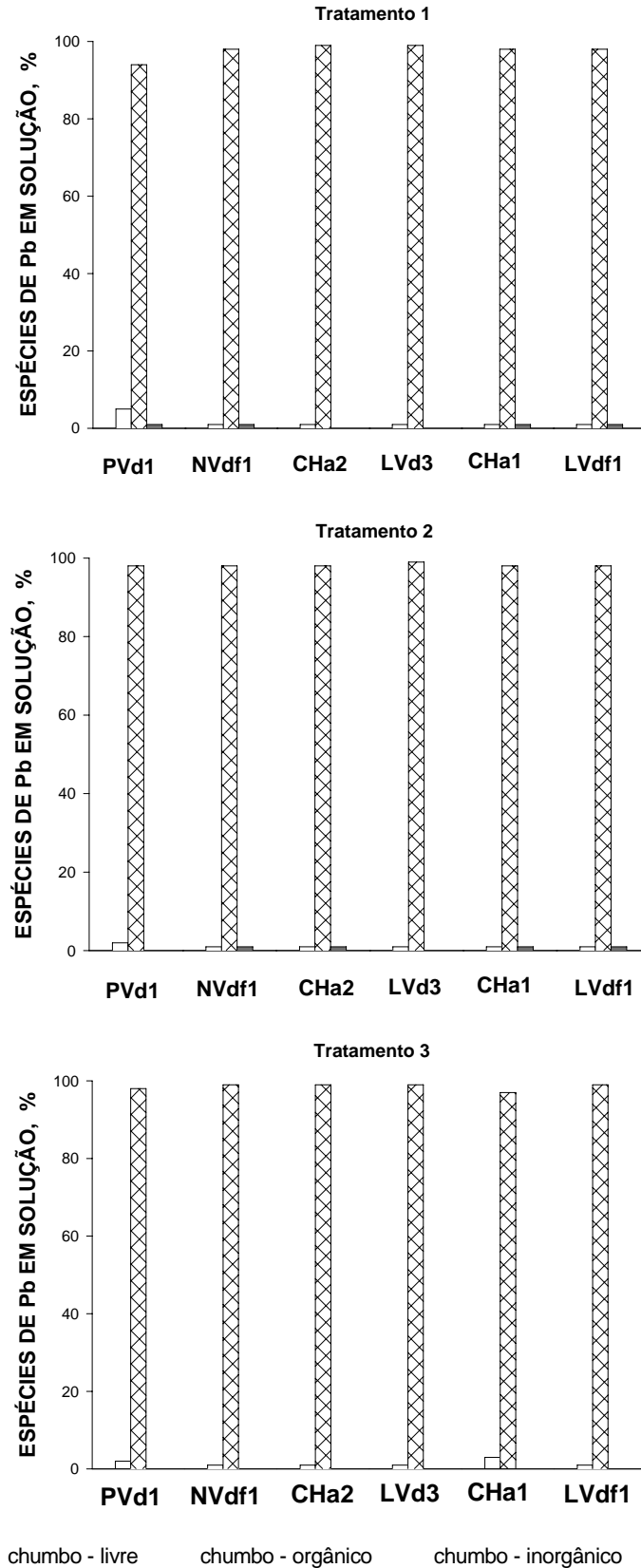


FIGURA 20. Especificação de chumbo na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.

