

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**

DANIEL SCOLMEISTER
Químico Industrial (UFRGS)

Dissertação apresentada como um dos requisitos à obtenção
do Grau de Mestre em Ciência do Solo.

Porto Alegre (RS), Brasil
Setembro/1999

DANIEL SCOLMEISTER
Químico Industrial/UFRGS

DISSERTAÇÃO

Submetida como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de

MESTRE EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo

Faculdade de Agronomia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovada em: 01.09.1999
Pela Banca Examinadora

Homologado em: 20.10.1999
Por



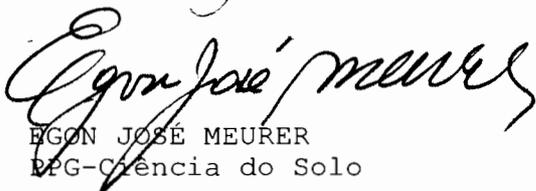
MARINO JOSÉ TEDESCO
Orientador-PPG-Ciência do Solo



PEDRO ALBERTO SELBACH
Coordenador do Programa
de Pós-Graduação em Ciência
do Solo



CLÉSIO GIANELLO
PPG-Ciência do Solo



EGON JOSÉ MEURER
PPG-Ciência do Solo



ELBA C. TEIXEIRA
FEPAM



SERGIO NICOLAJEWSKY
Diretor da Faculdade de
Agronomia

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marino José Tedesco pela confiança e orientação durante todo o curso bem como na condução do trabalho.

Ao professor Clésio Gianello pelo apoio e transmissão de conhecimento.

Ao Laboratório de Análises de Solo por recursos e equipamentos utilizados que foram importantes para a condução do experimento e determinações dos metais em EAA em chama e forno de grafite.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade concedida para a realização do curso e crescimento profissional.

A colega Vanessa pela amizade e agradável convívio em aula e pelo compartilhamento de idéias.

Aos colegas Larisa, Susan, Beatriz, Jairo, Paulo e Plínio pela amizade, companheirismo e opiniões diferentes.

Aos amigos do LAS em especial a Bernardete, Lizandra e Tonho.

Aos meus pais pelo cuidado e atenção durante o curso assim como a preocupação com meu crescimento em todas as áreas de minha vida.

BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL^{1/}

AUTOR: Daniel Scolmeister

ORIENTADOR: Prof. Marino J. Tedesco

SINOPSE

Com o objetivo de avaliar a biodisponibilidade dos metais Cu, Zn, Cd, Ni, Cr e Pb para as plantas de trigo (*Triticum aestivum*, L.) e milho (*Zea mays*, L.), foi conduzido em 1996 um experimento em vasos utilizando-se dez solos do estado do Rio Grande do Sul, com adição de diferentes níveis destes metais. As quantidades dos metais absorvidas foram correlacionadas com as extraídas do solo por HCl 0,1 mol L⁻¹, DTPA 5x10⁻³ mol L⁻¹, HNO₃-HClO₄ concentrados, resina CHELEX 100 e por um bioteste com plantas de aveia (*Avena sativa*, L.). As análises de regressão indicaram que a solução DTPA apresentou coeficientes de determinação estatisticamente significativos e iguais ou maiores que 0,60 para Cd e Zn, nas duas culturas. O bioteste foi o mais eficiente para avaliar a biodisponibilidade de Pb, enquanto nenhum dos extratores testados foi adequado para Cr, Ni e Cu, em uma ou ambas as culturas. O agrupamento dos solos conforme o teor de argila propiciou aumento dos coeficientes de correlação entre as quantidades de alguns metais absorvidas pelas plantas e as extraídas por HCl 0,1 mol L⁻¹, DTPA 5x10⁻³ mol L⁻¹ e resina CHELEX 100.

^{1/} Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, (78p.) - Setembro, 1999.

HEAVY METALS' BIOAVAILABILITY IN SOME RIO GRANDE DO SUL STATE (BRAZIL) SOILS^{1/}

AUTHOR: Daniel Scolmeister
ADVISER: Prof. Marino J. Tedesco

ABSTRACT

In order to evaluate the Cu, Zn, Cd, Ni, Pb and Cr bioavailability to wheat (*Triticum aestivum*, L.) and corn (*Zea mays*, L.) crops, a pot experiment was conducted in 1996 with ten Rio Grande do Sul state (Brazil) soils. The metal's amounts absorbed by the plants were correlated with the soil's test values extracted by 0,1 mol L⁻¹ HCl, 5x10⁻³ mol L⁻¹ DTPA solution, concentrated HNO₃+HClO₄, CHELEX 100 resin and by a biotest in which oats (*Avena sativa*, L.) was grown. By regression analysis, the DTPA solution showed statistically significant and equal or higher than 0,60 correlation coefficient for Cd and Zn, on both crops. The biotest was the most efficient method to evaluate Pb bioavailability, while none of the tested methods was adequate for Cr, Ni and Cu on one or both crops. Correlation coefficients between the amounts of some metals absorbed by the plants and the HCl, DTPA and CHELEX 100 resin extracted increased when the soils were separated in three groups according to their clay content.

^{1/} Master of Science dissertation in Soil Science. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil (78p.) September, 1999.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Extratores Químicos	5
2.1.1. Extratores ácidos	6
2.1.2. Extratores complexantes	7
2.1.3. Resinas de troca iônica e quelantes	9
2.1.4. Bioteste	11
3. MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1. Histórico	13
3.2. Condução do experimento	14
3.3. Preparo do solo e tecido vegetal para análise	16
3.4. Determinação de metais pesados no tecido vegetal e grãos	16
3.4.1. Condições de operação para a determinação dos metais pesados por AAS com forno de grafite	18
3.5. Determinação de metais pesados no solo	19
3.5.1. Teor “total”	19
3.5.2. Extração de metais com HCl 0,1 mol L ⁻¹	19
3.5.3. Extração de metais com DTPA 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ a pH 5,3	20
3.5.4. Extração de metais com a resina CHELEX 100	21
3.5.5. Extração de metais pesados pelo bioteste	23
3.6. Análise estatística	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. Teores de metais pesados no solo	26

	Página
4.2. pH do solo e rendimento das culturas do trigo e milho	39
4.3. Absorção de metais pelas plantas	42
4.4. Avaliação da biodisponibilidade de metais pesados	46
4.4.1. Coeficientes de correlação entre quantidades de metal absorvido pelas plantas e metal extraído	46
4.4.2. Coeficientes de correlação entre quantidades de metal adicionado e metal extraído	49
4.4.3. Análise de regressão entre a absorção do metal pelas plantas e o metal extraído pelos métodos testados	49
4.4.4. Equações linear e quadrática e coeficientes de determinação da análise de regressão	55
4.4.5. Regressão múltipla entre a absorção do metal pelas plantas e o metal extraído pelos métodos testados considerando outros atributos do solo	58
4.4.6. Separação dos solos pelo teor de argila	60
4.5. Avaliação dos métodos	62
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
7. APÊNDICES	71
8. VITA.	78

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
1. Teores de Cu dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	27
2. Teores de Cr dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	28
3. Teores de Ni dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	29
4. Teores de Zn dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	30
5. Teores de Cd dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	31
6. Teores de Pb dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	32
7. Teores de Cu dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	33
8. Teores de Cr dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	34
9. Teores de Ni dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	35
10. Teores de Zn dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	36
11. Teores de Cd dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	37
12. Teores de Pb dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições)..	38

	Página
13. Valores do pH do solo coletado antes da cultura do trigo (média de duas repetições)	40
14. Valores do pH do solo coletado antes da cultura do milho (média de duas repetições).	40
15. Rendimento de matéria seca (g vaso ⁻¹) de 5 plantas de trigo coletadas antes do florescimento (média de duas repetições).	41
16. Rendimento de matéria seca (g vaso ⁻¹) de 2 plantas de milho coletadas antes do florescimento (média de duas repetições).	41
17. Teores de metais na parte aérea e nos grãos da cultura do trigo (média de duas repetições).	43
18. Teores de metais na parte aérea da cultura do milho (média de duas repetições).	44
19. Coeficientes de correlação determinados entre as quantidades de metal absorvido pela cultura do trigo e metal extraído do solo pelos métodos testados. .	47
20. Coeficientes de correlação determinados entre as quantidades de metal absorvido pela cultura do milho e metal extraído do solo pelos métodos testados.	48
21. Coeficientes de correlação linear (r) determinados entre as quantidades de metal adicionado ao solo e metal extraído do solo pelos métodos testados .	50
22. Coeficientes de determinação quadráticos entre os metais absorvidos pelas plantas e metais extraídos pelos métodos testados para a cultura do Milho.	51
23. Coeficientes de determinação quadráticos entre os metais absorvidos pelas plantas e metais extraídos pelos métodos testados para a cultura do Milho.	51
24. Coeficientes de determinação e equações de regressão linear e quadrática entre metal absorvido e metal extraído do solo amostrado antes da cultura do milho.	56
25. Coeficientes de determinação e equações de regressão linear e quadráticas entre metal absorvido e metal extraído do solo amostrado antes da cultura do trigo.	57
26. Coeficientes das equações de regressão linear múltipla de alguns metais extraídos pelos métodos testados na cultura de trigo antes e depois da inclusão dos atributos do solo na análise de regressão múltipla (valores do r ² com maior aumento).	59

27. Coeficientes das equações de regressão linear múltipla de alguns metais extraídos pelos métodos testados na cultura de milho antes e depois da inclusão dos atributos do solo na análise de regressão múltipla (valores do r^2 com maior aumento)	60
28. Coeficiente de determinação entre as quantidades de alguns metais absorvidas pelas culturas de trigo e milho e quantidades extraídas dos solos agrupados pelo teor de argila (valores com maior r^2).	61
29. Coeficientes de determinação (R^2) da equação quadrática maiores que 0,60 obtidos nas culturas de trigo e milho para os metais Cd, Zn, Pb e Ni.	64

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
1. Esquema da unidade experimental.	13
2. Diagrama dos potes utilizados para o teste biológico.	23
3. Relações entre alguns metais extraídos pelos métodos HCl, resina CHELEX 100, bioteste e DTPA e as quantidades absorvidas pela cultura do milho. ...	53
4. Relações entre alguns metais extraídos pelos métodos DTPA, resina CHELEX 100, bioteste e “total”(HNO ₃ -HClO ₄ conc.) e as quantidades absorvidas pela cultura do trigo.	54

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação mundial com os problemas ambientais devido ao descarte de resíduos urbanos e industriais, levou diversos pesquisadores a estudar a melhor maneira da disposição desses. Uma das alternativas é o descarte desses resíduos diretamente no solo devido à sua alta capacidade de reciclar a biomassa e adsorver certas substâncias, funcionando como um filtro, impedindo que grande parte destes elementos alcancem as águas subterrâneas ou sejam absorvidas pelas plantas.

Os metais pesados fazem parte da composição de vários materiais que são descartados no solo. Quando este solo é utilizado para fins agrícolas, os metais poluentes podem chegar até os seres humanos através das plantas na cadeia alimentar.

Apesar de já haver relatos de contaminação de metais pesados em seres humanos pela alimentação, o descarte de resíduos com esses elementos em solos com capacidade agrícola, tem-se tornado uma prática comum em nosso meio. Uma das maneiras de minorar este problema seria o controle adequado da concentração dos metais pesados, assim como o conhecimento da sua biodisponibilidade, que é afetada pelas características do solo.

A análise de solo que avalia a disponibilidade dos metais pesados às plantas, é um dos critérios para verificar a contaminação do solo. Este valor indica a fração desses elementos que será disponibilizada para a absorção pelas plantas e que futuramente poderá

atingir a cadeia alimentar. A maioria dos métodos propostos para avaliar a biodisponibilidade dos metais foram testados e aplicados em solos de outros países, cujas características físico-químicas são diferentes dos solos brasileiros, sendo duvidosa a sua aplicabilidade em solos mais ácidos e intemperizados. Estas diferenças, tem motivado alguns pesquisadores a propor e testar métodos mais adequados aos solos característicos de de outras regiões.

Este estudo teve por objetivo testar alguns métodos de extração de seis metais pesados, alguns já utilizados em laboratórios de análises de solo, para verificar a sua capacidade em predizer a absorção dos mesmos pelas plantas e conseqüentemente a verificação da possibilidade de contaminação ambiental por estes metais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O solo é um componente do ecossistema terrestre, sendo essencial para o crescimento de plantas, e para a degradação e reciclagem da biomassa; é um sistema aberto constituído de sólidos minerais e orgânicos, componentes gasosos e aquosos em equilíbrio dinâmico. Entretanto, a capacidade do homem de interferir em seu ambiente e controlar os processos naturais, tem sido uma causa de mudanças do balanço de sistemas naturais baseado no fluxo de elementos e energia, sendo a poluição ambiental, especialmente por compostos químicos, um dos fatores de alteração dos componentes da biosfera (Kabata Pendias & Pendias, 1994).

O solo, como componente específico desta biosfera, tem sido utilizado como meio de descarte de vários materiais, não só porque é um adsorvente para contaminantes, mas também porque age como um tampão natural controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kiekens & Cottenie, 1984; Kabata Pendias & Pendias, 1994).

Os níveis de alguns metais pesados aumentaram lentamente desde o início do século em solos agriculturáveis devido principalmente, à deposição atmosférica e a aplicação de aditivos nos alimentos dos animais, aos fertilizantes de uso comercial e aos lodos de esgoto e de indústrias aplicados ao solo (Jinadasa et al., 1997; McBride, 1995). Os processos de descontaminação são muito lentos e até certo ponto, pouco eficientes (Abreu

et al., 1995). A redução da concentração de metais no solo, pode diminuir muito vagarosamente por processos como: lixiviação, absorção por plantas ou erosão, podendo chegar, a uma meia vida de seis mil anos para certos metais (Kabata Pendias & Pendias, 1994). Portanto, o monitoramento para fins agrícolas de áreas contaminadas por metais pesados, é de grande importância pois estes poluentes podem entrar na cadeia alimentar dos seres vivos provocando em alguns casos, até a morte.

O monitoramento do solo somente pelo seu conteúdo total de metal pesado, não tem-se mostrado muito útil para entender os processos e a dinâmica da disponibilidade e reciclagem desses elementos . Para este propósito, a estimativa da biodisponibilidade, uma propriedade relacionada com a mobilidade e absorção pelas plantas, tem-se tornado mais útil (McBride, 1994).

Segundo Sposito (1989), a biodisponibilidade de um elemento é determinada pela competição entre a raiz da planta, a solução do solo e a fase sólida do solo. Portanto, atributos do solo que afetam esta competição como pH, potencial redox, tipo e teor de argilominerais, óxidos e matéria orgânica podem controlar a mobilidade e conseqüentemente a disponibilidade desses íons para as plantas (Alloway, 1990).

O pH é a principal variável do solo que afeta a mobilidade dos metais pesados no perfil do solo ou a absorção pelas plantas. Ele pode agir diretamente na precipitação e solubilização de compostos metálicos, na modificação dos equilíbrios químicos das reações com metais, ou indiretamente, na variação das cargas superficiais através dos íons H^+ e OH^- , nos argilominerais e óxidos de carga variável (Naidu et al. ,1997; Gambrell,1994, Alloway, 1990).

A matéria orgânica, além de participar das reações de troca de cátions, também adsorve metais formando complexos estáveis, e portanto, pode ser considerada um dos principais fatores na imobilização dos metais no solo. As constantes de estabilidade dos

metais com ácidos húmicos e fúlvicos são elevadas e geralmente aumentam com o valor do pH, sendo o grupo carboxila destes ácidos o mais importante na complexação dos íons metálicos (Kabata Pendias & Pendias, 1994; Alloway, 1990).

Os óxidos, como alguns argilominerais, possuem cargas pH dependentes e portanto são capazes de adsorver metais na forma catiônica ou aniônica dependendo do pH do meio. Os óxidos de Fe apresentam o pH do PCZ em média entre 7 a 9 e portanto não adsorvem a maioria dos metais em solos ácidos (McBride et al., 1997); já os óxidos de manganês possuem superfícies carregadas negativamente em pH ácido (PCZ de 1,5 a 4,6) e adsorvem fortemente os metais, em geral na seguinte ordem de seletividade $Pb > Cu > Mn > Co > Zn > Ni$ (Dixon & Weed, 1989; Stahl & James, 1991).

Portanto, os extratores químicos que são utilizados para retirar frações específicas dos metais no solo, devem satisfazer, durante o processo de extração, os mecanismos de mobilização e imobilização dos metais pelos componentes do solo, para que possam ser correlacionados com a absorção pelas plantas. Com este propósito, ácidos diluídos, agentes quelantes e sais neutros têm sido utilizados exaustivamente como extratores de metais do solo dando uma medida da biodisponibilidade assim como o acúmulo e toxidez .

2.1. Extratores químicos

De acordo com vários autores, a biodisponibilidade de um elemento pode ser estimada por extratores químicos, contanto que contemple dois fatores ao mesmo tempo: a atividade ou concentração do íon em solução (fator intensidade) e a capacidade de reposição desses íons pelos equilíbrios químicos entre a fase sólida e a solução do solo (fator capacidade) (McBride, 1994). Apesar de alguns autores duvidarem da eficácia de quantificar os metais pesados biodisponíveis por métodos que utilizem extratores químicos

(MacNicol & Beckett, 1985; Beckett et al., 1983), soluções de reagentes químicos vêm sendo testadas e utilizadas para extrair os metais pesados do solo em diversas partes do mundo.

2.1.1. Extratores ácidos

Os ácidos foram os primeiros extratores a serem utilizados para avaliar a biodisponibilidade de alguns metais do solo. Dentre estes, destaca-se o HCl, em diversas concentrações. De acordo com Kiekens & Cottenie (1984), os critérios para a escolha de um extrator ácido devem:

- (i) ser suficientemente fortes para solubilizar a fração da fase sólida que contribui para a absorção do metal pelas plantas;
- (ii) conter um íon (H^+) que desloque a fração de íons metálicos adsorvidos (efeito de massa); e,
- (iii) ter a propriedade de extrair complexos formados entre metais e substâncias orgânicas solúveis.

Um dos primeiros trabalhos a utilizar o ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como extrator de metais foi o de Cheng & Bray (1953) citado por Baker & Amacher (1982), utilizando-o para determinar o Cu extraível em alguns solos de Illinois, USA. Tucker & Kurtz (1955) obtiveram para a maioria dos solos ácidos, boas correlações entre a quantidade de Zn absorvido pelas plantas com o teor total de Zinco no solo. O método de extração com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi proposto por Nelson et al. (1959), o qual relaciona a disponibilidade de Zn com o extrator ácido a valores de alcalinidade titulável.

