

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

**CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL: TEORES EM FERTILIZANTES
FOSFATADOS E FRACIONAMENTO E SORÇÃO EM SOLOS DO
RIO GRANDE DO SUL**

Veridiana Cardozo Gonçalves
(Tese de Doutorado)

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

**CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL: TEORES EM FERTILIZANTES
FOSFATADOS E FRACIONAMENTO E SORÇÃO EM SOLOS DO
RIO GRANDE DO SUL**

VERIDIANA CARDOZO GONÇALVES

Engenheiro Agrônomo (UFPEL)
Mestre em Ciência do Solo (UFRGS)

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

Porto Alegre (RS) Brasil
Agosto de 2009

VERIDIANA CARDOZO GONÇALVES
Engenheira Agrônoma - UFPel
Mestre em Ciência do Solo - UFRGS

TESE

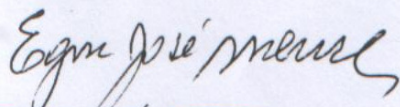
Submetida como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de

DOUTORA EM CIÊNCIA DO SOLO

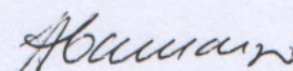
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: 02.08.2008
Pela Banca Examinadora

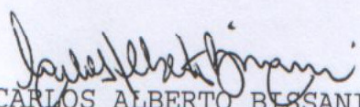
Homologado em: 30.08.2008
Por



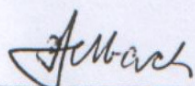
EGTON JOSÉ MEURER
Orientador - PPG Ciência do Solo



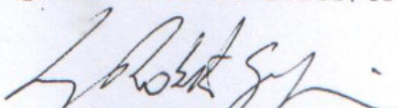
FLÁVIO A. DE O. CAMARGO
Coordenador do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo



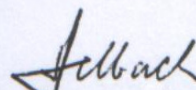
CARLOS ALBERTO BISSANI
Departamento de Solos/UFRGS



PEDRO ALBERTO SELBACH
Departamento de Solos/UFRGS



LUIZ ROBERTO GUIMARÃES GUILHERME
UFLA



PEDRO ALBERTO SELBACH
Diretor da Faculdade
de Agronomia

A Deus por todas as bênçãos concedidas. A meus pais Alexandre e Carmen Lúcia pelo apoio, confiança, dedicação e valores transmitidos em todos os momentos de minha vida e a meus irmãos Ândrio e Giselle pela amizade, companheirismo e torcida.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Egon José Meurer, pela orientação, amizade e apoio concedidos durante a realização deste trabalho.

Aos professores da Pós-Graduação em Ciência do Solo, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos bolsistas de iniciação científica Fernanda Tatsch, Rogério Schmidt e Sheila Adréia Carvalho; pela amizade sincera, dedicação e seriedade prestada na realização deste trabalho. “Vocês foram essenciais nesta empreitada”.

Aos colegas do PPG – Ciência do Solo, pelo agradável convívio durante o curso.

Aos funcionários do Departamento de Solos Jader, Paulo, e especialmente ao Adão e José (Zé), pela ajuda em todos os momentos que estive nesta PG.

Ao Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras; pela oportunidade de realização de parte do meu trabalho.

Ao Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela amizade, confiança, cordialidade e orientação durante o período que estive na UFLA.

Aos amigos, Carlinhos, Daniela, Eliane, Evanise, Fábio, Geila, Igor, João Gualberto, Karina, Letúzia e Roberto; pelo apoio e auxílio no trabalho realizado em Lavras.

A todos que sempre torceram e acreditaram em mim, mesmo distante.

Ao CNPq e CAPES; pela concessão da bolsa de estudo.

Muito obrigada!

CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL: TEORES EM FERTILIZANTES FOSFATADOS E FRACIONAMENTO E SORÇÃO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL¹

Autor: Veridiana Cardozo Gonçalves

Orientador: Prof. Egon José Meurer

RESUMO

Na atualidade pesquisam-se métodos que possam avaliar apropriadamente o risco potencial ao ambiente e ao homem de elementos-traço contidos em fertilizantes que são adicionados ao solo. Cádmio, níquel e chumbo são tóxicos aos vegetais, aos animais e ao homem. Seus teores naturais no solo não oferecem risco, porém são aumentados no ambiente devido a adições antropogênicas de agrotóxicos, de lodos de estações de tratamentos, de fertilizantes, entre outros. Os objetivos deste trabalho foram: a) avaliar os teores de Cd, Ni e Pb em fertilizantes fosfatados e em áreas aonde houve aplicação de altas doses deste insumo; b) avaliar, mediante extrações seqüenciais em quais frações do solo o Cd, o Ni e o Pb estão associadas e c) avaliar a capacidade de adsorção do cádmio, chumbo e níquel em dez amostras de solos. Os teores de Cd e Pb das amostras de fertilizantes fosfatados avaliadas com extração pelo método USEPA 3051A e por ácido cítrico 20 g L⁻¹ foram inferiores aos limites considerados como seguros pela legislação brasileira, assim como os encontrados em áreas que receberam altas taxas de aplicação de fertilizantes. Os atributos químicos e mineralógicos das amostras de solos afetaram a distribuição dos elementos-traço nas frações extraídas seqüencialmente. Os solos apresentaram capacidades diferenciadas em adsorver Cd, Ni e Pb e houve competição entre eles pelos sítios de adsorção do complexo sortivo do solo, sendo o cádmio o metal mais afetado.