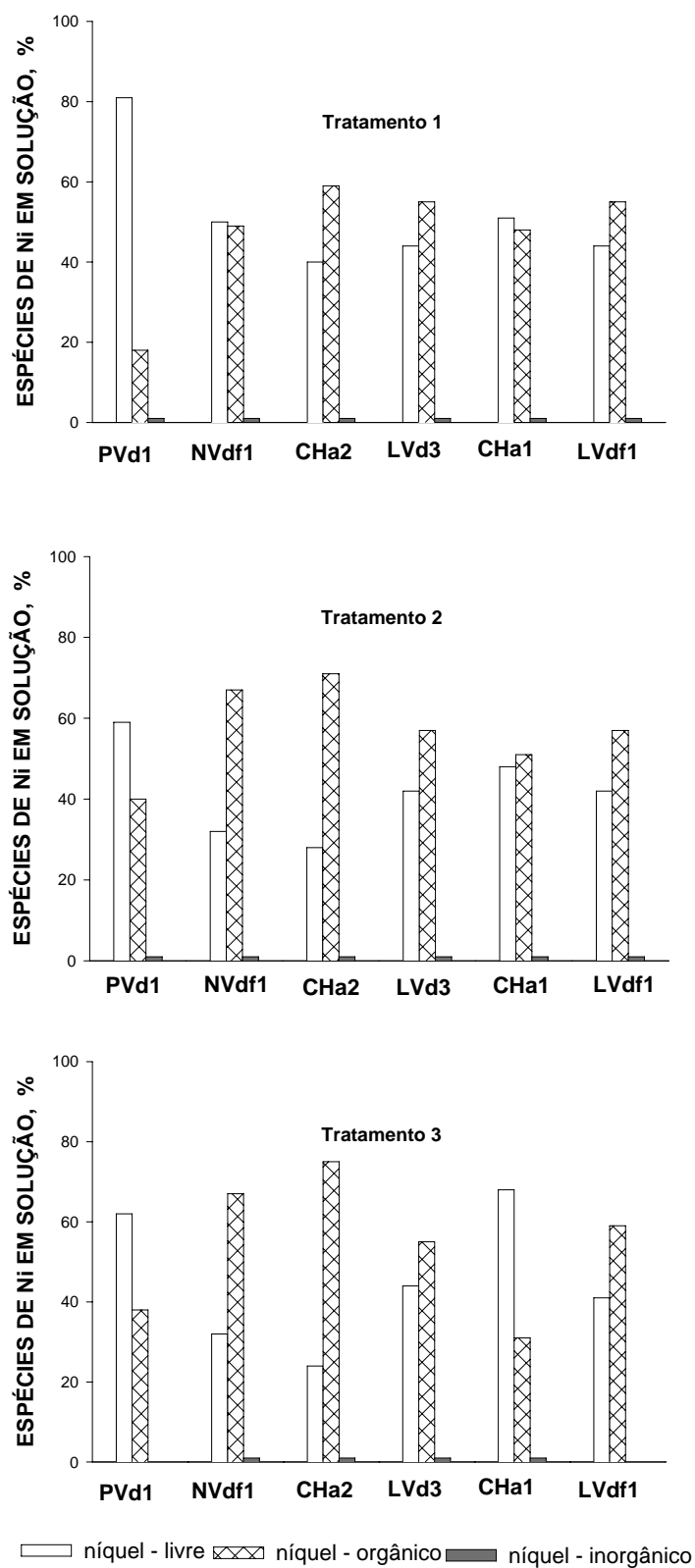


FIGURA 21. Especiação de níquel na solução dos solos predita pelo programa MinteqA2.

O conhecimento sobre a atividade do níquel em solução ainda é relativamente escasso quando comparado a outros metais pesados, sobretudo considerando-se diferentes condições de solo e formas químicas em que o metal é adicionado ao solo.

#### **4.2.6. Metais na solução do solo e absorção pelas plantas**

A presença dos metais e de suas espécies na solução do solo pode ser um indicativo de sua biodisponibilidade. Estabeleceram-se relações entre a quantidade total do metal e de suas espécies na solução do solo e as quantidades absorvidas pelas plantas nos cultivos do milho e da aveia. Primeiramente, relacionou-se o teor total do metal na solução, obtida por centrifugação, conforme descrito no item 3.3.1. com as quantidades absorvidas pelas plantas. Na seqüência, estabeleceu-se a relação entre as espécies químicas dos metais possíveis de estarem presentes na solução dos solos, preditas pelo modelo de especiação MinteqA2, com as quantidades dos metais absorvidas pelas plantas de milho e aveia. As relações entre o teor total dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn na solução dos solos e as quantidades absorvidas pelas plantas de milho e aveia são apresentadas na Figura 22 e na Tabela 20, respectivamente.

As curvas de regressão e os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) apresentados na Figura 22 mostram que para o cobre, níquel e zinco houve uma relação satisfatória ( $R^2 > 0,70$ ) entre o teor total do metal em solução e a absorção pelas plantas, indicando uma possível biodisponibilidade. A relação para o cádmio foi menos consistente e não foram obtidas relações para o chumbo.

As relações encontradas para a cultura da aveia foram pouco expressivas. Entretanto, destaca-se para esta cultura que a relação para o chumbo foi mais consistente que no caso das plantas de milho, embora com valor para o coeficiente de determinação menor do que 0,70.

As equações e os coeficientes de determinação apresentados na Figura 22 e na Tabela 20 podem indicar que as plantas de milho e de aveia podem apresentar habilidades diferenciadas para absorverem e translocarem os metais (chumbo e níquel são mais evidentes). Ou, também, que formas mais