Vários autores testaram o tempo de extração e a relação solo : solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ visando a propor uma metodologia adequada para a utilização deste ácido

(Tucker & Kurtz, 1955; Sorensen et al., 1971). Embora muito utilizado, o método de extração com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ geralmente tem determinado valores acima dos disponíveis, devido à solubilização de compostos pouco solúveis, liberando para a solução metais pouco lábeis contidos nas estruturas de alguns carbonatos, argilominerais, óxidos e hidróxidos (Martens & Lindsay, 1990). Para avaliar a biodisponibilidade de Zn no solo, Lantmann & Meurer (1980) testaram quatro extratores em dez solos do Rio Grande do Sul, dentre os quais o HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Este extrator foi o terceiro melhor método para avaliação do Zn disponível (r : 0,56), atrás do extrator complexante EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 mol L^{-1} (r : 0,66). Estes mesmos autores, em 1982 testaram três extratores em solos do Rio Grande do Sul: HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ tamponado a pH 6,0 para avaliar a disponibilidade de Zn às plantas. Segundo estes autores, os extratores ácidos utilizados apresentaram valores de r menores que o EDTA para avaliar o Zn biodisponível em solos com e sem adição de zinco (Lantmann & Meurer, 1982). O HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é utilizado no Laboratório de Análises de Solo da UFRGS e em outros laboratórios para determinação de Cu e Zn “disponíveis” (Tedesco et al., 1995).

Os ácidos minerais concentrados como os ácidos nítrico e perclórico têm sido utilizados para a determinação de metais “totais”, onde a digestão é bastante vigorosa para solubilizar os metais ligados à matéria orgânica e às superfícies dos argilominerais, mas não o suficiente para dissolver os metais ligados ao retículo cristalino dos minerais (Alloway, 1990).

2.1.2. Extratores complexantes

A extração de metais pesados do solo por substâncias complexantes é também muito utilizada. Os agentes complexantes extraem os metais prontamente disponíveis no solo pela redução da atividade destes íons em solução, formando complexos solúveis

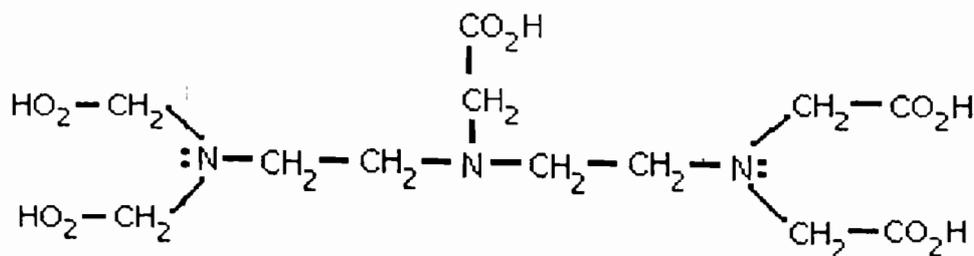
(Lindsay & Norvell, 1978). De acordo com Norvell (1972), um cátion no solo deve satisfazer dois requisitos para competir por uma fração apreciável de ligantes para formar quelatos. Em primeiro lugar, uma quantidade adequada do cátion deve estar presente na solução do solo ou em equilíbrio com a solução do solo para permitir a formação de uma alta concentração do quelato do metal. Segundo, o quelato do cátion deve possuir grande estabilidade para manter o equilíbrio com o cátion e o ligante livre na solução do solo. Substâncias complexantes como DTPA e EDTA satisfazem este segundo requisito, podendo ser utilizadas com esta finalidade.

EDTA e DTPA são alguns dos reagentes complexantes mais utilizados em titulações de complexação em análises quantitativas de metais (Vogel, 1992). Norvell & Lindsay (1969) foram os primeiros a propor o uso do DTPA para a extração de Zn, Fe, Mn e Cu do solo, pois este extrator apresentava a combinação mais favorável de constantes de estabilidade para os complexos destes metais. Estes autores adicionaram uma fonte de cálcio solúvel (CaCl_2) com o objetivo de evitar a dissolução do carbonato de cálcio, onde os metais estariam menos acessíveis, pois trabalharam com solos que possuíam uma quantidade alta de CaCO_3 . Pelos resultados obtidos por Norvell (1972), solos que possuíam valores de pH neutro e alcalino possuíam maior afinidade para formar quelatos com os metais Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} do que quando em solos com pH menores. Isto ocorre devido à falta de cátions concorrentes como o Ca^{2+} e Al^{3+} , que em pH maiores, estariam precipitados. Neste mesmo trabalho, dentre os quelantes utilizados, o DTPA foi a substância de maior afinidade com estes metais.

O método de extração com DTPA foi inicialmente proposto para uso em solos calcários (O'Connor, 1988); entretanto, com a inclusão do pH do solo na interpretação dos resultados, este método também foi utilizado para estimar a disponibilidade de metais traço em solos ácidos (Haq & Miller, 1972). Embora o DTPA a pH 7,3 possa ser eventualmente utilizado em solos ácidos, quimicamente, nem o tamponamento com TEA (trietanolamina)

a pH 7,3 nem a capacidade de formação de complexos com o metal parecem ser apropriados nestes solos. Segundo Norvell (1984) a capacidade tamponante do TEA em resistir a mudanças de pH em solos fortemente ácidos é limitada, além de diminuir a capacidade complexante do DTPA. Isto motivou Norvell (1984) a sugerir a utilização do DTPA em solução extratora tamponada a pH 5,3, com uma mistura de ácido acético e acetato de amônio.

O complexante DTPA, cuja estrutura é mostrada abaixo, possui oito sítios de complexação (5 $-COO^-$; e 3 $N:$) e caracteriza-se por extrair as frações solúvel, trocável e organicamente ligadas ao solo.



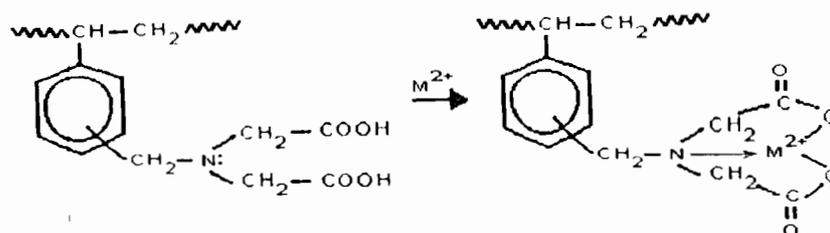
Ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA)

2.1.3. Resinas de troca iônica e quelantes

A maioria dos métodos utilizados para a determinação da biodisponibilidade de metais pesados tem mostrado eficiência somente para certos grupos de solos com algumas características físico químicas semelhantes. Entretanto, um método adequado deve ter a propriedade de extrair os metais pesados de modo a permitir a avaliação de sua disponibilidade em todos os tipos de solos. Em estudos mais recentes, as resinas têm-se mostrado mais eficientes neste aspecto, por serem adsorventes seletivos dos elementos disponíveis no solo (Skogley et al., 1990; Lee & Zheng, 1994). As resinas têm sido utilizadas como extratores de muitos nutrientes por apresentarem mecanismos de extração

semelhantes à ação das raízes das plantas (Van Raij, 1987). As resinas trocadoras do tipo ácido-base forte são utilizadas principalmente para extração de metais do grupo I e II da tabela periódica e ânions como o fosfato, mas não são adequadas para metais traço, pois existe uma competição de cátions de maior concentração na solução do solo como Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ pelos sítios de troca da resina (Lee & Zheng, 1993).

As resinas quelantes são as mais adequadas para a extração de metais traço, principalmente em análises de água, pois utilizam seus elétrons na doação para os orbitais “d” semipreenchidos dos metais, formando compostos de alta estabilidade química (Vogel, 1992). A resina CHELEX 100 apresenta alto coeficiente de seletividade para metais em soluções aquosas sendo pouco afetada por cátions comuns na solução do solo e extrai simultaneamente vários metais, além de ser facilmente regenerada e reutilizada (BIO-RAD, 1991) Nesta resina é utilizado um grupo imina (alta afinidade por ácidos moles como Cu^{2+}) e dois grupos acetato (alta afinidade por ácidos duros como Cd^{2+} e Pb^{2+}) para complexar o metal, como demonstrada abaixo.



Resina CHELEX 100 complexando um metal bivalente

A resina CHELEX 100 já foi utilizada em estudos para a concentração de elementos traço em águas de rios e do mar (Riley & Taylor, 1968) e em estudos dos

equilíbrios químicos entre o metal e a resina (Leyden & Underwood, 1964; Figura & McDuffe, 1977). Hendricson & Corey (1983) propuseram um método utilizando resina trocadora de íons para diferenciar metais na forma livre e complexados na solução do solo em concentrações baixas.

Em solos, alguns autores utilizaram a resina CHELEX 100 na forma de esferas para extrair metais acondicionada em sacos de diálise (Jing & Logan, 1991; Pombo, 1992), em cápsulas circulares de tela de nylon (silk-screen 79 malhas por cm) unidas com adesivo epoxi (Missio, 1996) e na forma de membrana (Lee & Zheng, 1993a, 1994b) visando avaliação da biodisponibilidade de alguns metais pesados.

Liang & Schoenau (1995) utilizaram uma membrana de troca aniônica juntamente com o agente complexante DTPA para avaliar a biodisponibilidade de alguns metais pesados no solo. As membranas carregadas com cargas funcionais positivas, eram saturadas com DTPA na forma aniônica, e depois enterradas diretamente no solo.

Segundo Lee & Zheng (1994), a grande vantagem da resina em relação aos outros extratores, é que não há grande alteração do pH do solo durante a extração, como ocorre com os extratores HCl ou DTPA, com modificação do meio no qual a planta absorve os metais. Embora existam dados conflitantes quanto à sua eficiência em avaliar a disponibilidade de metais pesados para as plantas, a resina vem sendo considerada como um potencial extrator universal, devendo este método ser melhor estudado (Skogley et al., 1990; Van Raij, 1994).

2.1.4. Bioteste

A maioria dos métodos propostos para avaliar a disponibilidade dos metais às plantas, pressupõe o solo como sendo o controlador e modificador das reações químicas responsáveis pela mobilização dos metais, deixando a planta como um mero receptor desses elementos sem influência significativa no controle e mobilização para a raiz e parte aérea.

Entretanto, a dificuldade de encontrar métodos que apresentam boas correlações entre as quantidades extraídas e quantidades absorvidas pelas plantas, tem levado alguns pesquisadores a testar as plantas como indicadores de contaminação de metais no solo (Davis et al., 1978; MacNicol & Beckett, 1985; Míssio, 1996). Segundo MacNicol & Beckett (1985), os extratores químicos retiram metais de frações do solo diferentes das que as plantas retiram. Na rizosfera, a zona que compreende de 1 a 2 mm entre a raiz e a massa do solo, ocorrem modificações apreciáveis, devido ao material orgânico exudado pelas raízes e à atividade microbiana, que modificam a mobilidade de alguns metais que estão fortemente adsorvidos nos componentes do solo (Alloway, 1990). Portanto, a utilização de plantas ao invés de extratores químicos, representaria melhor esta relação entre solo e a planta.

Uma das dificuldades deste método é a escolha da planta adequada, pois as plantas apresentam diferentes capacidades de absorver metais traço, variáveis entre espécies e mesmo entre variedades (Kabata Pendias & Pendias, 1994).

Leite (1982) utilizou o aguapé como bioindicador de contaminação de Cr em águas. Davis et al. (1978) utilizaram a cevada como planta indicadora de contaminação em solos. Para verificar os níveis críticos de 20 elementos MacNicol & Beckett (1985) utilizaram a cevada como planta teste por ser uma cultura muito difundida na Inglaterra e, de fácil manejo e colheita. Míssio (1996) utilizou a mostarda (*Brassica juncea L.*) por apresentar algumas características favoráveis: o pequeno diâmetro das sementes facilita a semeadura e o manejo do sistema em pequenos recipientes em câmara de crescimento, tem um crescimento rápido e pequena reserva de nutrientes (e metais) nas sementes.

A aveia (*Avena sativa L.*), sendo uma gramínea como a cevada, apresenta rápido crescimento e facilidade de colheita, além de produzir um rendimento de matéria seca maior que a mostarda, favorecendo a determinação dos metais em baixas concentrações.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Histórico

O experimento realizado é a continuação do trabalho iniciado por Míssio (1996), cujo o histórico é descrito abaixo:

Em 1996, o trabalho foi conduzido em área cercada, utilizando microparcelas em delineamento completamente casualizado (vasos de PVC de 250 mm de diâmetro). Os vasos com capacidade de 28 L foram divididos em três partes: uma inferior com capacidade de 5 L para reservatório de água de percolação; uma camada de solo inferior com capacidade de 8 L onde foram colocados os solos sem tratamento e, uma camada superior de 12 L onde foram colocados os solos com os tratamentos (Figura 1).

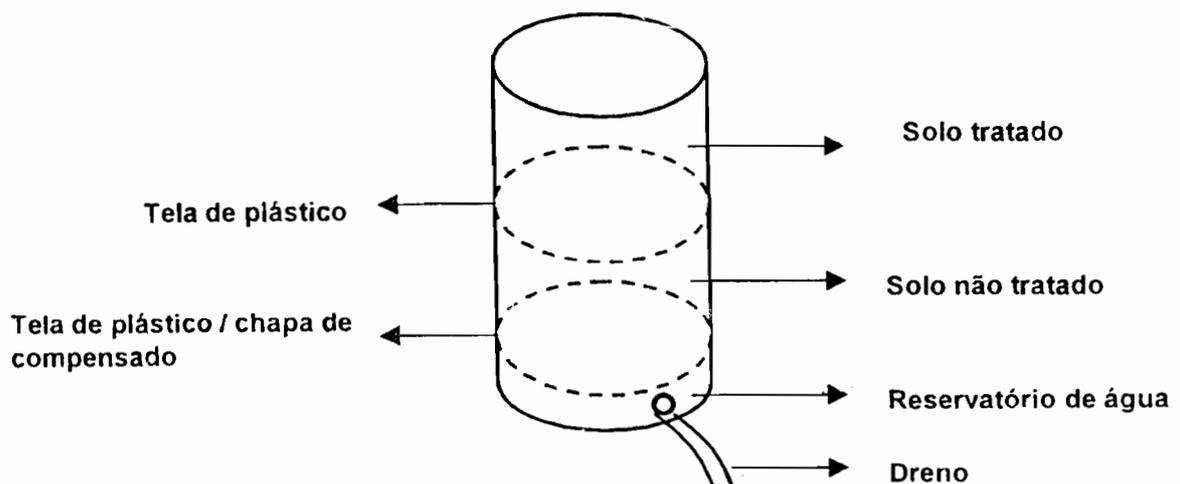


FIGURA 1. Esquema da unidade experimental.

Foram utilizados 10 solos de diferentes unidades de mapeamento do estado do Rio Grande do Sul, com características físico-químicas diferentes, coletados na camada de zero a até 20 cm de profundidade, em campo nativo. Os solos foram secos e tamisados em peneira de 4 mm. Algumas características dos mesmos são dadas no Apêndice 1.

As quantidades de metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb e Cd) foram adicionadas em solos com base nos valores máximos sugeridos por Rodrigues et al. (1993). Para o estabelecimento das quantidades dos metais a serem adicionadas aos solos estes foram divididos em três grupos, conforme seu teor de argila: nos solos com teores entre 200 a 400 g kg⁻¹ de argila foi adicionada em um tratamento a dose máxima sugerida (140 mg kg⁻¹ de Cu; 280 mg kg⁻¹ de Zn; 2,5 mg kg⁻¹ de Cd; 35 mg kg⁻¹ de Ni; 500 mg kg⁻¹ de Pb e 500 mg kg⁻¹ de Cr) e em outro tratamento 25% desta dose, mantendo-se um tratamento testemunha. Nos solos com teor de argila inferior a 200 g kg⁻¹ foram adicionadas doses iguais à metade das utilizadas no grupo anterior, e nos solos com teor de argila superior a 400 g kg⁻¹ foi adicionado o dobro das quantidades utilizadas no primeiro grupo. Para evitar efeitos tóxicos cumulativos os metais foram adicionados separadamente, em dois grupos: Cu, Ni e Cr de forma decrescente e Zn, Cd e Pb de forma crescente nos tratamentos T₁, T₂ e T₃. As quantidades adicionadas são dadas no Apêndice 2. Foram utilizadas duas repetições de cada tratamento e os metais foram adicionados nas formas de seus respectivos sais: Cu como CuSO₄.5H₂O, Zn como ZnO, Pb como PbCl₂, Cr como Cr₂(SO₄)₃.7H₂O, Cd como CdCl₂.H₂O e Ni como NiCl₂.6H₂O.

3.2. Condução do experimento

Em continuação ao trabalho iniciado por Míssio (1996), no início do primeiro semestre de 1996 a camada superior de cada microparcela foi retirada e as repetições foram reunidas e homogeneizadas. Foram retiradas amostras de solo para avaliação da fertilidade.

A adubação foi feita conforme as recomendações da SBCS/NRS (1997). Para a recomendação de calagem foram utilizados os valores médios recomendados pelo índice SMP e pelos teores de Al^{+3} trocável e de matéria orgânica. O corretivo ($CaCO_3$ e $MgCO_3$ na proporção 3:1 molar) foi adicionado em quantidades adequadas para atingir o pH 5,5 (SBCS/NRS,1997).

Após a adubação e a correção do pH, a camada superior dos solos foi reposta nos respectivos vasos, deixando-se incubar por 2 meses.

Em maio de 1996 foi iniciado o cultivo do trigo. Antes do plantio foram retiradas 5 subamostras da camada superior de cada vaso para as análises de solo. Em cada vaso foram semeadas 25 sementes de trigo (cv. EMBRAPA 101), que foram desbastadas para 10 plantas por vaso depois do surgimento das plântulas. Durante o cultivo foi feita a adubação nitrogenada na forma de uréia (50 mg de N L^{-1} de solo) em três vezes de 50 mL de uma solução de 4000 mg L^{-1} de N. Antes do florescimento foi coletada a parte aérea de cinco plantas para a determinação de matéria seca e de metais e as outras cinco plantas foram cultivadas até o amadurecimento e formação dos grãos, sendo então coletadas.

No final de Dezembro de 1996 foi iniciado o cultivo de verão com a cultura do milho (cv. PIONEER 3069). O procedimento de amostragem de solo antes do plantio utilizado para esta cultura foi semelhante ao adotado na cultura do trigo. Foram semeadas 10 sementes de milho por vaso, que depois do surgimento das plântulas foram desbastadas para 4 plantas por vaso. Durante o cultivo foi feita a adubação nitrogenada na forma de uréia (50 mg de N L^{-1} de solo) em três parcelas de 50 mL de uma solução de 4000 mg L^{-1} de N. Antes do florescimento foram coletadas duas plantas por vaso para as determinações dos metais na parte aérea. As duas restantes foram cultivadas até a maturação do grão. A formação da espiga foi afetada por alguma falta de nutriente ou toxidez de algum metal obtendo-se pequeno rendimento ou mau formação dos grãos.