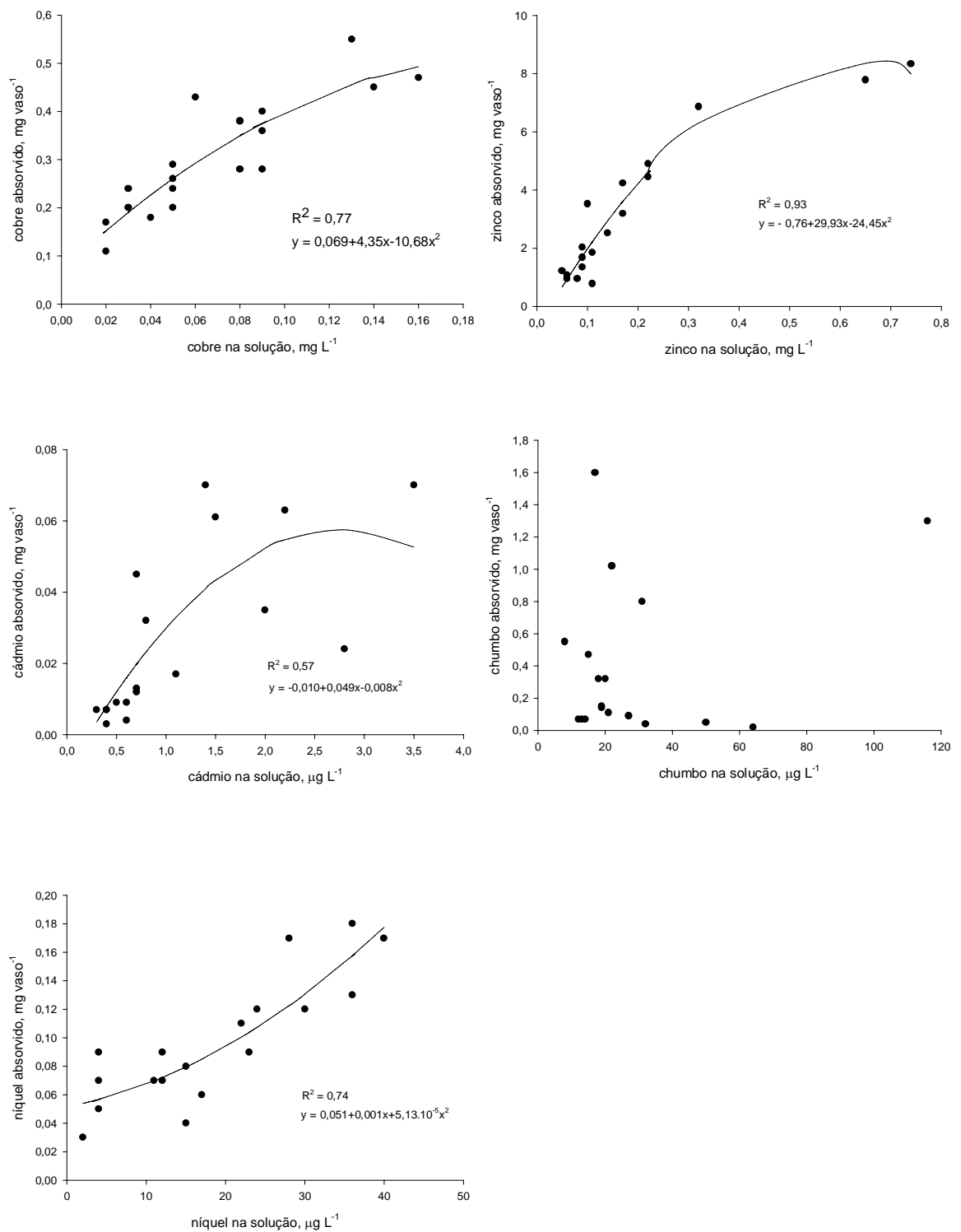


FIGURA 22. Relação entre o teor total do metal na solução do solo, extraída por centrifugação, e a quantidade absorvida pelas plantas de milho.

TABELA 20. Equações de regressão e coeficientes de determinação entre o teor total do metal na solução do solo, extraída por centrifugação, e a quantidade absorvida pelas plantas de aveia ( $\text{mg vaso}^{-1}$ )

Metal	Equação	R <sup>2</sup>
Cobre	$Y = 0,038 + 1,97 x - 12,39x^2$	0,38*
Zinco	$Y = - 0,37 + 13,05 x - 14,09 x^2$	0,42*
Cádmio	$Y = - 0,008 + 0,04 x - 0,002x^2$	0,56**
Chumbo	$Y = 0,057 - 0,0017 x + 2,98 x^2$	0,64**
Níquel	$Y = 0,01 + 0,009 x - 0,0001 x^2$	ns

\* \*\*, significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente  
 ns não significativo.

biodisponíveis foram absorvidas pelas plantas de milho, já que o cultivo da aveia sucedeu ao do milho.

As relações entre as espécies possíveis de estarem presentes na solução dos solos, preditas pelo modelo de especiação MinteqA2, e as quantidades absorvidas pelas plantas de milho e aveia são apresentadas na Tabela 21.

Como as concentrações dos metais ligados a íons inorgânicos foram estimadas pelo modelo MinteqA2 como muito baixas, sempre menores que 1% do total, estas não foram consideradas neste estudo. Observa-se que as espécies livres do metal em solução (com exceção do Zn) relacionaram-se fracamente com a quantidade absorvida pelas plantas, sendo mais consistentes para fração do metal unida a ligantes orgânicos (com exceção do Ni).

Para o cobre e o zinco, houve um significativo incremento do coeficiente de determinação quando foram incluídas as frações unidas a ligantes orgânicos. As relações encontradas entre as espécies em solução preditas pelo MinteqA2 e as quantidades absorvidas pelas plantas de aveia foram pouco consistentes, possivelmente pelas razões comentadas anteriormente.

Comparando-se os coeficientes de determinação entre o teor total do metal (presente na solução extraída por centrifugação) e a quantidade do metal absorvida pelas plantas de milho (Figura 22) com os coeficientes calculados para as quantidades do metal livre + unida a ligantes orgânicos preditas pelo MinteqA2 e as absorvidas pelas plantas, constata-se que são muito próximos

TABELA 21. Coeficientes de determinação para a relação entre a atividade das espécies presentes na solução dos solos, predita pelo modelo MinteqA2, e as quantidades dos metais absorvidos pelas plantas de milho e aveia ( $\text{mg vaso}^{-1}$ )

Espécie na solução	$R^2$				
	cobre	zinco	cádmio	chumbo	níquel
<b>Milho</b>					
Metal - livre	0,46**	0,77**	0,42**	ns	0,57**
Metal - Ligantes-orgânicos	0,75**	0,80**	0,54**	ns	0,38**
Metal-livre + Metal - Ligantes-orgânicos	0,75**	0,90**	0,58**	ns	0,57**
<b>Aveia</b>					
Metal - livre	ns	ns	0,40**	ns	ns
Metal - Ligantes-orgânicos	ns	0,38**	0,46**	0,35**	0,35**
Metal-livre + Metal - Ligantes-orgânicos	0,37*	0,39**	0,51**	ns	ns

\* \*\*, significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente  
 ns não significativo.

ou similares, respectivamente 0,77 e 0,75 para o Cu; 0,57 e 0,58 para o Cd; 0,74 e 0,57 para o N; 0,93 e 0,90 para o Zn e não significativo para o Pb em ambos casos.

Estes resultados indicam que o modelo de especiação MinteqA2 pode ser uma ferramenta auxiliar que pode ser empregada em diagnósticos e prognósticos da biodisponibilidade dos metais pesados pesquisados neste estudo, com exceção do chumbo. No milho, a absorção do cobre relacionou-se melhor com a atividade do metal quando o mesmo formou complexos com compostos orgânicos solúveis, concordando com McBride (1995), que considera que a formação destes complexos auxilia a mobilidade do metal na solução do solo e, conseqüentemente, a sua absorção pelas raízes das plantas.

O zinco e o cádmio apresentaram melhores coeficientes de determinação quando ambas as formas dos metais em solução foram incluídas na equação de regressão, indicando que tanto as formas livres quanto aquelas complexadas organicamente contribuiriam para a absorção destes metais. A absorção do níquel apresentou um melhor coeficiente de determinação com a forma livre, sendo que a inclusão dos complexos orgânicos não alterou esta

relação. A absorção de chumbo, porém, não apresentou significância estatística com nenhuma das formas do metal em solução. Observando-se a cultura da aveia, verifica-se que os maiores coeficientes de determinação foram obtidos com a participação dos metais ligados a compostos orgânicos solúveis.

Existem, no entanto, opiniões contraditórias a respeito da absorção de metais complexados por raízes de plantas, quanto à possibilidade dos complexos metálicos poderem ser transportados através da membrana celular. Segundo Marschner (1995), os principais locais de seletividade na absorção de íons, bem como de solutos, em geral, estão localizados na membrana plasmática das células, sendo esta uma barreira efetiva contra a difusão de solutos do apoplasto para o citoplasma ou do citoplasma para o apoplasto ou para a solução externa. A outra barreira para a difusão é o tonoplasto (membrana vacuolar). Ao contrário dos nutrientes minerais e solutos orgânicos de baixo peso molecular, solutos de alto peso molecular, como quelatos metálicos, ácidos fúlvicos e vírus são severamente restritos pelo diâmetro dos poros para entrarem no espaço livre das células radiculares.

Porém, existem evidências de que as raízes podem absorver quelatos metálicos ou extrair o metal do quelato, para que somente o cátion metálico seja absorvido (McBride, 1994). Com base nestas evidências e nos resultados observados na Tabela 21, pode-se inferir que a complexação dos metais pesados (especialmente cobre, zinco e cádmio) por ligantes orgânicos solúveis provavelmente aumentou a mobilidade dos metais no solo e sua disponibilidade para as plantas. Este aumento pode estar relacionado com a manutenção dos metais em solução e/ou devido às maiores limitações ocorridas na difusão dos cátions livres (hidratados), em comparação aos complexos, para atingir os sítios de absorção das raízes, tendo em vista a forte ligação entre os metais e as superfícies sólidas minerais e orgânicas, aliado ainda a isso o alto grau de tortuosidade dos poros do solo.



## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos possibilitaram concluir que:

1. o potencial de contaminação do solo e conseqüentemente das águas por metais pesados pode ser estimado por extrações químicas seqüenciais, pois as formas solúvel em água, trocável e ligadas à fração orgânica relacionam-se com a absorção por plantas e com a mobilidade dos metais no perfil do solo;
2. os metais cádmio, níquel e zinco, são mais móveis no perfil, podendo apresentar maior risco ambiental, principalmente nos solos PVd1 e NVdf1, que possuem pouca matéria orgânica, baixos teores de óxidos de ferro e predomínio de minerais silicatados de baixa atividade;
3. o modelo de especiação MinteqA2 prediz que as formas livres dos metais cádmio, cobre, níquel e zinco, bem como as formas destes metais unidas a ligantes orgânicos, podem ser potencialmente biodisponíveis, pois ambas se relacionam-se com as quantidades dos metais absorvidas pelas plantas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. **Análise química de solo para metais pesados**. In: TÓPICOS em Ciência do Solo. Viçosa : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. p. 645-692.

ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K.J. **MINTEQA<sub>2</sub> /Prodefa**: A geochemical assessment model for environmental systems. Version 3.0 user's manual. Athens: Environmental Protection Agency, 1991. 107 p. (EPA/600/3-91/021).

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 9-16, 1997.

ARAÚJO, W.S. et al. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 17-27, 2002.

BARBER, S.A. **Soil nutrient bioavailability**: a mechanistic approach. New York: John Wiley, 1995. 414 p.

BENJAMIN, M.M.; LECKIE, J.O. Multiple-site adsorption of Cd, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxides. **Journal Colloid Interface Science**, Oxford, v. 79, p. 209-221, 1981.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: Wiley, 1979. 329 p.

CAMARGO, O.A.; BORBA, R.P. Metais Pesados: Da Cosmogênese aos solos brasileiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 19., 2003, Ribeirão Preto. **Resumos...** Ribeirão Preto: SBCS, 2003. CD-ROM.

CANELLAS, L.P. et al. Adsorção de Cu e Cd em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, p. 21-26, 1999.

CHANG, A.C.; WARNEKE, J. W.; PAGE, A. L. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, p.87-91, 1984.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO/ RS/SC. **Recomendações de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 3. ed. Passo Fundo, 1995. 223 p.

CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Eluição de duas fontes de zinco aplicadas em horizonte superficial de um Podzólico e de um Latossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, p. 371-378, 1996.

DAVIES, B.E. Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soil by radish (*Raphanus sativus* L.), **Water, Air, and Soil Pollut.**, Dordrecht, v.63, p. 331-342, 1992.

DAVIS, R.D.; BECKETT, P.H.T.; WOLLAN, E. Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley. **Plant and Soil**, Oxford, v. 49, p. 395-408, 1978.

ELKHATIB, E.A.; HERN, J.L.; STALEY, T.E. A rapid centrifugation method for obtaining soil solution. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, p. 578-583, 1987.

FERGUSON, J.E. **The heavy elements: chemistry, environmental impact and healthy effects**. Glasgow: Pergamon Press, 1990. 614 p.

FLORES, E.M. Contaminantes em ambientes aquáticos. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 3., 1999, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria : Universidade Federal de Santa Maria, 1999. p. 40-48.

FORBES, E.A. et al. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Pb and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 27, p. 154-166, 1976.