3.3. Preparo do solo e do tecido vegetal para análise

As amostras de solo foram secas em estufa de circulação de ar forçado a $\cong 45^{\circ}\text{C}$ por uma semana. Os solos foram a seguir moídos em cadinho de porcelana e tamisados em peneira de 2 mm de diâmetro de orifícios e acondicionados em caixas de papelão.

O tecido vegetal e os grãos foram secos em estufa de circulação de ar forçado a $65-75^{\circ}\text{C}$ até peso constante. O tecido vegetal foi moído em moedor de facas de aço inoxidável e passado em peneira de 1 mm de diâmetro e acondicionado em saco plástico. Os grãos de trigo não foram moídos, devido à pequena quantidade de amostra coletada em algumas microparcelas. Isto ocorreu devido ao consumo pela fauna local, durante a maturação.

3.4. Determinações de metais pesados em tecido vegetal e grãos

Com exceção de Cu e Zn, os teores de metais pesados no tecido vegetal são geralmente muito baixos para serem detectados em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) com chama, sendo necessário o uso de técnicas mais sensíveis como o forno de grafite ou o ICP. As determinações em forno de grafite requerem alguns cuidados especiais como: baixa contaminação nos reagentes e interferências espectrais mínimas. Isto pode ser conseguido utilizando-se: uma pequena quantidade de amostra, reagentes de pureza adequada, corretor de fundo, bem como o modificador de matriz adequado ao elemento e à amostra.

Para avaliar as condições adequadas para as determinações de metais pesados no tecido vegetal, como por exemplo escolha dos ácidos para abertura da amostra, pureza dos ácidos e necessidade de utilização de modificadores de matriz, deve-se dispor de padrões com concentrações conhecidas que possuam os mesmos constituintes do tecido a ser analisado. Como isso é praticamente impossível pode-se utilizar padrões que sejam pelo

menos constituídos de material semelhante ao do tecido a ser analisado. Padrões primários de tecido, os que possuem certificado internacional de teores determinados por diversos métodos fidedignos, são os mais indicados a serem utilizados; porém padrões secundários, como por exemplo, os adotados em programas de controle de qualidade interlaboratorial, podem também ser utilizados com esta finalidade.

Com o intuito de adotar um procedimento adequado para as determinações de metais pesados no tecido vegetal, foram feitos testes com amostras do programa de controle de qualidade da Holanda (IPE) (padrões secundários) obtendo-se resultados satisfatórios (Apêndices 3 e 4). Com base nestes testes, foi definida a seguinte metodologia para a abertura de amostras de tecido de plantas, utilizando-se HNO_3 e HClO_4 concentrados.

- 1) Pesar 500 mg de tecido vegetal seco e moído (< 1 mm) em tubos de digestão (25x250 mm, vidro pirex);
- 2) Adicionar 3 mL de HNO_3 conc. supra-puro (ou redestilado) deixando-se por uma noite em pré-digestão;
- 3) Colocar os tubos no bloco digestor a 80°C por 30 min;
- 4) Aumentar a temperatura para 120°C até restar ± 1 mL de ácido, retirando os tubos que tendem a secar;
- 5) Adicionar 0,75 mL de HClO_4 conc. (não sendo supra-puro verificar se o lote não está contaminado por metais);
- 6) Aumentar a temperatura do bloco para $170\text{-}180^\circ\text{C}$ e quando não estiver mais saindo o vapor marrom (oxidação do vapor de NO a NO_2) tapar os tubos com funis de vidro pequenos e deixar no bloco a esta temperatura por duas horas;
- 7) Retirar os tubos do bloco, adicionar um pouco de água dest-deion.-dest., deixar esfriar por completo tendo o cuidado para que não haja formação de

cristais e completar a 20 mL;

- 8) Deixar decantar e retirar uma alíquota para a determinação. Se a determinação não for feita logo, guardar em frascos de polietileno bem vedados e manter em congelador;

Obs: Toda a vidraria deve ser deixada em contato com HCl a 10 % por 24 horas e após isto, lavada com H₂O dest-deion-dest.

Um padrão (em duplicata) de 1mL de uma solução de: 200 µg L⁻¹ de Cd; 6000 µg L⁻¹ de Ni; 1000 µg L⁻¹ de Cu; 1000 µg L⁻¹ de Pb; 1200 µg L⁻¹ de Cr e 800 µg L⁻¹ de Zn, preparado com padrões primários da MERCK, foi utilizado seguindo o mesmo procedimento adotado na digestão do tecido vegetal. Para leituras em AAS, foram utilizadas curvas de calibração até 5 mg L⁻¹ de Cu e 1 mg L⁻¹ de Zn. Para um controle adequado das determinações uma solução com concentrações de metais conhecidas também foi utilizada como padrão interno (Certificado pela Perkin-Elmer).

3.4.1. Condições de operação para determinação dos metais pesados por AAS com forno de grafite

Na determinação dos metais pesados por AAS com forno de grafite foi utilizado o equipamento Perkin Elmer modelo Analyst 100 com um amostrador automático AS-72. As condições iniciais de operação foram adotadas conforme sugestão do manual de operação do aparelho, sendo feito subsequente alguns ajustes para obter melhor definição e reprodutibilidade das leituras. As condições de operação adotadas são dadas no Apêndice 5.

3.5. Determinação de metais pesados no solo

3.5.1. Teor “total”

A determinação de metais “totais”(extraídos por digestão nítrico-perclórica) no solo, foi feita de maneira semelhante à utilizada para o tecido vegetal conforme item 3.4. A única modificação foi adicionar 1mL de ácido perclórico ao invés de somente 0,75 mL para que não secasse o tubo com a amostra durante o processo de digestão.

3.5.2. Extração de metais com HCl 0,1 mol L⁻¹

As quantidades de metais extraídas com HCl 0,1 mol L⁻¹ são consideradas teores disponíveis, pelo efeito de massa do íon H⁺ no deslocamento dos íons metálicos mais fracamente adsorvidos nas superfície de minerais e óxidos do solo. Esta análise é feita usualmente nos laboratórios de análise de solos dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina principalmente para os elementos Cu e Zn conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), descrita a seguir.

- 1) Pesar 5,00 g de solo e colocar em frasco “snap-cap” de vidro de 50 mL;
- 2) Adicionar 20 ml de HCl 0,1 mol L⁻¹ e tapar os frascos com tampa plástica;
- 3) Agitar em agitador horizontal por 30 min (120 osc/min.);
- 4) Esperar decantar até se obter um extrato límpido (até o dia seguinte);
- 5) Retirar uma alíquota do extrato para determinação de Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Ni por AAS. Para teores baixos utilizar o forno de grafite com as mesmas condições de operação adotadas para a determinação destes metais no tecido vegetal.

Obs: As curvas de calibração para o AAS e para o forno de grafite devem ser feitas com o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹. As faixas de concentrações das curvas

devem ser as recomendadas pelo manual do instrumento. Toda a vidraria deve ser deixada previamente por 24 horas em HCl 10 %, sendo a seguir lavadas com água dest.-deion.-dest..

3.5.3. Extração de metais com DTPA $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,3

A extração de metais de solos com soluções que contenham agentes complexantes como o DTPA, tem como finalidade retirar frações de metais trocáveis, organicamente ligadas e parcialmente ligadas a óxidos e minerais secundários. O procedimento descrito a seguir utilizando um pH mais baixo do que o proposto por Lindsay & Norvell (1978), é recomendado para solos mais ácidos (Norvell, 1984), sendo o seguinte:

- 1) Pesar 5,00 g de solo e colocar em frasco de vidro “snap-cap” de 50 mL;
- 2) Adicionar 20 mL da solução extratora de DTPA que consiste em:
 - dissolver 1,967 g de DTPA (TITRIPLEX V) em 200 mL de uma solução 0,2 molar de hidróxido de amônio (NH_4OH);
 - adicionar 200 mL de uma solução 0,5 molar de ácido acético (CH_3COOH);
 - ajustar o pH da solução em 5,3 com NH_4OH conc.;
 - adicionar 100 mL de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cálcio (CaCl_2) e completar a 1 L com água dest.-deion.-dest.;
- 3) Tapar os frascos com tampa plástica e agitar por 1 hora em agitador horizontal a 120 osc./min.;
- 4) Deixar decantando até o dia seguinte;
- 5) Retirar o sobrenadante para determinação dos metais em AAS ou forno de grafite utilizando as mesmas condições adotadas para o extrator HCl.

Obs: As curvas de calibração para o AAS e para o forno de grafite devem ser feitas em solução extratora DTPA. Utilizar as concentrações indicadas no manual do instrumento. Se os metais não forem determinados a seguir, guardar as soluções em frascos de polietileno e congelar, para evitar o crescimento de fungos.

3.5.4. Extração de metais com a resina CHELEX 100

As resinas de troca iônica são consideradas extratores mais adequados de metais pois não alteram as propriedades dos solos que controlam a solubilidade dos metais e outros elementos, medindo as concentrações na solução do solo (fator intensidade) e a capacidade do solo de solubilizar estes elementos através de equilíbrios com a solução (fator capacidade). A resina CHELEX 100 é um copolímero de estireno e divinilbenzeno contendo grupos iminodiacéticos. Estes grupos (acetato base dura e imina base mole) quando na forma aniônica têm a capacidade de formar complexos com ligações fortes preferencialmente com elementos que possuam orbitais “d” vazios ou “d” semipreenchidos, que são basicamente os metais de transição. A escala de seletividade de acordo com o BIO-RAD (1991) é a seguinte em soluções aquosas a pH 4,0: $Hg^{+2} > Cu^{2+} > Pb^{2+} >>> Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} >>> Na^+$, sendo que esta ordem pode ser alterada de acordo com o pH, força iônica e presença de outros elementos que possam formar complexos mais estáveis.

O procedimento a seguir foi o descrito e utilizado por Míssio (1996) com modificações na etapa de eluição (tempo, tipo e concentração do ácido utilizado).

O preparo da resinas foi o seguinte:

- 1) Um volume de 1,5 mL de resina CHELEX 100 foi acondicionado em

bolsas circulares de tecido de nylon tipo “silk-screen” coladas com adesivo epoxi (esta quantidade de resina tem a capacidade de reter até 19 mg de Cu^{2+} ou Zn^{2+} , 17 mg de Ni^{2+} ou 10 mg de Cr^{3+} , 62 mg de Pb^{2+} ou 34 mg de Cd^{2+});

- 2) As cápsulas foram lavadas na seguinte ordem: com água deionizada, ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , água deionizada e água dest.-deion.-dest.;
- 3) A saturação dos sítios de troca foi feita com o íon NH_4^+ colocando-se as cápsulas em um dessecador com uma placa de petri no fundo contendo NH_4OH (sem que a solução entre em contato com a resina) e deixadas por 24 horas em ambiente saturado;
- 4) As resinas foram a seguir lavadas com H_2O dest.-deion.-dest. repetindo-se este procedimento três vezes.

O procedimento para a extração dos metais foi a seguinte:

- 1) Pesar 2,00 g de solo e colocar em frascos “snap-cap” de vidro de 50 mL;
- 2) Adicionar 40 mL de H_2O dest.-dein.-dest.;
- 3) Adicionar uma cápsula em cada frasco.;
- 4) Agitar por 24 horas em agitador “end-over-end” a 27 rpm;
- 5) Retirar as cápsulas com uma pinça de PE e lavar com água dest.-deion.-dest. para remover o solo aderido nas parades da cápsula;
- 6) Colocar a seguir as cápsulas em frasco “snap-cap” de 50 mL contendo uma solução 2 mol L^{-1} de ácido nítrico para a eluição do metal complexado;
- 7) Agitar por 24 h em agitador “end-over-end” retirando-se a seguir as cápsulas para recuperação e reutilização;
- 8) Determinar os metais em AAS com chama ou em forno de grafite.

Obs: a curva de calibração deve ser incluída desde o princípio da análise junto com as amostras e as condições de operação do forno de grafite foram as mesmas utilizadas na análise de tecido vegetal.

3.5.5. Extração de metais pesados pelo bioteste

O bioteste é um experimento de curta duração (“short term cropping”) que consiste em avaliar a absorção de algum elemento em um pequeno período de tempo de crescimento da planta, em vasos de pequeno porte. O procedimento utilizado foi o seguinte:

1) montagem dos potes: Foram utilizados potes de PE (de 130 mL) com orifícios no fundo onde foram colocados 20 g de areia preparada (lavada com H₂O, calcinada a 500°C, lavada com HCl 10% e novamente lavada com H₂O dest.) Uma mistura de 30 gramas de solo da unidade de mapeamento Itapuã adubado, seco, moído e tamisado em peneira de 2 mm foi homogeneizada com 30 gramas do solo coletado nas microparcelas do experimento (já seco e moído) e colocada nos potes (Figura 2).

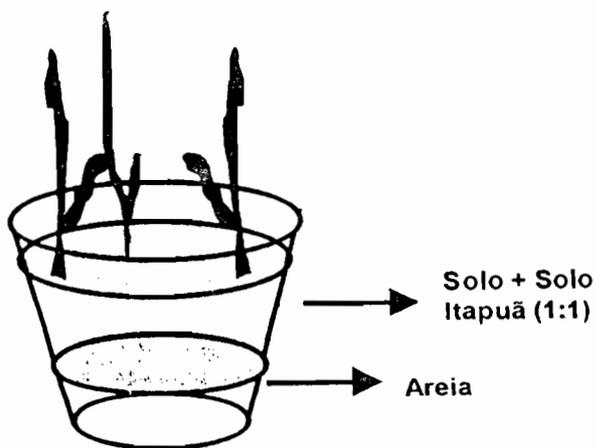


FIGURA 2. Diagrama dos potes utilizados para o bioteste

2) cultivo: Em cada pote foram semeados 10 grãos de aveia com o solo ainda seco, iniciando-se a seguir a irrigação. Após a emergência das plântulas foi feito o desbaste para 5 plantas por pote. Os potes foram colocados em uma câmara de 66 cm de largura, 50 cm de comprimento e 70 cm de altura contendo no topo 4 lâmpadas fluorescentes de 20 W e três lâmpadas incandescentes de 25 W. A temperatura foi controlada com um termômetro de máxima e mínima (ficando entre 23 e 32°C no primeiro cultivo e entre 18 e 25 °C no segundo cultivo). O fotoperíodo foi controlado eletronicamente para obter 12 h diárias de luz e 12 h de escuro. Os potes foram colocados em uma bandeja de isopor com uma depressão adequada ao tamanho dos mesmos para que não houvesse comunicação entre eles. Em cada depressão foi colocado um papel filtro para controlar a umidade do solo. No início o solo foi umedecido pela superfície superior do pote mas durante o cultivo, uma vez por dia, adicionava-se água dest.-deion.-dest. até saturar o papel filtro. Solos que apresentavam uma evapotranspiração maior foram também irrigados pela superfície superior. Após dez dias de cultivo o tecido vegetal foi cortado a 1 cm do solo; no segundo cultivo o tempo utilizado foi de 12 dias devido à demora na germinação das sementes. O tecido foi rapidamente pesado, seco e digerido pelo método descrito anteriormente para o tecido vegetal e grãos com mudanças na quantidade de ácido perclórico utilizado (0,5 mL). Os extratos foram diluídos a 10 mL. Junto com os solos foram cultivados dois potes que continham somente o solo da unidade de mapeamento Itapuã.

3.6 Análise estatística

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

A análise de variância foi utilizada para verificar diferenças estatisticamente significativas no rendimento de matéria seca entre tratamentos na cultura do trigo e do milho.

Calcularam-se as correlações linear e quadrática entre: quantidade de metal adicionada ao solo e quantidade de metal extraída pelos métodos testados; quantidade de metal absorvida pelas plantas e quantidade de metal extraída pelos métodos testados.

Calculou-se as regressões linear e quadrática entre as quantidades de metais pesados absorvidas pelas plantas e as quantidades extraídas pelos diferentes métodos.

Também foram calculadas as regressões lineares múltiplas onde foram incluídos atributos do solo (pH, CTC, teor de matéria orgânica, argila e óxidos de Fe determinados de acordo com Tedesco et al. (1995)) para calcular os coeficientes de determinação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados e discutidos inicialmente os teores de metais pesados determinados nas amostras de solo coletadas antes das culturas de trigo e de milho. Serão apresentados a seguir os teores destes metais na parte aérea das culturas e as correlações entre ambas.

4.1. Teores de metais pesados no solo

Nas tabelas 1 a 6 são dadas as concentrações dos metais pesados nos solos determinadas pelos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, HNO₃-HClO₄ conc., DTPA 5 x 10⁻³ mol L⁻¹, resina CHELEX 100 e pelo bioteste antes da cultura do trigo; nas tabelas 7 a 12 são dadas as concentrações dos metais nos solos antes da cultura do milho, determinadas pelos mesmos métodos.

As quantidades de metais pesados extraídas pelos métodos seguiram em geral a seguinte ordem: HNO₃-HClO₄ > HCl ≈ DTPA > Resina > Bioteste. As maiores quantidades de metais extraídas pelos extratores ácidos são esperadas, pois eles dissolvem parcialmente algumas estruturas que contêm metais, como óxidos e hidróxidos. A matéria orgânica é também oxidada com a utilização de ácidos oxidantes como os ácidos nítrico e perclórico concentrados (Diaz-Barrientos et al., 1991; Abreu, et al., 1995).