GAIVIZZO, L.H.B. **Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial**. 2001. 123 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GOMES, P.C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-amarelo**. Viçosa : UFV, 1996. 161f. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

HARRISON, R.M.; LAXEN, D.P.H.; WILSON, S.J. Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and roadside soils. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v. 15, p.1378-1383, 1981.

HELMKE, P.A.; SALAM, A.K.; LI, Y. Measurement and behavior of indigenous levels of the free-hydrated cations of Cu, Zn and Cd in the soil-water system. In: PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS: CONTAMINATED SOILS. [Anais...]. [S.l.], 1995. Capítulo VIII (CD-ROM).

HSU, P.H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison : Soil Science Society of America, 1989. p. 331-379.

KABALA, C.; SINGH, B.R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 485-492, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2 ed. London: CRC, 1994. 365p.

KIEKENS, L. Behavior of heavy metals in soils. In: BERGLUND, S. et al. (Eds.). **Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals**. Dordrecht : [s.n.], 1983. p. 126-134.

KIM, N.D.; FERGUSSON, J.E. Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. **Science of the Total Environment**, Oxford, v. 105, p. 191-209, 1991.

KIN, S.D.; ALLEN, H.E.; CHA, D.K. Influence of dissolved organic matter on the toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*: effect on complexation kinetics. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Madison, v. 18, p. 2433-2437, 1999.

KING, L.D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V.H.; FONTES, L.E.T.; FONTES, M.P.F. (Eds.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa : SBCS, 1996. p. 823–836.

KUO, S.; HEILMAN, P.E.; BAKER, A.S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. **Soil Science**, Baltimore, v. 135, p. 101-109, 1983.

KUO, S.; McNEAL, B.L. Effect of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 1040 – 1044, 1984.

KURDI, F.; DONER, H.E. Zinc and copper sorption and interaction in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 873-876, 1983.

LAMY, I. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage disposal. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, p. 731-737, 1993.

LI, Z.; SHUMAN, L.M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, n. 10, p. 656-666, 1996.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibrium in soils**. New York: John Wiley, 1979. 449 p.

MA, L.Q.; RAO, G.N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 259-264, 1997.

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

MARSCHNER, H. **Mineral Nutrition of higher plants**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1995. 889p.

MATOS, A.T. et al. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, p. 379-386, 1996.

MATTIGOD, S.V. et al. **Factors affecting the solubilities of trace metals in soils**. In: CHEMISTRY in the soil environment. Madison: American Society of Agronomy, 1981. p. 203-221.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances Soil Science**, New York, v. 10, p. 1-56, 1989.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 48, p. 337-346, 1997.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 24, n. 2, p. 172-181, 1973.

McLAUGHLIN, M.J. et al. Soil testing for heavy metals. **Communications in Soils Science and Plant Analysis**, Spain, v. 31, p. 1661-1700, 2000.

MISSIO, E. **Avaliação da disponibilidade de alguns metais pesados para as plantas**. 1996. 120f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

NOBLE, A.D.; HUGHES, J.C. Sequential fractionation of chromium and nickel from some serpentinite-derived soils from the ears ten Transvaal. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, p. 1963-1973, 1991.

O'CONNOR, G.A. et al. Sorption of cadmium by calcareous soils: influence of solution composition. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 1244-1247, 1984.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; NAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 171-181, 2003.

PAIS, I.; JONES, J.B.Jr. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. 223 p.

PARKER, D.R.; CHANEY, R.L.; NORWELL, W.A. Chemical equilibrium models: applications to plant nutrition research. In: LOEPPERT, R.H. (ed.). **Chemical equilibrium and reactions models**. Madison: Soil Science Society America, 1995. p. 163-200. (Special Publication, 42).

PICKERING, W.F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. **CRC Critical Revista Analytica Chemistry**, Boca Raton, v. 11, p. 233-266, 1981.

PIRES, A.M.M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: Aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos**. Piracicaba : ESALQ, 2003. 94 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

POMBO, L.C.A. **Absorção de metais pesados por plantas e métodos de avaliação da disponibilidade de Cd no solo**. 1992. 84f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.

PORTA, A.A.; RONCO, A.E. Cu (II) acute toxicity to the rotifer *Brachionus calyciflorus*, as affected by fulvic acids of fresh water origin. **Environmental Pollution**, New York, v. 82, p. 263-267, 1993.

QUIAN, J. et al. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Environmental Pollution**, New York, v. 91, p. 309-315, 1996.

RIBEIRO FILHO, M.R. et al. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 453-464, 1999.

REEDY, K.J.; WANG, L.; GLOSS, S.P. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. **Plant and Soil**, Holanda, v. 171, p. 53-58, 1995.

REIS, T.C. **Distribuição e biodisponibilidade do níquel aplicado ao solo como NiCl<sub>2</sub> e biossólido**. Piracicaba : ESALQ, 2002. 102 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola de Agronomia “Luis de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

RODRIGUES, A.L.M. et al. **Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos de curtume.** In: CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, 22., Porto Alegre, 1993. [Anais...]. Porto Alegre: FEPAM, 1993. 24 p.

SALET, R.L. **Dinâmica de íons na solução de um solo submetido ao sistema plantio direto.** 1994. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

SALAM, A.K.; HELMKE, P.A. The dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. **Geoderma**, Holanda, v. 83, p. 281-291, 1998.

SANCHEZ, A.G.; MOYANO, A.; MUNEZ, C. Forms of cadmium, lead and zinc in polluted mining soils and uptake by plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Spain, v. 30, p. 1385-1402, 1999.

SAS Institute Inc. **The SAS system.** Versão 6.11 TS040 para windows. North Caroline: Cary, 1996. CD-ROM.

SASTRE, I.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C. Behavior of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. **Land degradation and development**, Baltimore, v. 12, p. 27-33, 2001.

SAUVÉ, S. et al. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v.34, p.291-296, 2000.

SCHNITZER, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. **Soil Science Society America Proceedings**, New York, v. 33, p. 75-81, 1969.

SCOLMEISTER, D. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul.** 1999. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SEQUI, P.; ARINGHIERI, R. Destruction of organic matter by hydrogen peroxide in the presence of pyrophosphate and its effect on soil specific surface area. **Soil Science Society America Process**, New York, v. 41, p. 340-342, 1977.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração seqüencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido.** Piracicaba : ESALQ, 2002. 166 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2002.

SOON, Y.K. Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. **Journal Soil Science**, Oxford, v. 32, p. 85-95, 1981.

SPARK, K.M.; WELLS, J.D.; JOHNSON, B.B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. **European Journal Soil Science**, Spain, v. 46, p. 633-640, 1995.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 46, p. 260-264, 1982.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 234 p.

STAHL, R.S.; JAMES, B.R. Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 1291-1294, 1991.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry. genesis, composition, reactions**. 2 ed. New York: John Wiley, 1995. 496 p.

STOVER, R.C.; SOMMERS, L.E.; SILVEIRA, D.J. Evaluation of metals in wastewater sludge. **Journal of Water Pollutant**, Madison, v. 48, p. 2165-2175, 1975.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibrium in natural waters**. New York : John Wiley, 1981. 780 p.

TACK, F.M.G.; VERLOO, M.G. Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. **International Journal Environmental Analytica Chemistry**, Madison, v. 64, p. 171-177, 1996.

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solos, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174 p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-elements. **Environmental Technology**, London, n. 15, p. 844-851, 1979.

TAYLOR, R.W. et al. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead and zinc in previously sludge-amended soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Madison, v. 26, p. 2193-2204, 1995.

TRAINA, S.J.; LAPERCHE, V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. **Proceeding National Academic Science of the State of America**, Washington, v.96, p.3365-3371, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluating solid wastes**. Washington, DC, 1986.



WU, Q. et al. Speciation of cadmium, copper, lead and zinc in contaminated soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Madison, v. 31, p. 1129-1144, 2000.

ZHANG, T.; SHAN, X.; FULIANG, L. Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metals in soils and plant availability. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Madison, v. 29, p. 1023-1034, 1998.

## **7. APÊNDICES**

APÊNDICE 01. Caracterização física e química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo **PVd1**

Característica <sup>1/</sup>	Camadas de solo					
	Superficial			Subsuperficial		
	Tratamentos					
	1	2	3	1	2	3
pH em água	5,5	5,4	5,2	5,5	5,5	5,4
Índice SMP	6,3	6,4	6,6	6,6	6,6	6,4
P disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	187	212	191	128	132	137
K disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	21	24	27	21	15	18
Matéria orgânica (g kg <sup>-1</sup> )	9	10	9	9	8	7
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	4,9	4,5	3,6	3,9	3,9	4,2
Al trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,4
Ca trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,9	1,8	1,4	1,6	1,6	1,5
Mg trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
Teor de argila (g kg <sup>-1</sup> )	90	110	90	100	90	100

<sup>1/</sup> Métodos de extração e determinação descritos por Tedesco et al. (1995).

APÊNDICE 02. Caracterização física e química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo **NVdf1**

Característica <sup>1/</sup>	Camadas de solo					
	Superficial			Subsuperficial		
	Tratamentos					
	1	2	3	1	2	3
pH em água	5,6	5,6	5,7	5,0	5,3	5,3
Índice SMP	6,0	5,8	6,0	5,8	6,0	5,9
P disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	284	277	274	39	68	54
K disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	104	44	94	61	32	49
Matéria orgânica (g kg <sup>-1</sup> )	27	26	27	26	24	25
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	13,6	13,8	12,7	11,5	11,5	14,3
Al trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,9	0,6	0,5
Ca trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	9,2	8,8	8,2	6,7	7,4	7,0
Mg trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,6	0,6	0,7	0,4	0,5	3,3
Teor de argila (g kg <sup>-1</sup> )	470	480	470	> 560	> 560	> 560

<sup>1/</sup> Métodos de extração e determinação descritos por Tedesco et al. (1995).

APÊNDICE 03. Caracterização física e química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo **CHa2**

Característica <sup>1/</sup>	Camadas de solo					
	Superficial			Subsuperficial		
	Tratamentos					
	1	2	3	1	2	3
pH em água	5,5	5,7	5,6	4,7	4,9	5,0
Índice SMP	5,9	5,9	5,9	4,9	4,9	4,9
P disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	115	104	107	4,2	4,7	6,4
K disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	68	24	54	29	19	19
Matéria orgânica (g kg <sup>-1</sup> )	38	34	33	149	35	34
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	17,1	16,9	17,4	3,6	16,2	15,6
Al trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	3,7	3,1	3,2
Ca trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	11,7	11,9	12,2	4,7	6,0	5,4
Mg trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,3	1,0	1,2	0,5	0,5	0,5
Teor de argila (g kg <sup>-1</sup> )	360	430	420	500	560	560

<sup>1/</sup> Métodos de extração e determinação descritos por Tedesco et al. (1995).