TABELA 1. Teores de Cu dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					Absorv.
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	
		----- mg kg ⁻¹ -----					µg vaso ⁻¹
PVAd ₁	1	38	29,2	25,8	6,5	1,8	14,1
	2	9,7	7,9	6,4	2,0	1,2	12,8
	3	0,8	0,60	0,40	0,20	1,3	12,3
PVd ₁	1	43	34,9	27,9	8,8	1,8	15,7
	2	13	9,5	7,0	3,0	1,4	31,7
	3	2,4	0,67	0,45	0,28	1,1	14,5
SGe	1	56	39,6	33,2	10,4	1,9	27,4
	2	19	11,5	8,5	3,2	1,4	19,4
	3	4,7	1,4	1,0	0,98	1,3	16,6
PVd ₂	1	98	70,7	60,8	16,4	1,7	27,3
	2	30	18,7	16,6	4,6	1,2	33,8
	3	8	1,3	1,0	0,72	1,2	22,1
PVAd ₂	1	98	66,0	52,1	17,2	1,8	41,0
	2	33	18,3	14,8	4,8	1,4	27,8
	3	8,5	1,1	0,81	0,38	1,2	24,6
LVdf ₁	1	150	58,4	56,6	14,0	1,9	39,4
	2	62	16,6	16,8	4,2	1,6	32,1
	3	50	3,2	4,0	0,76	1,5	25,3
CHa ₁	1	164	45,5	54,2	16,2	1,4	32,7
	2	73	9,9	17,8	6,4	1,3	32,6
	3	42	1,7	3,8	1,0	1,3	28,6
LVd	1	140	75,8	63,6	22,4	1,6	21,0
	2	56	18,1	17,5	5,8	1,7	22,9
	3	26	1,8	2,4	1,0	1,2	17,9
CHa ₂	1	301	25,0	112	31,0	1,6	41,2
	2	96	3,3	25,2	8,2	1,5	54,0
	3	27	0,27	1,8	0,80	1,2	26,6
LVdf ₂	1	373	145	108	51,1	1,4	37,9
	2	168	35,4	31,8	13,6	1,4	38,6
	3	104	4,8	6,6	0,92	1,3	20,5

TABELA 2. Teores de Cr dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	Absorv.
		----- mg kg ⁻¹ -----				µg kg ⁻¹	µg vaso ⁻¹
PVAd ₁	1	108	18,1	1,4	0,32	108	6,2
	2	31	7,0	0,74	0,18	104	4,6
	3	5,9	0,22	0,032	0,04	212	3,6
PVd ₁	1	118	37,7	1,6	0,27	92	13,2
	2	42	10,0	0,42	0,46	114	10,3
	3	10	0,39	0,022	0,12	129	14,3
SGe	1	141	24,0	0,60	0,24	86	9,7
	2	51	9,1	0,14	0,08	82	10,6
	3	20	0,51	0,02	0,04	84	13,3
PVd ₂	1	237	35,2	1,6	0,74	161	11,3
	2	85	10,8	0,35	0,34	74	20,6
	3	42	0,43	0,017	0,07	80	11,8
PVAd ₂	1	286	67,0	2,4	2,3	82	14,6
	2	103	19,2	0,79	0,18	77	10,7
	3	40	0,48	0,018	0,04	126	16,2
LVdf ₁	1	306	29,4	0,35	0,26	128	18,7
	2	134	5,8	0,072	0,17	140	11,9
	3	116	0,52	0,01	0,08	142	9,6
CHa ₁	1	414	24,7	1,2	1,4	135	11,2
	2	142	5,8	0,24	0,49	124	11,4
	3	73	0,52	0,014	0,06	144	7,2
LVd	1	401	77,7	0,56	0,58	115	6,7
	2	136	8,7	0,07	0,16	121	10,4
	3	63	1,4	0,019	0,06	124	8,6
CHa ₂	1	852	13,6	1,1	4,2	144	16,0
	2	282	2,3	0,10	1,8	127	16,8
	3	58	0,34	0,018	0,20	150	12,9
LVdf ₂	1	638	73,4	0,84	1,4	138	14,7
	2	218	12,8	0,15	0,80	205	9,5
	3	96	0,81	0,012	0,22	79	9,5

TABELA 3. Teores de Ni dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	Absorv.
		----- mg kg ⁻¹ -----				µg kg ⁻¹	µg vaso ⁻¹
PVAd ₁	1	2,3	1,7	1,4	0,20	404	7,4
	2	1,2	0,96	0,90	0,14	214	2,0
	3	0,59	0,072	0,066	0,05	164	1,7
PVd ₁	1	1,9	1,0	0,59	0,34	228	5,1
	2	1,7	0,55	0,40	0,20	147	3,6
	3	1,0	0,068	0,064	0,08	164	5,1
SGe	1	14	4,2	3,2	0,44	878	4,6
	2	10	2,0	1,4	0,19	346	4,7
	3	6,2	0,15	0,13	0,10	128	3,7
PVd ₂	1	21	6,2	4,2	0,50	846	8,6
	2	14	3,2	2,4	0,22	338	18,7
	3	10	0,13	0,13	0,08	140	5,6
PVAd ₂	1	14	1,5	0,43	0,18	207	9,0
	2	12	1,4	0,31	0,08	203	5,8
	3	10	0,083	0,058	0,06	131	7,3
LVdf ₁	1	67	12,0	8,8	1,1	1499	18,7
	2	54	5,0	2,9	0,42	321	7,8
	3	49	1,5	0,79	0,19	158	5,2
CHa ₁	1	50	9,0	3,8	0,90	364	26,9
	2	32	3,6	1,8	0,28	146	9,2
	3	26	0,62	0,16	0,08	112	4,1
LVd	1	32	5,1	3,0	0,88	607	10,9
	2	28	3,1	1,6	0,49	233	8,2
	3	22	0,80	0,18	0,10	101	5,7
CHa ₂	1	73	16,0	9,7	4,6	2442	23,0
	2	36	6,8	4,3	1,8	292	18,3
	3	20	0,59	0,16	0,77	112	6,6
LVdf ₂	1	62	10,0	5,0	1,7	906	17,0
	2	47	6,3	3,3	0,44	674	12,7
	3	35	0,70	0,16	0,08	202	9,5

TABELA 4. Teores de Zn dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					Absorv.
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	
		----- mg kg ⁻¹ -----					μg vaso ⁻¹
PVAd ₁	1	4,4	1,2	1,1	0,20	5,1	40,1
	2	14	9,7	8,1	1,9	4,8	104,4
	3	46	39,5	36,0	9,3	6,6	624,3
PVd ₁	1	7,8	1,8	1,4	0,34	4,4	47,8
	2	18	9,8	6,4	1,7	4,6	175,0
	3	44	39,1	28,6	5,9	5,8	480,1
SGe	1	16	2,0	1,4	0,68	5,2	70,0
	2	34	16,4	10,7	2,6	5,2	144,1
	3	93	65,9	54,4	21,6	6,9	407,9
PVd ₂	1	18	1,6	1,2	0,48	5,4	56,9
	2	48	35,0	21,3	3,4	5,0	253,6
	3	141	118	94,7	33,2	7,0	705,8
PVAd ₂	1	22	1,3	0,96	0,54	5,1	71,4
	2	42	16,1	10,0	1,4	5,0	160,3
	3	107	57,1	47,2	17,8	5,6	464,5
LVdf ₁	1	52	8,2	4,2	0,88	6,1	146,7
	2	82	38,5	24,0	10,6	6,0	211,0
	3	208	147	96,0	47,2	6,9	299,6
CHa ₁	1	71	3,3	1,6	0,98	4,7	95,8
	2	129	30,4	16,6	8,6	4,8	167,3
	3	293	137	81,8	44,0	6,1	405,3
LVd	1	56	8,0	3,6	2,6	5,9	108,5
	2	99	41,6	21,5	7,8	5,4	155,2
	3	200	128	73,7	44,2	5,8	221,9
CHa ₂	1	56	3,7	2,2	1,3	5,8	121,3
	2	172	66,2	35,0	21,1	6,6	476,3
	3	469	260	180	142	7,0	640,8
LVdf ₂	1	122	7,1	3,5	1,8	5,0	115,4
	2	232	106	47,1	29,4	6,0	336,6
	3	538	348	195	138	7,7	623,9

TABELA 5. Teores de Cd dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					Absorv.
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	
		----- mg kg ⁻¹ -----			µg kg ⁻¹	µg vaso ⁻¹	
PVAd ₁	1	0,17	0,063	0,022	0,006	< 3	0,14
	2	0,20	0,16	0,17	0,020	4	0,78
	3	0,63	0,39	0,32	0,052	34	3,68
PVd ₁	1	0,10	0,065	0,06	0,010	<3	0,27
	2	0,29	0,21	0,16	0,022	4	1,58
	3	0,41	0,40	0,32	0,073	10	4,69
SGe	1	0,13	0,07	0,024	0,021	< 3	0,29
	2	0,31	0,26	0,15	0,081	< 3	1,13
	3	0,66	0,62	0,41	0,22	11	4,33
PVd ₂	1	0,062	0,066	0,03	0,012	< 3	0,16
	2	0,45	0,44	0,36	0,074	7	4,41
	3	1,9	1,41	1,2	0,45	28	13,85
PVAd ₂	1	0,081	0,032	0,02	0,006	< 3	0,20
	2	0,42	0,17	0,26	0,044	< 3	2,18
	3	2,2	0,84	0,68	0,40	22	17,59
LVdf ₁	1	0,32	0,42	0,31	0,065	< 3	0,80
	2	1,8	0,80	0,63	0,20	4	1,57
	3	3,2	1,9	1,3	0,87	16	2,58
CHa ₁	1	1,6	0,18	0,15	0,058	< 3	0,65
	2	2,2	0,74	0,50	0,20	6	3,01
	3	3,6	2,2	1,5	0,84	24	14,38
LVd	1	1,4	0,20	0,17	0,069	< 3	3,29
	2	1,7	0,82	0,62	0,36	7	5,28
	3	2,9	1,9	1,4	1,0	24	11,62
CHa ₂	1	1,6	0,17	0,16	0,079	< 3	1,58
	2	2,6	1,3	1,0	0,72	9	13,56
	3	6,0	4,2	3,4	2,2	26	18,57
LVdf ₂	1	2,2	0,20	0,14	0,073	< 3	2,04
	2	2,9	1,2	0,69	0,58	< 3	11,90
	3	6,0	3,9	2,3	2,0	28	22,26

TABELA 6. Teores de Pb dos solos amostrados antes da cultura do trigo, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	Absorv.
		----- mg kg ⁻¹ -----				µg kg ⁻¹	µg vaso ⁻¹
PVAd ₁	1	2,0	1,4	0,95	0,24	42	0,25
	2	38	34,4	26,6	0,82	50	3,24
	3	147	138	120	18,6	448	29,00
PVd ₁	1	2,8	3,1	1,5	0,54	21	0,79
	2	43	37,4	23,3	1,6	56	3,43
	3	162	151	106	13,0	199	20,06
SGe	1	12	6,4	3,5	0,7	30	0,69
	2	65	43,0	25,4	1,4	24	1,94
	3	222	181	99,2	14,4	212	5,03
PVd ₂	1	14	3,7	2,8	0,14	72	0,69
	2	102	68,1	50,5	2,4	48	3,03
	3	354	274	181	26,7	245	10,41
PVAd ₂	1	8,0	4,2	3,2	0,93	11	1,57
	2	114	78,6	56,3	3,0	33	4,85
	3	395	312	198	28,8	300	27,79
LVdf ₁	1	21	2,2	2,5	0,11	19	1,70
	2	93	34,7	27,9	0,54	62	2,94
	3	376	178	85,1	6,8	97	2,86
CHa ₁	1	33	2,0	2,4	0,18	42	1,17
	2	156	31,4	42,6	8,0	98	3,35
	3	530	176	160	37,4	224	11,64
LVd	1	13	2,3	2,2	0,22	22	1,92
	2	132	43,5	28,1	2,6	43	1,76
	3	449	225	128	12,1	56	3,19
CHa ₂	1	28	1,3	2,3	0,25	28	2,03
	2	272	14,6	84,8	17,4	43	8,51
	3	1036	86,5	287	75,6	151	19,88
LVdf ₂	1	38	1,9	1,7	0,96	34	2,35
	2	277	81,2	59,8	6,4	88	4,38
	3	1034	413	206	37,6	176	7,11

TABELA 7. Teores de Cu dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					Absorv.
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	
		----- mg kg ⁻¹ -----					µg vaso ⁻¹
PVAd ₁	1	34	29,5	24,3	6,2	2,3	107,2
	2	9,2	7,9	6,6	2,0	1,6	36,7
	3	1,5	0,47	0,40	0,30	1,3	52,0
PVd ₁	1	43	33,2	27,4	10,6	1,9	75,5
	2	12	8,7	7,5	3,6	1,7	58,7
	3	1,7	0,51	0,48	0,40	1,4	70,6
SGe	1	54	41,0	34,2	16,1	1,8	96,1
	2	15	10,6	9,2	4,1	1,7	70,7
	3	3,6	1,2	1,1	1,0	1,5	78,0
PVd ₂	1	95	72,4	61,8	21,2	2,6	173,5
	2	29	17,4	17,2	5,2	1,7	91,5
	3	6,1	1,2	1,3	0,70	1,1	78,8
PVAd ₂	1	103	65,3	54,9	16,0	1,5	174,2
	2	30	18,2	16,7	5,4	1,5	120,8
	3	5,6	0,91	1,0	0,40	1,2	33,3
LVdf ₁	1	136	56,8	56,0	14,6	1,7	62,9
	2	71	15,1	18,9	5,4	1,5	68,8
	3	46	3,1	5,6	1,1	1,4	71,3
CHa ₁	1	168	45,5	55,2	22,4	1,6	83,0
	2	74	9,8	18,5	7,8	1,6	87,0
	3	40	1,5	4,7	1,4	1,4	100,2
LVd	1	146	73,0	63,9	22,8	1,8	53,6
	2	54	17,1	19,7	6,8	1,5	60,9
	3	23	1,8	2,9	1,3	1,4	65,0
CHa ₂	1	301	28,2	118	30,2	1,7	147,7
	2	97	3,7	28,7	8,8	1,2	98,6
	3	26	0,24	2,3	1,1	1,3	100,8
LVdf ₂	1	382	143	120	56,8	2,1	155,9
	2	177	35,8	36,4	16,5	1,3	86,2
	3	113	5,0	7,9	0,90	1,5	132,2

TABELA 8. Teores de Cr dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					Biot.	Absorv.
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina			
		----- mg kg ⁻¹ -----				µg kg ⁻¹	µg vaso ⁻¹	
PVAd ₁	1	92	18,9	2,2	0,34	256	45,3	
	2	27	7,2	1,2	0,16	152	63,8	
	3	5,8	0,34	0,022	0,04	210	47,3	
PVd ₁	1	110	40,7	2,8	0,22	175	58,1	
	2	31	11,2	1,3	0,42	130	53,3	
	3	7,7	0,52	0,028	0,10	152	77,3	
SGe	1	115	29,5	1,6	0,30	208	98,1	
	2	34	10,3	0,73	0,08	166	65,4	
	3	15	0,87	0,016	0,04	169	82,2	
PVd ₂	1	207	36,4	2,7	1,0	171	185,7	
	2	71	11,4	1,0	0,34	141	80,6	
	3	29	0,56	0,022	0,08	158	80,8	
PVAd ₂	1	212	67,6	3,6	2,4	140	107,5	
	2	64	20,4	1,4	0,20	114	115,6	
	3	28	0,65	0,015	0,04	119	86,0	
LVdf ₁	1	220	29,5	1,1	0,32	361	41,5	
	2	106	5,8	0,47	0,14	233	59,7	
	3	64	0,52	0,014	0,08	152	65,2	
CHa ₁	1	253	24,7	2,2	1,4	222	54,0	
	2	113	5,7	0,80	0,39	171	67,7	
	3	47	0,56	0,019	0,04	124	64,9	
LVd	1	240	76,3	1,7	0,72	95	84,2	
	2	86	9,0	0,50	0,24	158	111,2	
	3	44	1,4	0,014	0,07	123	84,3	
CHa ₂	1	646	15,7	2,5	3,5	91	135,6	
	2	213	2,8	0,72	1,6	99	83,6	
	3	40	0,39	0,016	0,26	97	84,0	
LVdf ₂	1	664	69,7	2,5	1,5	115	104,4	
	2	216	13,5	0,62	0,74	121	90,2	
	3	61	0,78	0,026	0,21	145	99,1	

TABELA 9. Teores de Ni dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					Biot.	Absorv.
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina			
		----- mg kg ⁻¹ -----			μg kg ⁻¹	μg vaso ⁻¹		
PVAd ₁	1	3,4	1,7	1,5	0,21	1114	45,3	
	2	1,6	1,1	1,0	0,14	472	63,8	
	3	0,66	0,19	0,055	0,06	306	47,3	
PVd ₁	1	2,1	0,89	0,75	0,34	471	58,1	
	2	1,8	0,82	0,66	0,20	252	53,3	
	3	1,0	0,25	0,044	0,07	150	77,3	
SGe	1	12	4,4	3,6	0,46	1094	98,1	
	2	8,2	1,8	1,6	0,17	430	65,4	
	3	5,6	0,44	0,16	0,10	249	82,2	
PVd ₂	1	19	5,8	4,5	0,58	1112	185,7	
	2	14	2,9	2,5	0,26	551	80,6	
	3	10	0,38	0,13	0,08	206	80,8	
PVAd ₂	1	14	1,4	0,61	0,14	195	107,5	
	2	13	1,3	0,40	0,08	206	115,5	
	3	11	0,32	0,052	0,06	83	86,0	
LVdf ₁	1	63	10,9	8,8	1,2	1220	41,5	
	2	53	4,2	3,4	0,40	418	59,7	
	3	46	1,3	1,1	0,22	123	65,2	
CHa ₁	1	46	8,0	4,7	0,95	479	54,0	
	2	40	3,8	2,1	0,34	243	67,7	
	3	28	0,57	0,16	0,08	108	64,9	
LVd	1	35	4,2	3,0	1,0	1166	84,2	
	2	29	2,6	1,9	0,43	284	111,2	
	3	19	0,63	0,17	0,11	209	84,3	
CHa ₂	1	67	14,8	10,0	4,4	871	135,6	
	2	33	6,1	4,7	1,8	227	83,6	
	3	17	0,57	0,16	0,59	56	84,0	
LVdf ₂	1	50	9,1	6,0	1,9	1197	102,4	
	2	43	5,6	3,9	0,52	465	90,2	
	3	28	0,63	0,17	0,06	55	99,1	

TABELA 10. Teores de Zn dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					Absorv.
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	
		----- mg kg ⁻¹ -----					mg vaso ⁻¹
PVAd	1	3,4	1,4	0,93	0,25	4,3	0,26
	2	13	9,8	7,7	1,8	4,7	0,57
	3	64	37,1	31,8	12,8	7,2	2,76
PVd	1	8,2	2,2	1,5	0,20	4,4	0,18
	2	19	9,6	6,7	1,7	4,3	0,54
	3	49	34,4	24,1	8,2	6,1	1,94
SGe	1	16	2,8	1,8	0,85	5,7	0,33
	2	33	16,8	11,4	2,8	5,9	0,79
	3	93	76,2	51,8	24,5	8,4	2,14
PVd	1	20	2,1	1,5	0,41	5,4	0,43
	2	55	27,8	19,9	3,6	5,9	1,57
	3	150	116	88,2	44,2	9,9	2,8
PVAd ₁	1	24	1,7	1,1	0,92	5,2	0,26
	2	45	15,2	9,8	1,8	5,7	1,64
	3	103	70,5	44,7	18,2	6,6	2,55
LVdf ₁	1	52	7,3	4,6	1,2	8,9	0,24
	2	87	36,9	23,1	11,6	6,3	0,37
	3	205	135	101	52,0	7,2	0,83
CHa ₁	1	82	3,8	2,0	1,0	5,0	0,20
	2	125	25,9	14,8	11,5	5,1	0,44
	3	287	128	74,6	50,7	5,9	1,60
LVd	1	59	7,4	4,0	2,9	4,8	0,33
	2	80	36,0	18,5	9,6	5,5	0,65
	3	187	117	69,4	39,7	6,7	1,22
CHa ₂	1	56	4,2	2,5	1,2	4,9	0,35
	2	167	54,8	33,6	23,4	5,2	1,16
	3	473	237	159	150	6,6	3,20
LVdf ₂	1	112	7,7	4,1	1,9	5,6	0,32
	2	226	82,6	45,3	30,2	6,0	1,01
	3	551	305	188	142	9,0	2,68

TABELA 11. Teores de Cd dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Método de extração					
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	Absorv.
		----- mg kg ⁻¹ -----				µg kg ⁻¹	µg vaso ⁻¹
PVAd ₁	1	0,16	0,046	0,026	0,004	< 3	0,77
	2	0,24	0,17	0,16	0,018	8	1,80
	3	0,65	0,34	0,25	0,064	31	5,99
PVd ₁	1	0,15	0,058	0,050	0,008	< 3	0,63
	2	0,30	0,13	0,14	0,020	9	1,78
	3	0,50	0,28	0,24	0,082	17	3,58
SGe	1	0,14	0,068	0,084	0,014	4	0,57
	2	0,31	0,24	0,20	0,096	13	2,65
	3	0,70	0,62	0,46	0,22	21	6,70
PVd ₂	1	0,078	0,062	0,086	0,012	5	0,65
	2	0,52	0,45	0,35	0,098	16	3,79
	3	2,2	1,4	1,2	0,67	51	11,89
PVAd ₂	1	0,10	0,032	0,06	0,012	8	0,67
	2	0,52	0,32	0,20	0,078	13	5,69
	3	1,9	0,98	0,68	0,46	32	10,81
LVdf ₁	1	0,40	0,24	0,10	0,065	9	0,47
	2	2,2	0,71	0,47	0,43	11	1,17
	3	3,4	1,8	1,6	0,98	14	3,80
CHa ₁	1	2,2	0,20	0,16	0,048	3	1,68
	2	2,7	0,86	0,44	0,62	6	2,98
	3	4,0	2,4	1,6	1,5	20	7,24
LVd	1	1,7	0,28	0,17	0,09	4	2,65
	2	1,9	0,79	0,44	0,48	8	4,80
	3	3,0	2,0	1,3	1,0	25	12,61
CHa ₂	1	1,7	0,20	0,20	0,086	3	0,74
	2	2,6	1,3	0,99	0,72	8	9,65
	3	5,8	4,1	3,4	2,6	20	55,04
LVdf ₂	1	2,2	0,25	0,12	0,072	< 3	0,78
	2	2,9	1,2	0,63	0,58	10	3,99
	3	6,0	3,8	2,4	2,2	84	18,55

TABELA 12. Teores de Pb dos solos amostrados antes da cultura do milho, extraído pelos métodos testados (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Métodos de extração					
		HNO ₃ -HClO ₄	HCl	DTPA	Resina	Biot.	Absorv.
		----- mg kg ⁻¹ -----			µg kg ⁻¹	µg vaso ⁻¹	
PVAd ₁	1	2,6	1,4	0,85	0,21	202	3,8
	2	33	38,8	27,7	0,95	207	25,9
	3	147	142	122	17,8	1517	254,8
PVd ₁	1	3,6	2,2	1,9	0,48	175	5,7
	2	44	42,1	27,1	2,0	143	16,9
	3	165	152	115	16,5	604	189,8
SGe	1	15	6,1	4,4	0,84	194	17,3
	2	56	47,3	28,7	2,0	140	17,8
	3	240	201	121	16,2	350	71,1
PVd ₂	1	15	3,4	2,6	0,11	132	12,8
	2	107	67,1	54,4	3,6	204	25,2
	3	352	297	224	29,0	687	77,8
PVAd ₂	1	16	3,8	3,2	1,5	157	10,8
	2	83	81,0	67,5	3,6	210	66,1
	3	418	399	247	27,9	791	166,3
LVdf ₁	1	28	2,4	2,5	0,10	178	3,3
	2	118	45,6	32,8	0,50	206	11,0
	3	371	192	128	8,4	177	18,6
CHa ₁	1	39	1,7	2,4	0,22	131	5,7
	2	164	37,7	48,2	8,6	164	11,9
	3	513	182	220	44,0	230	41,5
LVd	1	19	2,4	2	0,28	147	6,9
	2	124	55,5	34,8	2,8	102	9,0
	3	448	239	148	10,9	201	14,6
CHa ₂	1	30	0,88	2,0	0,27	69	6,4
	2	303	20	91,8	14,6	141	22,3
	3	993	106	320	83,8	284	124,8
LVdf ₂	1	45	1,6	1,6	0,95	140	12,4
	2	281	98,6	74,1	6,6	131	15,6
	3	1019	475	268	43,6	429	57,5

As quantidades dos metais Cu, Ni, Zn, Cd e Pb extraídas pelo extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ foram em média um pouco maiores do que as extraídas por DTPA. As quantidades de Cr extraídas por este ácido foram em média dez vezes maiores do que as extraídas por DTPA. Esta diferença pode ser explicada pela solubilidade dos compostos de cromo: a solubilidade do Cr(III) em solos decresce acima de pH 4, e acima de pH 5,5 o Cr está completamente precipitado (Alloway,1990; Bartlett & Kimble, 1976). Como os solos foram calcariados para obter valores de pH entre 5 e 6 o Cr estava praticamente todo precipitado na forma de hidróxido (Cr(OH)₃, K_{ps}= 6,7 x 10⁻³¹) não sendo solubilizado por soluções extratoras com pH acima de 5, como é o caso da solução de DTPA com pH 5,3.

O único caso em que o DTPA extraiu quantidades maiores de Cu e Pb que o HCl (aproximadamente dez vezes maiores), foi no solo da unidade de mapeamento Bom Jesus, um Cambissolo Húmico Alumínico típico. Este solo possui uma quantidade de matéria orgânica elevada (75 g kg⁻¹, Apêndice 1); como o Cu e Pb tem alta afinidade química por radicais orgânicos (Alloway,1990), compostos que competem por metais complexados à matéria orgânica, como DTPA e EDTA, extraem quantidades mais altas destes metais em relação aos outros métodos.

4.2. pH do solo e rendimento das culturas de trigo e milho

As tabelas 13 e 14 mostram os valores de pH do solo determinado em água na relação 1:1 (solo:água). Apesar de dois meses de incubação do solo com o calcário, foi observado um decréscimo em média de 0,5 unidades de pH da primeira coleta de solo em relação à segunda coleta, chegando-se ao pH desejado (~5,5) somente na cultura do milho. Apesar disto, quando os valores de metais extraídos do solo são comparados entre as coletas não foi observada diferença significativa neste período.

TABELA 13. Valores do pH do solo coletado antes da cultura do trigo (média de duas repetições).

Solo	Tratamento		
	T ₁	T ₂	T ₃
PVAd ₁	6,5	6,3	6,2
PVd ₁	6,3	6,4	6,3
SGe	6,1	6,2	6,2
PVd ₂	6,2	6,2	6,1
PVAd ₂	6,9	6,6	6,5
LVdf ₁	5,6	5,9	6,0
CHa ₁	6,0	5,9	6,0
LVd	5,6	5,7	5,8
CHa ₂	5,5	5,5	5,6
LVdf ₂	5,6	5,7	5,9

TABELA 14. Valores do pH do solo coletado antes da cultura do milho (média de duas repetições).

Solo	Tratamento		
	T ₁	T ₂	T ₃
PVAd ₁	5,8	5,7	5,6
PVd ₁	5,7	5,7	5,6
SGe	5,5	5,6	5,6
PVd ₂	5,6	5,5	5,6
PVAd ₂	6,0	5,8	5,8
LVdf ₁	5,5	5,5	5,5
CHa ₁	5,4	5,4	5,5
LVd	5,4	5,6	5,6
CHa ₂	5,4	5,3	5,3
LVdf ₂	5,4	5,4	5,4

Nas tabelas 15 e 16 está mostrado o rendimento de matéria seca das culturas de trigo e milho.

TABELA 15. Rendimento de matéria seca (g vaso^{-1}) de 5 plantas de trigo coletadas antes do florescimento (média de duas repetições).

Solo	Tratamento		
	T ₁	T ₂	T ₃
PVAd ₁	2,110 a	2,321 a	3,716 a
PVd ₁	3,414 a	8,334 a	6,317 a
SGe	5,383 a	6,264 a	6,913 a
PVd ₂	5,692 b	8,452 a	8,503 a
PVAd ₂	5,946 a	8,435 a	9,479 a
LVdf ₁	9,166 a	9,176 a	6,658 a
CHa ₁	7,984 a	8,806 a	9,212 a
LVd	6,784 a	6,746 a	6,165 a
CHa ₂	12,126 a	15,876 a	12,091 a
LVdf ₂	8,244 a	9,899 a	9,749 a

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

TABELA 16. Rendimento de matéria seca (g vaso^{-1}) de 2 plantas de milho coletadas antes do florescimento (média de duas repetições).

Solo	Tratamento		
	T ₁	T ₂	T ₃
PVAd ₁	19,844 a	10,202 a	17,352 a
PVd ₁	24,345 a	20,980 a	25,214 a
SGe	30,043 a	29,440 a	32,509 a
PVd ₂	43,376 a	32,685 a	32,835 a
PVAd ₂	37,068 ab	43,132 a	27,719 b
LVdf ₁	19,647 b	28,646 ab	29,703 a
CHa ₁	23,713 a	31,076 a	22,764 a
LVd	33,498 ab	38,057 a	27,065 b
CHa ₂	36,934 ab	35,226 b	42,017 a
LVdf ₂	32,480 a	35,930 a	41,320 a

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

Para a cultura de trigo foi observada somente diferença significativa entre tratamentos de rendimento de matéria seca no solo da unidade de mapeamento São Jerônimo (PVD₂) em que no tratamento 1 foram aplicadas quantidades mais elevadas de Cu, Cr e Ni resultando um decréscimo de rendimento em relação aos tratamentos 2 e 3. Os dados de rendimento de matéria seca da cultura do trigo em média foram maiores que os determinados por Missio (1996) para esta cultura colhida na mesma fase de crescimento da planta. Missio (1996) obteve um rendimento menor de matéria seca na cultura do trigo no solos LVd e LVdf₂ com o tratamento de maior dose dos metais Cu, Cr e Ni.

Para a cultura do milho, o rendimento de matéria seca foi estatisticamente diferente nos solos PVAd₂ (Camaquã) com um rendimento menor no tratamento onde as doses de Zn, Cd e Pb eram maiores (T₃) ocorrendo o mesmo para o solo LVd (P. Fundo). No solo LVdf₁ (Estação) o rendimento de matéria seca foi menor no tratamento 1 onde as doses de Cu, Ni e Cr eram maiores. O solo CHa₂ (B. Jesus) apresentou diferença estatística entre tratamentos, obtendo-se menor rendimento no solo onde foram adicionadas doses intermediárias dos metais (T₂).

4.3. Absorção de metais pelas plantas

Na tabela 17 é mostrado o teor de metais na parte aérea e nos grãos de trigo; os teores de metais no milho são dados na tabela 18.

Os teores de Cd, Cu, Pb, Ni e Zn na parte aérea do trigo e 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 contaminados que segundo Pais & Jones (1997) são (em mg kg⁻¹): 0,01 – 0,20 de Cd; 3 – 40 Cu; 0,1 – 5,0 de Pb; 0,1 – 1,0 de Ni e 15 – 150 de Zn. A exceção foi do elemento Cr, os teores deste metal foram maiores do que os valores considerados normais (0,1 - 0,5) de Cr conforme Pais e

TABELA 17. Teores de metais na parte aérea e nos grãos da cultura do trigo (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Metal											
		Cu		Cr		Ni		Zn		Cd		Pb	
		A*	G	A	G	A	G	A	G	A	G	A	G
		mg kg ⁻¹		----- µg kg ⁻¹ -----				mg kg ⁻¹		----- µg kg ⁻¹ -----			
PVA _{d1}	1	6,7	7,8	2936	238	3506	5652	19	40	64	24	117	145
	2	5,5	7,5	2004	244	852	2122	45	58	336	62	1398	210
	3	3,3	4,4	966	125	461	220	168	90	991	404	7805	518
PVd ₁	1	4,6	7,8	3870	162	1483	2394	14	42	78	9	230	96
	2	3,8	6,0	1233	180	434	772	21	52	189	100	412	110
	3	2,3	4,9	2268	156	804	136	76	69	742	219	3176	284
SGe	1	5,1	7,1	1806	156	846	2408	13	34	53	20	128	112
	2	3,1	6,0	1690	299	750	1204	23	50	181	70	310	146
	3	2,4	6,4	1924	160	529	136	59	66	627	186	728	282
PVd ₂	1	4,8	6,3	1986	288	1502	2280	10	32	28	11	121	82
	2	4,0	7,1	2437	202	2215	1683	30	58	522	122	358	196
	3	2,6	5,2	1386	128	664	138	83	81	1629	467	1224	216
PVA _{d2}	1	6,9	6,7	2452	82	1516	1671	12	26	34	< 3	264	81
	2	3,3	4,9	1272	87	693	738	19	51	259	132	575	167
	3	2,6	3,4	1705	76	771	46	49	76	1856	886	2932	342
LVdf ₁	1	4,3	5,6	2044	112	2041	2296	16	37	87	26	186	68
	2	3,5	5,6	1298	106	852	662	23	44	171	20	320	106
	3	3,8	5,6	1440	147	776	131	45	64	387	125	430	172
CHa ₁	1	4,1	5,2	1461	88	3374	1834	12	32	82	22	146	79
	2	3,7	5,6	1289	152	1046	685	19	46	342	94	380	115
	3	3,1	5,2	781	103	445	99	44	60	1561	403	1264	180
LVd	1	3,1	5,6	983	123	1602	3672	16	36	485	149	283	81
	2	3,4	6,0	1535	140	1208	1300	23	50	783	172	261	145
	3	2,9	5,5	1395	62	930	106	36	62	1885	500	518	193
CHa ₂	1	3,4	5,8	1324	26	1900	2200	10	32	130	60	167	22
	2	3,4	5,8	1060	106	1153	1078	30	63	860	312	536	94
	3	2,2	3,8	1065	109	546	144	53	78	1536	794	1644	130
LVdf ₂	1	4,6	6,2	1785	30	2066	3092	14	36	247	68	285	80
	2	3,9	5,6	963	112	1284	1904	34	51	1202	367	442	113
	3	2,1	5,4	1102	36	975	106	64	78	2283	738	729	160

*A: parte aérea G: grão (teores na parte aérea das plantas coletadas antes do florescimento).

TABELA 18. Teores de metais na parte aérea da cultura do milho* (média de duas repetições).

Solo	Trat.	Metal					
		Cu mg kg ⁻¹	Cr ----- µg kg ⁻¹ -----	Ni ----- µg kg ⁻¹ -----	Zn mg kg ⁻¹	Cd ----- µg kg ⁻¹ -----	Pb
PVAd ₁	1	5,4	2281	4590	13	39	190
	2	3,6	6259	3226	56	176	2542
	3	3,0	2724	1619	159	345	14682
PVd ₁	1	3,1	2386	2096	7,6	26	234
	2	2,8	2540	1886	26	85	802
	3	2,8	3064	1324	77	142	7529
SGe	1	3,2	3264	3565	11	19	576
	2	2,4	2223	1714	27	90	606
	3	2,4	2530	1534	66	206	2186
PVd ₂	1	4,0	4282	4182	10	15	296
	2	2,8	2467	1538	48	116	772
	3	2,4	2461	1130	86	362	2368
PVAd ₂	1	4,7	2900	2924	7	18	290
	2	2,8	2679	1394	38	132	1533
	3	1,2	3103	1486	92	390	6000
LVdf ₁	1	3,2	2112	1774	12	24	170
	2	2,4	2083	1570	13	41	384
	3	2,4	2196	1280	28	128	628
CHa ₁	1	3,5	2277	1550	8,5	71	242
	2	2,8	2179	937	14	96	382
	3	4,4	2851	830	70	318	1823
LVd	1	1,6	2515	1710	10	79	206
	2	1,6	2922	1383	17	126	236
	3	2,4	3115	1144	45	466	540
CHa ₂	1	4,0	3672	2256	9,5	20	172
	2	2,8	2372	1220	33	274	633
	3	2,4	2000	794	76	1310	2969
LVdf ₂	1	4,8	3154	1646	9,7	24	383
	2	2,4	2511	2964	28	111	433
	3	3,2	2398	1249	65	449	1392

* Nas plantas coletadas antes do florescimento

Jones (1997). Já nos tratamentos em que os metais foram adicionados, a concentração no tecido vegetal foi maior do que os valores considerados normais, mas abaixo dos valores considerados tóxicos por Davis et al., (1978) (35 mg kg^{-1} de Pb, 15 mg kg^{-1} de Cd, 10 mg kg^{-1} de Cr e 20 mg kg^{-1} de Ni) ou por Pais & Jones (1997), nos casos do Cu ($> 20 \text{ mg kg}^{-1}$) e do Zn ($> 200 \text{ mg kg}^{-1}$).

As concentrações de metais no tecido vegetal das plantas cultivadas nos solos CHa₂ e LVdf₂ em que foram adicionadas maiores quantidades de metais apresentaram em média teores mais baixo do que as plantas cultivadas nos outros solos. Estes dois solos possuem teor de argila mais alto, tendo o solo CHa₂ (B. Jesus) também o mais alto teor de M.O. Este fato entretanto não foi observado para o Cd, cuja translocação para a parte aérea foi maior que em solos com teor de argila menor.

A translocação de metais para os grãos de trigo foi evidenciada principalmente para Ni, Zn, Cd e também para o Pb. De acordo com Wallace & Wallace (1994), o pH do solo deve estar acima de 6,5 para haver diminuição da disponibilidade de Pb às plantas. Os teores de Cd nos grãos de trigo cultivado nos solos sem adição deste metal foram em geral menores que a média determinada por Sillanpää & Jansson (1992) citados por Pais & Jones (1997) de $0,058 \text{ mg kg}^{-1}$. Esta concentração foi determinada em plantas coletadas em vários países para identificar o nível natural deste metal. Este mesmo levantamento indicou uma concentração de Pb média nos grãos de trigo um pouco menor ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) que as determinadas nos grãos de trigo dos tratamentos sem adição deste metal ($0,084 \text{ mg kg}^{-1}$), no presente estudo.