APÊNDICE 04. Caracterização física e química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo **LVd3**

Característica <sup>1/</sup>	Camadas de solo					
	Superficial			Subsuperficial		
	Tratamentos					
	1	2	3	1	2	3
pH em água	5,7	5,7	5,8	5,4	5,4	5,5
Índice SMP	6,1	5,9	5,9	5,8	5,7	5,8
P disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	943	821	865	236	247	212
K disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	91	97	95	42	31	27
Matéria orgânica (g kg <sup>-1</sup> )	28	26	25	27	25	29
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	12,8	13,4	13,8	11,8	12,2	12,8
Al trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0
Ca trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	9,0	8,8	9,0	7,1	7,0	7,8
Mg trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,3	0,5	0,7	0,3	0,4	0,7
Teor de argila (g kg <sup>-1</sup> )	290	280	270	340	300	350

<sup>1/</sup> Métodos de extração e determinação descritos por Tedesco et al. (1995).

APÊNDICE 05. Caracterização física e química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo **CHa1**

Característica <sup>1/</sup>	Camadas de solo					
	Superficial			Subsuperficial		
	Tratamentos					
	1	2	3	1	2	3
pH em água	5,6	5,7	5,7	5,0	5,0	5,1
Índice SMP	5,5	5,5	5,6	4,8	4,7	4,8
P disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	205	252	291	26	22	19
K disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	40	19	24	16	15	11
Matéria orgânica (g Kg <sup>-1</sup> )	55	57	56	58	58	57
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	23,5	24,2	24,5	18,5	19,6	18,4
Al trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	2,6	2,7	2,6
Ca trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	16,5	17,7	17,9	7,4	7,6	7,2
Mg trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,3	0,9	1,4	0,5	0,4	0,6
Teor de argila (g Kg <sup>-1</sup> )	150	160	140	190	200	210

<sup>1/</sup> Métodos de extração e determinação descritos por Tedesco et al. (1995).

APÊNDICE 06. Caracterização física e química inicial das camadas superficial e subsuperficial do solo **LVdf1**

Característica <sup>1/</sup>	Camadas de solo					
	Superficial			Subsuperficial		
	Tratamentos					
	1	2	3	1	2	3
pH em água	5,8	5,7	6,0	5,4	5,3	5,4
Índice SMP	6,2	6,0	5,9	5,7	5,8	5,5
P disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	350	476	500	23	30	39
K disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	96	54	61	51	21	25
Matéria orgânica (g kg <sup>-1</sup> )	36	35	32	33	35	34
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	16,1	17,2	17,3	14,8	14,3	15,4
Al trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5
Ca trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	11,9	12,7	12,3	9,2	9,5	9,0
Mg trocável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,0	0,8	0,9	0,8	0,5	0,7
Teor de argila (g kg <sup>-1</sup> )	470	480	530	> 560	> 560	> 560

<sup>1/</sup> Métodos de extração e determinação descritos por Tedesco et al. (1995).

APÊNDICE 07. Fator de mobilidade para Cd, Cu, Pb, Ni e Zn na camada superficial (0 -20 cm) dos solos, considerando a fração extraída com DTPA

Solo	Tratamento	Fator de mobilidade				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
-----%-----						
PVd1	1	79,8	52,6	63,3	8,5	22,9
	2	42,9	50,9	62,5	46,2	10,8
	3	35,1	53,1	58,9	9,9	4,2
NVdf1	1	38,8	9,9	60,0	43,5	18,9
	2	43,3	35,1	57,8	33,5	18,8
	3	39,4	50,7	63,9	29,7	15,3
CHa2	1	44,7	5,1	51,4	1,4	10,0
	2	23,4	16,8	52,0	44,9	7,1
	3	10,1	41,3	53,4	41,2	8,2
LVd3	1	47,8	7,6	49,1	0,3	5,4
	2	37,1	31,3	48,2	52,6	4,0
	3	16,8	31,8	54,5	21,0	4,6
CHa1	1	48,3	8,5	43,5	30,8	14,6
	2	43,4	37,4	45,9	48,1	19,9
	3	12,7	39,1	64,0	47,1	11,9
LVdf1	1	37,4	3,5	38,7	50,8	10,5
	2	47,6	27,5	36,6	39,1	11,0
	3	31,7	27,2	33,0	21,4	7,5

APÊNDICE 08. Coeficientes de correlação entre o fator de mobilidade (considerando a fração extraída com DTPA) e metais absorvidos pelas plantas ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) nos diferentes solos

Metal	r			
	milho		aveia	
	$Y = a + b x$	$Y = a + b x + c x^2$	$Y = a + b x$	$Y = a + b x + c x^2$
Cobre	0,39**	0,39**	ns	ns
Zinco	0,36**	0,38*	ns	ns
Cádmio	ns	ns	ns	ns
Chumbo	ns	ns	ns	ns
Níquel	ns	ns	ns	ns

\* , \*\* , significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente  
 ns não significativo.

APÊNDICE 09. Concentração total de metais pesados presentes na solução dos solos

Solo	Tratam.	Metal				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
		----- mg L <sup>-1</sup> -----		-- ----- µg L <sup>-1</sup> -----		
PVd1	1	0,16	0,09	0,4	64,0	28,0
	2	0,09	0,17	1,1	19,0	30,0
	3	0,02	0,74	2,8	116,0	17,0
NVdf1	1	0,09	0,08	0,6	32,0	40,0
	2	0,05	0,11	0,7	27,0	23,0
	3	0,05	0,22	2,0	20,0	4,0
CHa2	1	0,08	0,11	0,4	50,0	36,0
	2	0,05	0,09	0,5	21,0	15,0
	3	0,03	0,22	1,5	31,0	11,0
LVd3	1	0,14	0,06	0,4	13,0	24,0
	2	0,08	0,09	0,7	19,0	12,0
	3	0,04	0,17	1,4	15,0	4,0
CHa1	1	0,09	0,06	0,3	14,0	36,0
	2	0,05	0,14	0,8	18,0	15,0
	3	0,02	0,65	3,5	22,0	4,0
LVdf1	1	0,13	0,05	0,6	12,0	22,0
	2	0,06	0,1	0,7	8,0	12,0
	3	0,03	0,32	2,2	17,0	2,0