4.4. Avaliação da biodisponibilidade de metais pesados

4.4.1. Coeficientes de correlação entre quantidades de metal absorvido pelas plantas e metal extraído

A quantidade de metais absorvidos determinada na parte aérea das plantas, é o melhor índice da biodisponibilidade desses elementos no solo. Estas quantidades foram comparadas por análises de regressão e correlação com as quantidades dos metais Cu, Zn, Pb, Cr, Ni e Cd extraídos do solo pelos métodos testados. As tabelas 19 e 20 mostram os coeficientes de correlação (r) determinados.

O valor da correlação indica o grau de associação entre as variáveis y e x ou seja, neste caso, entre a quantidade do metal absorvida pela planta e a quantidade extraída pelo método em estudo. Um coeficiente de correlação adequado deve ter pelo menos um valor maior ou igual a 0,70 indicando uma forte tendência linear ou quadrática entre estes parâmetros.

Os valores dos coeficientes de correlação não foram estatisticamente significativos para o Cr em ambas as culturas, para nenhum dos métodos testados. Estes resultados foram muito semelhantes aos determinados por Missio (1996) utilizando os mesmos extratores para as culturas de trigo e pangola e por Roca & Pomares (1991), que determinaram correlações não significativas para este metal utilizando seis extratores : DTPA, EDTA pH 4,6, EDTA pH 8,6, AB-DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹ e água régia. A correlação não significativa dos métodos para o elemento Cr deve-se à sua imobilidade no solo e baixa disponibilidade para as plantas. O Cr em pH acima de 5,0 está praticamente todo precipitado como hidróxido.

O coeficiente de correlação para o Cu foi significativo mas menor que 0,7 para os métodos DTPA, HNO₃-HClO₄conc. e resina, na cultura do trigo; para a cultura do milho

TABELA 19. Coeficiente de correlação determinados entre as quantidades de metal absorvido pela cultura do trigo e metal extraído do solo pelos métodos testados.

Metal extraído por	Metal absorvido pela planta					
	Cu	Cr	Ni	Zn	Cd	Pb
HCl	ns	ns	r: 0,83**	R: 0,77**	R: 0,86**	R: 0,61**
DTPA	R: 0,54*	ns	R: 0,77**	R: 0,83**	r: 0,82**	R: 0,73**
Bioteste	ns	ns	R: 0,59**	R: 0,80**	R: 0,82**	r: 0,86**
HNO ₃ -HClO ₄	R: 0,65*	ns	r: 0,72**	R: 0,64**	R: 0,88**	r: 0,45*
Resina	R: 0,54**	ns	R: 0,76**	R: 0,72**	R: 0,82**	R: 0,72**
Conc. no grão	ns	ns	r: 0,32*	R: 0,96**	r: 0,94**	ns
Conc. na parte aérea	ns	ns	R: 0,77**	r: 0,78**	R: 0,96**	r: 0,86**

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade r: coeficiente de correlação linear

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade R: coeficiente de correlação quadrático

ns : não significativo

TABELA 20. Coeficiente de correlação determinados entre as quantidades de metal absorvido pela cultura do milho e metal extraído do solo pelos métodos testados.

Metal extraído por	Metal absorvido pela planta					
	Cu	Cr	Ni	Zn	Cd	Pb
HCl	r: 0,51**	ns	ns	R: 0,73**	R: 0,87**	R: 0,58**
DTPA	r: 0,58**	ns	ns	R: 0,76**	R: 0,94**	R: 0,60**
Bioteste	R: 0,48**	ns	R: 0,50**	R: 0,66**	R: 0,48*	R: 0,91**
HNO ₃ -HClO ₄	r: 0,53**	ns	ns	r: 0,58**	R: 0,79**	ns
Resina	R: 0,54**	ns	ns	R: 0,69**	R: 0,89**	r: 0,50**
Conc. na parte aérea	R: 0,63**	ns	r: 0,79**	r: 0,88**	R: 0,98**	r: 0,95**

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade r: coeficiente de correlação linear

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade R: coeficiente de correlação quadrático

ns : não significativo

foram obtidos coeficientes de correlação significativos para todos os métodos, mas todos abaixo de 0,7. Para o elemento Ni, somente foram obtidos coeficientes de correlação maiores que 0,7 na cultura do trigo. Os metais Zn, Cd e Pb apresentaram os melhores coeficientes de correlação para a maioria dos métodos e para ambas as culturas.

4.4.2. Coeficientes de correlação entre quantidades de metal adicionado e metal extraído

Uma correlação estatisticamente significativa entre a quantidade de metal adicionado e a quantidade de metal extraído é importante pois fornece uma indicação das contribuições antropogênicas de metais ao solo. A tabela 21 mostra os coeficientes de correlação entre a quantidade de metal adicionado no início do experimento e a quantidade do metal extraído pelos cinco extratores.

Os coeficientes de correlação entre a quantidade de metal adicionado e metal extraído pelos métodos testados foram em geral altos, chegando em alguns casos próximo ou igual a 1,00. Os métodos de análise que apresentaram valores significativos e maiores de 0,7 para todos os metais, foram aqueles que utilizaram o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ e a resina CHELEX 100. Resultados similares foram determinados por Míssio (1996) para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ e resina CHELEX 100 e Roca & Pomares (1991) para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹.

4.4.3. Análise de regressão entre a absorção do metal pelas plantas e o metal extraído pelos métodos testados

A análise de correlação indica o grau de associação entre a quantidade de metais absorvida pelas plantas e a quantidade extraída pelos métodos. A análise regressão entretanto esclarece outros pontos como: quanto varia a absorção dos metais pelas plantas

TABELA 21. Coeficiente de correlação linear (r) determinados entre as quantidades de metal adicionado ao solo e metal extraído do solo pelos métodos testados.

Metal extraído por	Metal absorvido pela planta					
	Cu	Cr	Ni	Zn	Cd	Pb
HCl	0,82**	0,72**	0,85**	0,96**	0,95**	0,80**
DTPA	1,00**	0,60**	0,80**	0,98**	0,94**	0,94**
Bioteste	0,48**	ns	0,79**	0,74**	0,83**	0,52**
HNO ₃ -HClO ₄	0,91**	0,95**	0,62**	0,90**	0,86**	0,98**
Resina	0,95**	0,78**	0,76**	0,94**	0,93**	0,89**

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade

ns : não significativo

devido a uma variação da quantidade de metal extraído ou qual a função que relaciona o metal absorvido com o metal extraído ou ainda, com que exatidão pode-se prever a quantidade absorvida pelas plantas partindo-se da concentração do metal extraído.

As tabelas 22 e 23 mostram os coeficientes de determinação para as culturas do milho e trigo para os cinco métodos testados. Foram considerados coeficientes de determinação estatisticamente significativos e acima de 0,60 como valores adequados para indicar um bom método para prever a biodisponibilidade de metais pesados.

TABELA 22. Coeficientes de determinação quadráticos entre os metais absorvidos pelas plantas e metais extraídos pelos métodos testados, para a cultura do milho.

Método	Metal absorvido					
	Cu	Cr	Ni	Zn	Cd	Pb
HCl	0,26**	ns	ns	0,53**	0,76**	0,33**
DTPA	0,34**	ns	ns	0,60**	0,89**	0,36**
Bioteste	0,23*	ns	0,25*	0,43**	0,22*	0,83**
HNO ₃ -HClO ₄	0,28*	ns	ns	0,34**	0,62**	0,14**
Resina	0,29**	ns	ns	0,47**	0,80**	0,36**

**Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns - não significativo.

TABELA 23. Coeficientes de determinação quadráticos entre os metais absorvidos pelas plantas e metais extraídos pelos métodos testados para a cultura do trigo.

Método	Metal absorvido					
	Cu	Cr	Ni	Zn	Cd	Pb
HCl	ns	ns	0,69**	0,59**	0,73**	0,37**
DTPA	0,29**	ns	0,60**	0,69**	0,74**	0,54**
Bioteste	ns	ns	0,35**	0,64**	0,58**	0,75**
HNO ₃ -HClO ₄	0,42**	ns	0,52**	0,42**	0,67**	0,27*
Resina	ns	ns	0,57**	0,52**	0,67**	0,52**

**Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns - não significativo.

As figuras 3 e 4 representam graficamente as relações entre os metais extraídos por alguns métodos e a quantidade absorvida pelas plantas.

Analisando-se os valores dos coeficientes de determinação, pode-se verificar que não foi observada significância estatística em ambas as culturas para o metal cromo. Coeficientes estatisticamente significativos pelo menos a 5 % de probabilidade para todos os métodos foram obtidos para o Cu na cultura do milho e para o método DTPA e HNO₃-HClO₄ conc. na cultura do milho, mas, foram menores que 0,60 e portanto, abaixo do valor adequado. Para o metal Ni, os coeficientes foram significativos para a cultura do trigo e acima de 0,60 nos métodos que utilizaram o extrator DTPA ou HCl, enquanto que para a cultura do milho os coeficientes não foram significativos ou abaixo de 0,60. Estes resultados indicam que para avaliar a biodisponibilidade de elementos às plantas, deve-se testar os métodos com diversas culturas. Míssio (1996) obteve coeficientes de determinação adequados (> 0,60) utilizando os extratores DTPA e HCl, tanto para a cultura de trigo quanto para a cultura de pangola.

O coeficiente de determinação obtido com o bioteste foi estatisticamente significativo e superior a 0,60 em ambas as culturas (0,83 para a cultura do milho e 0,75 para a cultura do trigo). Este resultado difere do obtido por Míssio (1996) que não determinou coeficientes significativos para os métodos testados, utilizando a cultura da mostarda no bioteste.

Os coeficientes de determinação mais elevados foram obtidos para Cd e Zn (Tabelas 22 e 23). Coeficientes estatisticamente significativos e maiores que 0,60 para ambas as culturas foram obtidos para estes metais somente com o extrator DTPA. Estes resultados estão de acordo com vários autores, que obtiveram coeficientes de determinação adequados quando utilizaram o extrator DTPA. Korcak & Fanning (1978) determinaram valores numericamente mais altos de r^2 entre as quantidades dos metais Cd, Zn, Ni e Cu

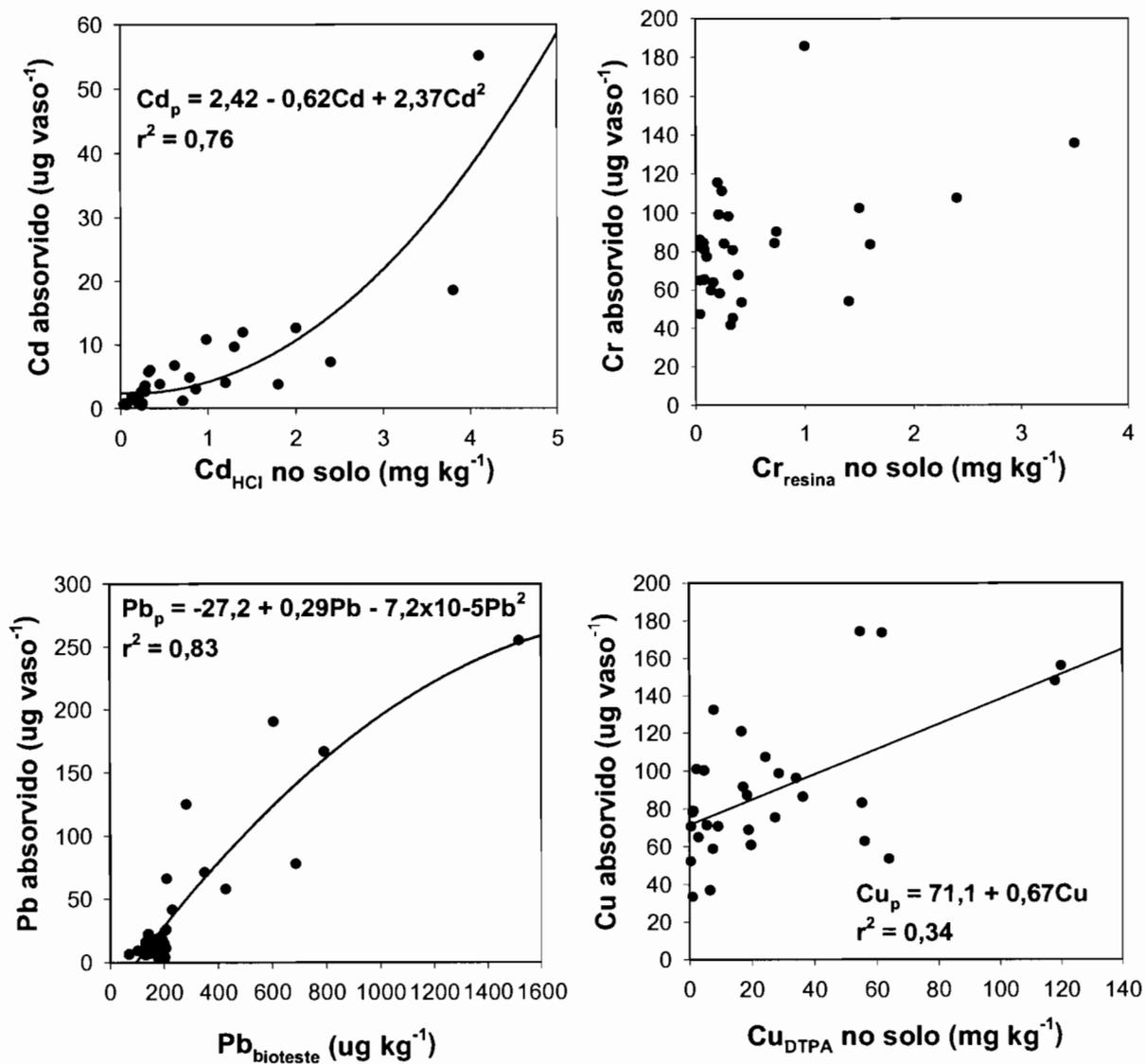


FIGURA 3. Relações entre alguns metais extraídos pelos métodos HCl, resina CHELEX 100, bioteste e DTPA e as quantidades absorvidas pela cultura do milho.

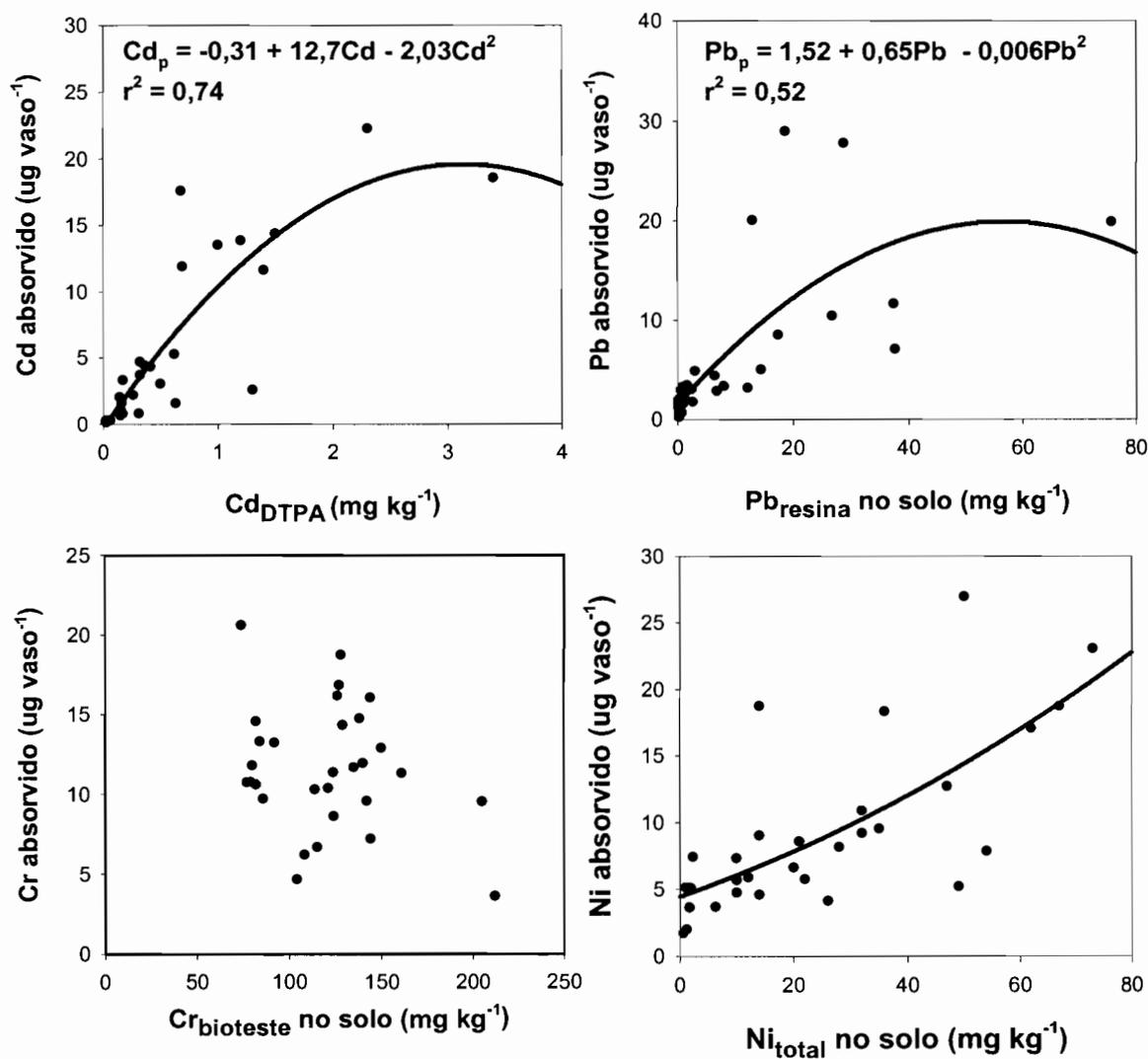


FIGURA 4. Relações entre alguns metais extraídos pelos métodos DTPA, resina CHELEX 100, bioteste e “total” ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ conc.) e as quantidades absorvidas pela cultura do trigo.

absorvidos pelas plantas e as extraídas pelo DTPA a pH 7,3 para duas colheitas de milho; o DTPA foi também o mais efetivo em indicar a redução da disponibilidade de Cu e Zn (solos com e sem correção do pH) quando comparada com a utilização do extrator duplo ácido (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$). Mas valores do coeficiente de determinação maiores que 0,60 somente foram obtidos por estes autores para o elemento Cd (r^2 : 0,862). Singh et al.(1994) obtiveram boas correlações entre os teores de metais pesados extraídos por DTPA- CaCl_2 e as quantidades absorvidas por duas espécies de gramíneas cultivadas em solos em que foram adicionados lodos e efluentes industriais. Roca & Pomares (1991) também obtiveram correlações significativas para Zn, Cu e Ni extraídos com DTPA na cultura de batata, e para Pb na cultura do milho. Míssio (1996) obteve coeficientes de determinação com valores maiores que 0,60 em maior número utilizando o extrator DTPA a pH 5,3 para os metais Cu, Zn, Cd e Ni.

O bioteste foi mais eficiente para avaliar a biodisponibilidade do Pb, tanto para a cultura do trigo quanto para a cultura do milho, diferentemente de Míssio (1996) que obteve coeficientes significativos e acima de 0,6 somente para Cu na cultura da pangola, Zn em pangola e trigo e Cd no trigo quando o bioteste foi feito com a mostarda, não encontrando nenhum método adequado para o Pb.

4.4.4. Equações linear e quadrática e coeficientes de determinação da análise de regressão

As tabelas 24 e 25 mostram os coeficientes de determinação linear e quadrático e suas respectivas equações de regressão entre as quantidades de metais absorvidas pelas plantas e as quantidades extraídas pelos métodos testados.

TABELA 24. Coeficientes de determinação e equações de regressão linear e quadrática entre metal absorvido e metal extraído do solo amostrado antes da cultura do milho.

Metal	Equação ($y = a + bx$)	r^2	Equação ($y = a + bx + cx^2$)	R^2
HCl 0,1 mol L ⁻¹				
Cu	$y = 74,9 + 0,59 x$	0,26**	$y = 74,2 + 0,66 x - 0,0006 x^2$	0,26*
Cr		ns		ns
Ni		ns		ns
Zn	$y = 627 + 9,05 x$	0,48**	$y = 454 + 16,9 x - 0,03 x^2$	0,53**
Cd	$y = -0,59 + 7,9 x$	0,67**	$y = 2,42 - 0,62 x + 2,37 x^2$	0,76**
Pb	$y = 20,1 + 0,24 x$	0,24**	$y = 5,19 + 0,66 x - 0,001 x^2$	0,33**
DTPA 5x10 ⁻³ mol L ⁻¹				
Cu	$y = 71,4 + 0,67 x$	0,34**	$y = 71,1 + 0,70 - 0,00026 x^2$	0,34**
Cr		ns		ns
Ni		ns		ns
Zn	$y = 606 + 14,5 x$	0,52**	$y = 419 + 28,2 x - 0,09 x^2$	0,60**
Cd	$y = -0,79 + 11,4 x$	0,76**	$y = 2,70 - 1,67 x - 4,64 x^2$	0,89**
Pb	$y = 13,3 + 0,38 x$	0,32**	$y = 3,11 + 0,79 x - 0,002 x^2$	0,36**
Bioteste				
Cu	$y = 9,82 + 50,1 x$	0,19*	$y = 156 - 120 x + 47,7 x^2$	0,23*
Cr		ns		ns
Ni	$y = 35,7 + 0,04 x$	0,24**	$y = 30,4 + 0,07 x - 0,000022 x^2$	0,25*
Zn	$y = -1409 + 415 x$	0,39**	$y = -4752 + 1446 x - 75,2 x^2$	0,43**
Cd	$y = 2,27 + 0,25 x$	0,18*	$y = -0,65 + 0,60 x - 0,005 x^2$	0,22*
Pb	$y = -9,95 + 0,19 x$	0,81**	$y = -27,2 + 0,29 x - 0,000072 x^2$	0,83**
HNO ₃ -HClO ₄ conc.				
Cu	$y = 72,9 + 0,22 x$	0,28**	$y = 70,4 + 0,29 - 0,00022 x^2$	0,28*
Cr		ns		ns
Ni		ns		ns
Zn	$y = 626 + 4,23 x$	0,34**	$y = 593 + 4,83 x - 0,001 x^2$	0,34**
Cd	$y = -1,23 + 4,23 x$	0,47**	$y = 2,99 - 2,16 x + 1,26 x^2$	0,62**
Pb		ns		ns
Resina CHELEX 100				
Cu	$y = 74,0 + 1,62 x$	0,28**	$y = 71,9 + 2,09 x - 0,01 x^2$	0,29**
Cr		ns		ns
Ni		ns		ns
Zn	$y = 751 + 16,6 x$	0,43**	$y = 615 + 32,7 x - 0,12 x^2$	0,47**
Cd	$y = 0,37 + 13,0 x$	0,68**	$y = 2,85 - 2,03 x + 6,89 x^2$	0,80**
Pb	$y = 24,7 + 1,67 x$	0,28**	$y = 12,0 + 4,37 - 0,04 x^2$	0,36**

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade

ns não significativo

TABELA 25. Coeficientes de determinação e equações de regressão linear e quadrática entre metal absorvido e metal extraído do solo amostrado antes da cultura do trigo.

Metal	Equação ($y = a + bx$)	r^2	Equação ($y = a + bx + cx^2$)	R^2
HCl 0,1 mol L ⁻¹				
Cu		ns		ns
Cr		ns		ns
Ni	$y = 4,60 + 1,33 x$	0,69**	$y = 4,09 + 1,71 x - 0,03 x^2$	0,69**
Zn	$y = 161 + 1,77 x$	0,51**	$y = 114 + 3,72 x - 0,007 x^2$	0,59**
Cd	$y = 1,31 + 5,10 x$	0,70**	$y = 0,15 + 8,32 x + 0,86 x^2$	0,73**
Pb	$y = 2,93 + 0,04 x$	0,27**	$y = 1,10 + 0,099 x - 0,0002 x^2$	0,37**
DTPA 5x10 ⁻³ mol L ⁻¹				
Cu	$y = 22,6 + 0,17 x$	0,34**	$y = 21,1 + 0,33 x - 0,002 x^2$	0,29**
Cr		ns		ns
Ni	$y = 5,21 + 1,96 x$	0,58**	$y = 4,44 + 2,91 x - 0,12 x^2$	0,60**
Zn	$y = 149 + 3,11 x$	0,59**	$y = 98,5 + 6,62 x - 0,02 x^2$	0,69**
Cd	$y = 1,30 + 7,01 x$	0,67**	$y = - 0,31 + 12,7 x - 2,03 x^2$	0,74**
Pb	$y = 1,24 + 0,07 x$	0,52**	$y = 0,55 + 0,10 x - 0,0001 x^2$	0,54**
Bioteste				
Cu		ns		ns
Cr		ns		ns
Ni	$y = 6,04 + 0,008 x$	0,34**	$y = 5,22 + 0,01 x - 0,00002 x^2$	0,35**
Zn	$y = - 818 + 189 x$	0,63**	$y = 292 - 193 x + 32,3 x^2$	0,64**
Cd	$y = 1,38 + 0,45 x$	0,54*	$y = 0,09 + 0,93 x - 0,016 x^2$	0,58**
Pb	$y = - 0,29 + 0,06 x$	0,75**	$y = 0,16 + 0,056 x - 0,00003 x^2$	0,75**
HNO ³ -HClO ⁴ conc.				
Cu	$y = 22,0 + 0,07 x$	0,33**	$y = 18,5 + 0,16 - 0,0003 x^2$	0,42**
Cr		ns		ns
Ni	$y = 3,85 + 0,21 x$	0,51**	$y = 4,41 + 0,15 x - 0,001 x^2$	0,52**
Zn	$y = 150 + 0,99 x$	0,40**	$y = 122 + 1,53 x - 0,001 x^2$	0,42**
Cd	$y = 0,35 + 3,29 x$	0,67**	$y = 0,53 + 3,01 x + 0,053 x^2$	0,67**
Pb	$y = 3,58 + 0,013 x$	0,20*	$Y = 1,69 + 0,035 x + 0,00002 x^2$	0,27**
Resina CHELEX 100				
Cu		ns		ns
Cr		ns		ns
Ni	$y = 6,54 + 4,83 x$	0,45**	$y = 4,50 + 11,7 x - 1,69 x^2$	0,57**
Zn	$y = 190 + 3,71 x$	0,43**	$y = 145 + 9,52 x - 0,04 x^2$	0,52**
Cd	$y = 2,45 + 9,24 x$	0,63**	$y = 1,59 + 16,0 x - 3,54 x^2$	0,67**
Pb	$y = 2,98 + 0,31 x$	0,43**	$y = 1,52 + 0,65 - 0,006 x^2$	0,52**

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade

ns não significativo

4.4.5. Regressão múltipla entre a absorção do metal pelas plantas e o metal extraído pelos métodos testados considerando outros atributos do solo

A inclusão de outros parâmetros do solo (pH, CTC e teores de M.O., argila e óxidos) como variáveis independentes na equação de regressão, juntamente com o teor de metais extraídos, geralmente propicia um aumento dos valores das correlações (Haq & Miller, 1972; Abreu et al., 1995).

Com o intuito de aumentar a capacidade de predição da concentração dos metais na parte aérea das culturas de trigo e de milho, além do teor de metal extraído pelos métodos testados, foram incluídas algumas características físico-químicas do solo que afetam a mobilidade e disponibilidade desses metais às plantas, pela análise de regressão múltipla. As tabelas 26 e 27 mostram alguns valores de coeficientes de regressão linear múltipla referentes aos teores de metais extraídos pelos métodos testados e alguns atributos do solo.

Analisando-se os resultados obtidos no cálculo das regressões múltiplas, verifica-se que as características que mais contribuíram para o modelo foram o pH, o teor de matéria orgânica e o teor de argila. Entretanto, a maioria dos aumentos dos coeficientes de determinação não foram maiores do que o maior coeficiente determinado na análise de regressão simples entre metal absorvido pela planta e metal extraído pelos métodos. Por exemplo, o coeficiente de determinação para o Cd extraído pelo bioteste na cultura do trigo passou de 0,58 para 0,74 quando foram incluídos na regressão múltipla os atributos pH, M.O. e argila. Mas este resultado foi igual ao calculado na análise de regressão simples para o extrator DTPA (r^2 : 0,74).

TABELA 26. Coeficientes das equações de regressão linear múltipla de alguns metais extraídos pelos métodos testados na cultura de trigo antes e depois da inclusão dos atributos do solo na análise de regressão múltipla (valores de r^2 com maior aumento).

Elemento	Atributos do solo					r^2	
	pH	M.O.	Argila	CTC	Fe	antes	depois
Cd _{bioteste}	-	X	-	-	-	0,58**	0,65**
	-	-	X	-	-	0,58**	0,72**
	-	-	-	X	-	0,58**	0,71**
	X	X	X	-	-	0,58**	0,74**
Ni _{HCl}	-	X	-	-	-	0,69**	0,70**
	-	-	X	-	-	0,69**	0,72**
	X	-	X	-	-	0,69**	0,71**
	X	X	X	X	-	0,69**	0,74**
Pb _{DTPA}	-	X	-	-	-	0,54**	0,59**
	-	-	X	-	-	0,54**	0,60**
	-	-	-	X	-	0,54**	0,63**
Pb _{bioteste}	X	X	-	X	-	0,75**	0,77**
	X	X	X	X	-	0,75**	0,79**
Cu _{HCl}	-	X	-	-	-	0,37**	0,45**
	-	-	X	-	-	0,37**	0,48**
	X	X	X	-	-	0,37**	0,55**
Cu _{DTPA}	X	X	X	X	-	0,37**	0,62**
	X	X	X	X	X	0,37**	0,64**
Zn _{bioteste}	X	X	X	X	X	0,64**	0,69**

Modelo completo : $\text{Metal}_{\text{absorvido}} = A_0 + \text{pH} \times M_{\text{extr.}} + \text{M.O.} \times M_{\text{extr.}} + \text{argila} \times M_{\text{extr.}} + \text{CTC} \times M_{\text{extr.}} + \text{Fe} \times M_{\text{estr.}}$

**Significativo ao nível de 1% de probabilidade

TABELA 27. Coeficientes das equações de regressão linear múltipla de alguns metais extraídos pelos métodos testados na cultura de milho antes e depois da inclusão dos atributos do solo na análise de regressão múltipla (valores de r^2 com maior aumento).

Elemento	Atributos do solo					r^2	
	pH	M.O.	Argila	CTC	Fe	antes	depois
Ni _{HCl}	x	-	-	-	-	ns	0,21*
	x	x	-	-	-	ns	0,24*
Ni _{DTPA}	x	x	-	-	-	0,17**	0,39**
	x	-	-	x	-	0,17**	0,45**
Cu _{HCl}	-	x	-	-	-	0,26*	0,35**
	x	x	-	-	-	0,26*	0,45**
Cu _{DTPA}	x	x	x	x	-	0,26*	0,55**
	x	x	x	-	-	0,34**	0,48**
Zn _{HCl}	x	x	x	x	x	0,34**	0,54**
	x	x	x	x	x	0,53**	0,59**
Zn _{DTPA}	x	x	x	x	-	0,60**	0,61**
	x	x	-	-	x	0,60**	0,61**

Modelo completo : $\text{Metal}_{\text{absorvido}} = A_0 + \text{pH} \times M_{\text{extr.}} + \text{M.O.} \times M_{\text{extr.}} + \text{argila} \times M_{\text{extr.}} + \text{CTC} \times M_{\text{extr.}} + \text{Fe} \times M_{\text{estr.}}$

**Significativo ao nível de 1% de probabilidade

*Significativo ao nível de 5% de probabilidade ns - não significativo

O Cu extraído com DTPA foi o único elemento em que a inclusão dos atributos do solo aumentou significativamente o coeficiente de determinação, para ambas as culturas (de 0,37 para 0,64 na cultura do trigo e de 0,34 para 0,54 na cultura do milho, quando incluídos todos os atributos do solo determinados). Este resultado mostra que a predição de absorção de Cu pela parte aérea das plantas pode ter sua eficácia aumentada se na análise do solo forem determinados estes atributos.

4.4.6. Separação dos solos pelo teor de argila

Muitas vezes a capacidade de predição da absorção de alguns elementos pelas plantas pode ser aumentada pelo agrupamento dos solos de acordo com alguma característica dos mesmos. A antiga legislação americana de adição de metais ao solo

agrupava os mesmos conforme sua capacidade de troca de cátions, a saber: $< 5 \text{ cmolc L}^{-1}$; $5\text{-}15 \text{ cmolc L}^{-1}$ e $> 15 \text{ cmolc L}^{-1}$ (Alloway, 1990). A adição de metais neste experimento, foi feita agrupando-se os solos de acordo com o seu teor de argila, da seguinte forma: $< 200 \text{ g kg}^{-1}$; $200\text{-}400 \text{ g kg}^{-1}$ e $> 400 \text{ g kg}^{-1}$.

A tabela 28 mostra os valores do coeficiente de determinação entre a quantidade do metal absorvido pelas plantas e o metal extraído pelos métodos testados, agrupando-se os solos de acordo com o teor de argila.

Os valores dos coeficientes de determinação aumentaram para a maioria dos métodos testados, mas significativos para todas as frações agrupadas pelo teor de argila, somente os metais extraídos pelos métodos indicados na tabela 28.

TABELA 28. Coeficientes de determinação entre as quantidades de alguns metais absorvidas pelas culturas de trigo e milho e quantidades extraídas dos solos, agrupados pelo teor de argila (valores com maior r^2).

Metal	Extrator	Teor de argila		
		$< 200 \text{ g kg}^{-1}$	$200 \text{ a } 400 \text{ g kg}^{-1}$	$> 400 \text{ g kg}^{-1}$
Trigo				
Zn	HCl	0,88**	0,62**	0,89*
Zn	DTPA	0,91**	0,64**	0,92*
Zn	Resina	0,96**	0,70**	0,91*
Pb	Resina	0,78*	0,63**	0,93*
Milho				
Cd	DTPA	0,86**	0,66**	0,96**
Pb	DTPA	0,74*	0,65**	0,93*

**Significativo a 1% de probabilidade

*Significativo a 5% de probabilidade

O aumento significativo dos valores dos coeficientes de determinação, quando os solos foram agrupados pelo teor de argila, não foi observado quando o mesmo atributo foi utilizado na análise de regressão múltipla. Isto deve-se principalmente a dois fatores: a) diminuição do número de tipos de solos incluídos na análise de regressão e,

b) independência de solos com características físico-químicas diferentes na análise estatística de regressão.

4.5. Avaliação dos métodos

Um método de análise ideal para o diagnóstico da biodisponibilidade de um elemento para as plantas deve satisfazer os seguintes requisitos : (i) ter baixo custo e ser reprodutível em diferentes laboratórios e facilmente adaptável a trabalhos de rotina; (ii) deve extrair nutrientes das mesmas frações em que as plantas os retiram (Viests & Lindsay, 1973); (iii) deve refletir mudanças no suprimento desses elementos pela adição de compostos, fertilizantes ou mudanças físico-químicas do solo; (iv) deve propiciar correlações altamente significativas entre o elemento extraído pelo método e as quantidades absorvidas por diversas plantas (O'connor, 1988); (v) deve estimar a biodisponibilidade em uma variedade grande de solos, tanto ácidos como alcalinos (Norvell, 1984).

Os requisitos citados acima por vários autores tem direcionado os estudos de biodisponibilidade de metais pesados no solo. Entretanto, um método que inclua todas estas características, é praticamente impossível de ser obtido, devido à complexidade das características físico-químicas do solo e à diferente capacidade de absorção pelas plantas.

Os métodos que utilizam técnicas especiais, como o forno de grafite ou ICP, para a detecção de pequenas concentrações de metais pesados nos extratos, são os que apresentam os maiores custos para trabalhos de rotina. Dos métodos empregados, o que utilizou o extrator $\text{HNO}_3\text{-HCO}_4\text{conc.}$ extraiu quantidades altas de metais, não necessitando na maioria dos casos, determinações em forno de grafite.

Em termos de reprodutibilidade, os métodos que apresentaram os menores coeficiente de variação nas repetições de laboratório, foram os extratores HCl e DTPA. O extrator com $\text{HNO}_3\text{-HCO}_4\text{conc.}$ apresentou menor reprodutibilidade devido à utilização

de pequena quantidade de amostra. A extração com resina CHELEX 100 apresentou a menor reprodutibilidade devido provavelmente às dificuldades de limpeza da resina entre as etapas de eluições e da retirada das partículas de solo que fica aderida à cápsula.

O tempo operacional de um método é um fator importante em análises de rotina. Um tempo maior de extração demanda aparelhagem específica para aquela análise bem como maior custo de mão de obra, além de gastos adicionais de energia. O método de extração por resina e o bioteste requerem maior tempo, além da demora nas determinações dos metais em forno de grafite.