APÊNDICE 10. Concentração total de metais pesados presentes na camada superficial dos solos

Solo	Tratam.	Metal				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
		----- mg L <sup>-1</sup> -----				
PVd 1	1	50,3	8,0		3,2	14,1
	2	13,0	21,5		48,0	5,7
	3	1,4	49,0		166,0	2,1
NVdf 1	1	167,5	66,0		29,0	46,0
	2	79,0	95,0		120,0	32,0
	3	55,0	230,5		405,5	35,0
CHa 2	1	165,0	78,5		41,0	30,5
	2	72,0	127,5		160,0	11,5
	3	41,5	256,0		469,0	5,5
LVd 3	1	156,0	68,5		21,0	19,0
	2	58,0	113,5		135,0	11,5
	3	26,0	191,0		479,0	7,5
CHa 1	1	299,0	64,5		33,0	53,0
	2	96,0	174,5		275,0	19,0
	3	27,5	469,5		1023,0	4,0
LVdf 1	1	389,0	136,0		43,0	34,0
	2	176,5	256,5		287,0	22,0
	3	113,0	621,0		1023,0	90,5

APÊNDICE 11. Concentração total de metais pesados presentes na camada subsuperficial dos solos

Solo	Tratam.	Metal				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
		----- mg L <sup>-1</sup> -----				
PVd 1	1	10,2	6,9	0,10	2,1	4,3
	2	2,3	12,6	0,30	9,8	1,5
	3	0,9	30,5	0,55	60,3	2,1
NVdf 1	1	70,9	59,3	0,40	20,4	36,7
	2	45,3	71,2	0,80	45,2	30,6
	3	30,7	115,6	1,90	110,8	34,0
CHa 2	1	50,8	76,5	2,4	32,0	9,5
	2	35,6	89,3	2,1	46,7	5,3
	3	31,2	130,5	3,2	90,3	5,4
LVd 3	1	42,8	58,3	1,20	17,6	12,8
	2	13,6	70,6	1,50	29,6	7,6
	3	20,5	120,3	3,20	61,3	5,2
CHa 1	1	30,6	71,7	1,70	32,5	16,9
	2	24,6	82,5	2,40	39,8	5,4
	3	18,9	172,8	5,30	36,9	4,3
LVdf 1	1	110,7	145,6	2,00	49,0	20,4
	2	110,8	142,9	2,90	48,0	10,9
	3	96,4	163,0	5,90	60,8	9,5

APÊNDICE 12. Metodologia resumida de análise de solo utilizada no Departamento de Solos, UFRGS

Característica	Extração	Determinação
pH em água	1:1 solo:água	Potenciometria
Índice SMP	1:1:1 solo:água:solução SMP	Potenciometria
P disponível (mg dm <sup>-3</sup> )	HCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,025 mol L <sup>-1</sup>	Colorimetria
K disponível (mg L <sup>-1</sup> )	HCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,025 mol L <sup>-1</sup>	Colorimetria
Al trocável (cmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup> )	KCl 1 mol L <sup>-1</sup>	FAAS <sup>1</sup>
Ca trocável (cmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup> )	KCl 1 mol L <sup>-1</sup>	FAAS
Mg trocável (cmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup> )	KCl 1 mol L <sup>-1</sup>	FAAS
Teor de argila (g kg <sup>-1</sup> )	Dispersão NaOH	Densímetro de Bouyoucos

<sup>1</sup> Espectrofotometria de absorção atômica por atomização em chama de acetileno.

APÊNDICE 13. Condições de operação do forno de grafite para determinação dos metais pesados

Elemento	Step	Ramp time	T	Hold time	Alíquota utilizada	Correção de fundo	Modificador de matriz	Curva de calibração	Comprimento de onda	Fenda
		S	°C	S	µL					
<b>Cd</b>	1	10	120	30						
	2	1	850	30						
	3	1	20	15	20	sim	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 4%	0 - 10	228,8	0,7
	4	0	2100	5			5 µL			
	5	1	2600	5						
<b>Pb</b>	1	10	120	30						
	2	1	850	30						
	3	1	20	15	20	sim	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 4%	0 - 50	283,3	0,7
	4	0	2100	5			5 µL			
	5	1	2600	5						
<b>Ni</b>	1	10	120	30						
	2	1	1000	30						
	3	1	20	15	20	sim	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1%	0 - 100	302,0	0,2
	4	0	2500	5			5 µL			
	5	1	2600	5						



## **8. RESUMO BIOGRÁFICO**

Cláudia das Neves Costa, filha de Osvaldo e Vlaci, nasceu em 23 de junho de 1974 em Pelotas, Rio Grande do Sul. Estudou nas escolas estaduais Manoel Vicente do Amaral e Colégio Estadual Santa Vitória do Palmar, em Santa Vitória do Palmar, onde concluiu os estudos de primeiro e segundo graus, respectivamente. Em 1993, ingressou na Faculdade de Agronomia da Universidade Federal de Pelotas, graduando-se como Engenheira Agrônoma em 1998. Durante o período como estudante de Agronomia desempenhou as funções de bolsista junto a EMBRAPA (por 3 anos) e monitora da disciplina de química orgânica (por 1 ano) no Instituto de Química e Geociências da UFPel. Em 1999, iniciou o Mestrado junto ao Departamento de Solos da UFPel, recebendo o título de Mestre em Ciência no ano de 2000. Em 2001, iniciou o Doutorado em Ciência do Solo na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Atualmente, é professora nos cursos de Agropecuária e Agroindústria no Colégio Agrícola da Universidade Federal de Santa Maria.