O principal fator na escolha de um método é a sua correlação entre a quantidade de metal extraída e a quantidade absorvida pelas plantas. A tabela 29 mostra os coeficientes de determinação quadráticos maiores que 0,60 obtidos na análise de regressão entre quantidades de metal absorvidas pelas plantas e quantidades extraídas pelos métodos testados para ambas as culturas. Neste trabalho, o método que apresentou os valores mais altos de coeficientes de determinação para Cd e Zn foi o que utilizou o extrator DTPA $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para ambas as culturas. Este extrator também foi o mais eficiente para avaliar o Ni na cultura do trigo. O extrator HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou coeficientes de determinação superiores a 0,60 para o Cd em ambas as culturas e para o Ni para a cultura do trigo. O bioteste apresentou coeficientes maiores que 0,60 para o Pb em ambas as culturas e para o Zn na cultura do trigo. O $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{conc.}$ apresentou coeficientes maiores que 0,60 somente para o Cd em ambas as culturas; o mesmo foi observado com a utilização da resina CHELEX 100.

A inclusão de outros atributos do solo na análise de regressão em geral não contribuiu significativamente para o incremento dos coeficientes de determinação para os métodos analisados, à exceção do Cu; mesmo neste caso foi obtido coeficiente maior que 0,60 somente na cultura do trigo quando foram incluídos pH, M.O., argila e CTC.

TABELA 29. Coeficientes de determinação (R^2) da equação quadrática maiores que 0,60 obtidos nas culturas de trigo e milho para os metais Cd, Zn, Pb e Ni.

Método	Metais							
	Cd		Zn		Pb		Ni	
	Trigo	Milho	Trigo	Milho	Trigo	Milho	Trigo	Milho
HCl	0,73**	0,76**					0,69**	
DTPA	0,74**	0,89**	0,69**	0,60**			0,60**	
Bioteste			0,64**		0,75**	0,83**		
HNO ₃ -HClO ₄	0,67**	0,62**						
Resina	0,67**	0,80**						

** Significativo a 1% de probabilidade

O agrupamento dos solos pelo teor de argila na determinação de metais pesados pode ser uma alternativa para a seleção de métodos de avaliação da biodisponibilidade em solos com características físico-químicas diferentes. Outros estudos com maior número de solos e culturas serão necessários para obter parâmetros adequados à interpretação dos resultados obtidos.

5. CONCLUSÕES

- 1 - A solução extratora DTPA $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi a mais adequada para predizer a disponibilidade dos metais Cd e Zn às culturas de trigo e milho.
- 2 - O bioteste com a cultura de aveia foi o mais adequado para predizer a biodisponibilidade do Pb às culturas de trigo e milho.
- 3 - Nenhum dos métodos foi adequado para predizer a disponibilidade dos metais Cr, Ni e Cu para uma das culturas ou para ambas.
- 4 - O agrupamento dos solos por teor de argila aumentou os coeficientes de determinação entre as quantidades de Zn, Pb e Cd absorvidos pelas plantas e as extraídas por HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, DTPA $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e resina CHELEX 100.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.D. de; ABREU, M.F. de; RAIJ, B.V. et al. Comparação de métodos de análises para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.19, p.463-468, 1995.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: Blackie and Son, 1990. 446p.
- BARTLETT, R. J.; KIMBLE, J. M. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.5, n.4, p.379-382, 1976.
- BAKER, D.E.; AMACHER, M.C. Nickel, copper, zinc and cadmium. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. **Methods of soil analysis**. 2th ed. Madison: ASA and SSSA, 1982. p.323-336.
- BECKETT, P.H.T.; WARR, E.; DAVIS, D. Cu and Zn in soils treated with sewage sludge: Their 'extractability' to reagents compared with their 'availability' to plants. **Plant and Soil**, The Hague, v.70, p.3-14, 1983.
- BIO-RAD. **Chelex 100 and Chelex 20 - Chelating ion exchange resin**. Richmond: [s.n.], 1991. 27p. Manual de Instruções.
- 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.
- DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L. CABRERA, F. et al. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.22, n.15/16, p.1559-1568, 1991.
- DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2th ed. Wisconsin: Soil Science of America, 1989. 1244p.
- EMBRAPA. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: EMBRAPA/SNPS, 1999. 412p.
- FIGURA, P.; McDUFFE, B. Characterization of the calcium form of chelex-100 for trace metal studies. **Analytical Chemistry**, New York, v.49, n.13, p.1950-1963, 1977.

- GAMBRELL, R.P. Trace and toxic metals in wetlands – a review. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.23, p.883- 891, 1994.
- HAQ, A.U.; MILLER, M.H. Prediction of available soil Zn, Cu and Mn using chemical extractants. **Agron. J.**, Madison, v.64, p.779-782, 1972.
- HENDRICKSON, L.L.; COREY, R.B. A chelating resin method for characterizing soluble metal complexes. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.47, p.467-474, 1983.
- JINADASA, K.B.P.N.; MILHAM, P.J.; HAWKINS, C.A. et al. Survey of cadmium levels in vegetables and soils of greater Sydney, Australia. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.26, p.924 - 933, 1997.
- JING, J.; LOGAN, T.J. Chelating resin method for estimation of sludge-cadmium bioavailability. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.22, p.2029-2035, 1991.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 1994. 315p.
- KIEKENS, H.; COTTENIE, A. Principles of investigations on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: LESCHBER, R.; DAVIS, R.D.; L'HERMITE, P. **Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils**. London: Elsevier Applied Science, 1984. p.32-41.
- KORCAK, R.F.; FANNING, D.S. Extractability of cadmium, copper, nickel and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.7, n.4, 1978.
- LANTMANN, A. F.; MEURER, E. J. Avaliação da disponibilidade de zinco no solo através de soluções extratoras. **Agronomia Sulriograndense**, Porto Alegre, v.16, n.2, p.323-330, 1980.
- LANTMANN, A. F.; MEURER, E. J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para o milho. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.6, p.131-135, 1982.
- LEE, D.; ZHENG, H. Chelating resin membrane method for estimation of soil cadmium phytoavailability. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.24, p.685-700, 1993.
- LEE, D.; ZHENG, H. Simultaneous extraction of soil phytoavailable cadmium, copper, and lead by chelating resin membrane. **Plant and Soil**, The Hague, v.164, p.19-23, 1994.
- LEITE, S.L. de C. **Adição de resíduo de curtume ao solo e absorção de cromo por plantas**. Brasília: UnB, 1982. 88f. Dissertação (Mestrado em Ecologia-Biologia Vegetal). Instituto de Ciências Biológicas, Universidade nacional de Brasília, Brasília, 1982.
- LEYDEN, D.E.; UNDERWOOD, A.L. Equilibrium studies with the chelating ion-

- exchange Resin Dowex A-1. **J. Phys. Chem.**, Atlanta, v.65, p.2093-2097, 1964.
- LIANG, J.; SCHOENAU, J.J. Development of resin membranes as a sensitive indicator of heavy metal toxicity in the soil environment. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, Amsterdam, v.59, p.265-275, 1995.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.42, p.421-428, 1978.
- MARTENS, D.C.; LINDSAY, W.L. Testing soils for copper, iron, manganese and zinc. In: WESTERMAN, R.L.; BAIRD, J.V.; CHRISTENSEN, N.W. et al. (Eds). **Soil testing and plant analysis**. Madison: SSSA, 1990. p.229-264.
- McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.
- McBRIDE, M. B. Toxic metal Accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective?. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.24, n.5/8, 1995.
- McBRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, Cambridge, v.48, p.337-346, 1997.
- MACNICOL, R.D.; BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.85, p.107-109, 1985.
- MISSIO, E. **Avaliação da disponibilidade de alguns metais pesados para as plantas**. Porto Alegre, 1996. 120f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- NAIDU, R.; KOOKANA, R.S.; SUMNER, M.E. et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils : A Review. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.26, p.602-617, 1997.
- NELSON, J.L.; BOAW, L.C.; VIETS, G. JR. A method for assessing zinc and "titratable alkalinity" values. **Soil Sci.**, Baltimore, v.88, p.275-283, 1959.
- NORVELL, W.A. Equilibria of metal chelate in soil solution. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. **Micronutrients in agriculture**. Winsconsin: Soil Science Society of America, 1972. p.115-138.
- NORVELL, W.A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.48, p.1285-1291, 1984.
- NORVELL, W.A.; LINDSAY, W.L. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn and Cu with soils. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, Madison, v.33, p.86-91, 1969..
- O'CONNOR, G.A. Use and misuse of DTPA soil test. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.17, p.715-718, 1988.

- PAIS, I.; JONES, J.B., Jr. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. 223p.
- POMBO, L.C.A. **Absorção de metais pesados por plantas e métodos de avaliação da disponibilidade de Cd no solo**. Porto Alegre, 1992. 84f. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992.
- RILEY, J.P.; TAYLOR, D. Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.40, p.479-485, 1968.
- ROCA, J.; POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants in a sewage sludge-amended soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.22, n.19/20, p.2119-2136, 1991.
- RODRIGUES, A.L.H.; ANGHINONI, M.C.M.; TEDESCO, M.J. et al. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos de curtume. In: CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DE COURO, 22., 1993. Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: FEPAM, 1993. 24p.
- SAS Institute. **The SAS system**. Versão 6.11 TS040 para windows. North Caroline : Cary, 1996. CD-ROM.
- SBCS/NRS. 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., Santa Maria: 1997. 223p.
- SINGH, R.S.; SINGH, R.P.; RAI, R.K. Relationship between soil test methods and uptake of copper and zinc by grasses on polluted soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.25, n.9/10, p.1313-1320, 1994.
- SKOGLEY, E.O.; GEORGITIS, S.J.; YANG, J.E. et al. The phytoavailability soil test-PST. **Commun. in Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.21, n.13-16, p.1229-1243, 1990.
- SORENSEN, R. C.; OELSLIGLE, D. D.; KNUDSEN, D. Extraction of Zn, Fe, and Mn from soils with 0,1 N hydrochloric acid as affected by soil properties, solution: soil ratio, and length of extraction period. **Soil Sci.**, Lincoln, v.111, n.6, p.352-359, 1971.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.
- STAHL, R. S.; JAMES, B. R. Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.55, p.1291-1294, 1991.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. et al. **Análises de solos, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia/UFRGS. 174p. (Boletim Técnico, 5).

- TUCKER, T.C.; KURTZ, L.T. A comparison of several chemical methods with the bioassay procedure for extracting zinc from soils. **Soil Science Society Proceedings**, Madison, v.19, p.477-481, 1955.
- WALLACE, G.A.; WALLACE, A. Lead and other potentially toxic heavy metals in soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.25, n.1/2, p.137-141, 1994.
- VAN RAIJ, B. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Commun. in Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.25, n.7/8, p.799-816, 1994.
- VANRAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. et al. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.
- VIETS, F. G.; LINDSAY, W.L. Testing soils for zinc, copper, manganese, and iron. In: WALSH, R.L.; BEATON, J.D. (Eds). **Soil testing and plant analysis**. Madison: SSSA. 1973. p.153-172.
- VOGEL, A.I.; **Análise química quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. 712p.

7. APÊNDICES

APÊNDICE 1. Algumas características físico-químicas dos solos utilizados no experimento*.

Símbolo	Classificação brasileira atual**	Unidade de mapeamento	pH H ₂ O (1:1)	C.T.C. cmol _c L ⁻¹	Fe amorfo g kg ⁻¹	M.O.	Argila
PVAd ₁	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico arênico	Itapôa	5,1	1,08	< 0,01	5,0	50
PVd ₁	Argissolo Vermelho Distrófico arênico	B. Retiro	4,8	1,68	0,04	10,0	120
SGe	Planossolo Hidromórfico Eutrófico arênico	Vacacaí	4,3	4,38	0,65	43,0	170
PVd ₂	Argissolo Vermelho Distrófico típico	S. Jerônimo	4,8	3,21	0,21	30,0	270
PVAd ₂	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	Camaquã	4,7	2,59	0,07	28,0	280
LVdf ₁	Latossolo Vermelho Distrófico nitossólico	Estação	5,1	3,67	0,43	33,0	360
CHa ₁	Cambissolo Húmico Alumínico típico	Farroupilha	4,7	3,70	1,00	50,9	320
LVd	Latossolo Distrófico típico	P. Fundo	4,8	3,89	0,26	39,0	300
CHa ₂	Cambissolo Húmico Alumínico típico	B. Jesus	4,2	5,46	1,39	75,0	480
LVdf ₂	Latossolo Vermelho Distrófico típico	Durox	4,5	6,74	0,64	40,0	520

* Mísio (1996)

** Conforme EMBRAPA/CNPS (1999); para a correlação com a classificação brasileira de solos antiga ver Apêndice 6.

APÊNDICE 2. Quantidades adicionadas de metais pesados (mg L^{-1}).

Tratamento	Elemento	Grupo de solo		
		I	II	III
T ₁	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
T ₂	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
T ₃	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 - Solos com teor de argila < que 200 g kg^{-1} (PVA_{d1}, PVd₁ e Sge);

GRUPO II - Solos com teor de argila entre 200 a 400 g kg^{-1} (PVd₂, PVA_{d2}, LVdf₁, CHa₁ e LVd);

GRUPO III - Solos com teor de argila > que 400 g kg^{-1} (CHa₂ e LVdf₂).

APÊNDICE 3. Teores de metais em tecido vegetal do programa de controle de qualidade do IPE (Holanda).

Elemento	Valor	Amostra		Padrão Tecido
		C.Q. 1	C.Q. 2	
Cu (mg kg ⁻¹)	Teórico*	3,37 ± 0,46	10,6 ± 0,6	
	Determinado**	3,38 ± 0,7	10,1 ± 1,0	8,49 ± 0,2
Zn (mg kg ⁻¹)	Teórico	22,7 ± 1,50	105 ± 5,0	
	Determinado	21,7 ± 2,0	105 ± 3,5	66 ± 1,9
Cr (µg kg ⁻¹)	Teórico	526 ± 102	460 ± 119	
	Determinado	402 ± 125	320 ± 150	1610 ± 66
Ni (µg kg ⁻¹)	Teórico	391 ± 92	713 ± 127	
	Determinado	458 ± 75	660 ± 69	1182 ± 61
Pb (µg kg ⁻¹)	Teórico	811 ± 138	1643 ± 245	
	Determinado	641 ± 100	1478 ± 365	514 ± 22
Cd (µg kg ⁻¹)	Teórico	326 ± 18	1220 ± 95	
	Determinado	225 ± 95	1080 ± 120	< 5

C.Q. 1 = Gladiolus (folha)

C.Q. 2 = Freesia (planta)

Padrão tecido = planta de milho

* Mediana obtida por vários laboratórios e métodos de participantes do IPE.

** Determinado com a técnica adotada neste trabalho.

APÊNDICE 4. Teores de metais em amostras de tecido de plantas do controle de qualidade 93.6 (sem repetição).

Identificação	Cu		Zn		Cd		Cr		Pb		Ni	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
..... mg kg ⁻¹												
C.Q.1	8,74	9,06	60,0	59,8	99	55	290	152	142	164	780	629
C.Q.2	7,40	8,15	140	141	1373	1390	1801	1957	1764	1473	755	848
C.Q.3	4,78	4,98	55,7	56,3	130	90*	515	608	852	541	788	659
C.Q.4	4,81	4,58	55,5	55,9	132	91	712	597	849	440**	801	602
C.Q.5	5,18	5,43	18,3	18,2	64	42	904	838	1530	1037	1247	998
C.Q.6	6,60	7,25	24,0	24,5	49	37	1058	1253	1270	879*	1428	1401

1 = valor tabelado

2 = valor determinado

* = fora das especificações

** = muito fora das especificações

APÊNDICE 5. Condições de operação do forno de grafite* para determinação dos metais pesados.

Elemento	Step	Ramp time s	T °C	Hold time s	Alíquota utilizada µL	Correção de fundo	Modificador de matriz	Curva de calibração µg L ⁻¹	λ nm	Fenda nm
Cd	1	10	120	30						
	2	1	850	30						
	3	1	20	15	20	sim	(NH ₄) ₂ HPO ₄ 4% 5 µL	0 - 10	228,8	0,7
	4	0	2100	5						
	5	1	2600	5						
Pb	1	10	120	30						
	2	1	850	30						
	3	1	20	15	20	sim	(NH ₄) ₂ HPO ₄ 4% 5 µL	0 - 50	283,3	0,7
	4	0	2300	5						
	5	1	2600	5						
Cr	1	10	120	30						
	2	1	900	30						
	3	1	20	15	20	sim	Mg(NO ₃) ₂ 1% 5 µL	0 - 50	357,8	0,7
	4	0	2500	5						
	5	1	2600	5						
Ni	1	10	120	30						
	2	1	1000	30						
	3	1	20	15	20	sim	não	0 - 100	302,0	0,2
	4	0	2500	5						
	5	1	2600	5						

* Analyst 100, PERKIN ELMER

APÊNDICE 6. Correlação entre a classificação brasileira de solos atual (EMBRAPA 99) e a classificação anterior para os solos utilizados no experimento.

Solo	Unidade de mapeamento	Classificação brasileira atual*	Simbologia	Classificação brasileira anterior	Simbologia
1	Itapoã	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico arênico	PVAd ₁	Podzólico Vermelho Amarelo	PV ₁
2	Bom Retiro	Argissolo Vermelho Distrófico arênico	PVd ₁	Podzólico Vermelho Amarelo	PV ₂
3	Vacacaí	Planossolo Hidromórfico Eutrófico arênico	SGe	Planossolo	PL
4	São Jerônimo	Argissolo Vermelho Distrófico típico	PVd ₂	Podzólico Vermelho Escuro distrófico	PEd
5	Camaquã	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	PVAd ₂	Podzólico Vermelho Amarelo	PV ₃
6	Estação	Latossolo Vermelho Distrófico nitossólico	LVdf ₁	Terra Roxa Estruturada	Rd
7	Farroupilha	Cambissolo Húmico Aluminico típico	CHa ₁	Cambissolo Húmico	C ₁
8	Passo Fundo	Latossolo Distrófico típico	LVd	Latossolo Vermelho Escuro distrófico	LEd
9	Bom Jesus	Cambissolo Húmico Aluminico típico	CHa ₂	Cambissolo Húmico	C ₂
10	Durox	Latossolo Vermelho Distrófico típico	LVdf ₂	Latossolo Vermelho escuro Húmico distrófico	LEHd

* EMBRAPA/CNPS (1999).

8. VITA

Daniel Scolmeister, filho de Olindo Scolmeister e Ester Jacó Scolmeister, nasceu em Porto Alegre no dia 24 de Dezembro de 1970.

Estudou na Escola Estadual de 1^o grau Brigadeiro Francisco de Lima e Silva terminando o curso de 2^o na Escola Estadual Dom João Becker. Em 1990 iniciou o curso de graduação em Química Industrial na Universidade Federal do Rio Grande do Sul graduando-se em Janeiro de 1996. Em março de 1996, iniciou o curso de mestrado em ciência do solo sendo o término em setembro de 1999.