¹ Tese de Doutorado em Ciência do Solo, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. (133p.), Agosto, 2009.

CADMIUM, LEAD AND NICKEL: LEVELS IN PHOSPHATE FERTILIZERS AND FRACTIONATION AND SORPTION IN SOILS OF RIO GRANDE DO SUL²

Author: Veridiana Cardozo Gonçalves

Adviser: Egon José Meurer

ABSTRACT

Current studies are searching for methods that can properly evaluate the potential risk to the environment and humans from trace-elements contained in fertilizers that are added to soil. Cadmium, nickel, and lead are toxic to plants, animals, and humans. Their natural levels in soils do not offer risk, but are increased in the environment due to anthropogenic additions of pesticides, of mud from treatment plants, sewage sludge, and fertilizer, among others. The objectives of this study were: a) to evaluate Cd, Ni and Pb concentrations in phosphate fertilizers and in soils where there were applied in high doses, b) to evaluate by sequential extractions in which fractions of soil Cd, Ni and the Pb were associated c) to evaluate the capacity for adsorption of cadmium, lead and nickel in ten soil samples. The levels of Cd and Pb samples of phosphate fertilizers evaluated with USEPA 3051A method and citric acid 20 g L⁻¹ were below the limits deemed safe by the Brazilian legislation, as well as those found in areas that received heavy fertilization. The mineralogical and chemical attributes of soil samples affected the distribution of trace elements in the fractions extracted sequentially. The soils had different capacities to adsorb Cd, Ni and Pb and there was a competition between them for the sites of adsorption of the soil sortive complex and cadmium was the metal most affected.

² Doctorate Thesis in Soil Science, Agronomy Faculty, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil. (133p.) - August, 2009.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Os elementos-traço cádmio, chumbo e níquel.....	4
2.1.1 Cádmio.....	4
2.1.2 Chumbo.....	4
2.1.3 Níquel.....	5
2.2 O risco dos elementos-traço.....	6
2.2.1. Elementos-traço em animais, microrganismos, plantas e humanos.....	7
2.2.1.1 Efeitos da contaminação do solo sobre microrganismos e processos biológicos do sistema	7
2.2.1.2. Efeitos dos elementos-traço sobre as plantas.....	10
2.2.1.3 Efeitos dos elementos-traço sobre animais e humanos.....	11
2.2.1.3.1 Efeitos do Cádmio.....	11
2.2.1.3.2 Efeitos do Chumbo.....	12
2.2.1.3.3 Efeitos do Níquel.....	13
2.3 Origem dos elementos-traço em solos.....	14
2.4 Legislação mundial para uso de fertilizantes minerais.....	17
2.4.1. Procedimentos analíticos para avaliação de elementos-traço em fertilizantes, corretivos e produtos agrícolas.....	18
2.4.1.1 Extração de teores totais de elementos-traço.....	18
2.4.1.2 Extração de teores biodisponíveis de elementos-traço	21
2.5 Processos que controlam a biodisponibilidade de elementos-traço no solo.....	22
3. CAPÍTULO II - TEORES DE CÁDMIO, NÍQUEL E CHUMBO EM FERTILIZANTES FOSFATADOS	30
3.1 INTRODUÇÃO	31
3.1.1 Hipóteses.....	33
3.1.2 Objetivos.....	33

3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	34
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.4. CONCLUSÕES	40
4. CAPÍTULO III - TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS ADUBADOS COM ALTAS DOSES DE FERTILIZANTE E CULTIVADOS COM BATATA: UM ENSAIO EXPLORATÓRIO	41
4.1 INTRODUÇÃO	42
4.1.1 Hipóteses.....	43
4.1.2 Objetivos.....	43
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.2.1 Coleta do solo	44
4.2.2. Preparo e extração de ETs das amostras	46
4.3.3. Análise estatística.....	47
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.4 CONCLUSÕES	53
5. CAPÍTULOS IV - EXTRAÇÃO SEQÜENCIAL DE ELEMENTOS- TRAÇO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL	54
5.1 INTRODUÇÃO	55
5.1.1 Hipótese.....	56
5.1.2 Objetivo.....	56
5.2 MATERIAL E MÉTODOS	57
5.2.1 Obtenção da fração solúvel em água–F1.....	57
5.2.2 Obtenção da fração trocável–F2.....	57
5.2.3 Obtenção da fração orgânica–F3.....	58
5.2.4 Obtenção da fração orgânica–F4.....	58
5.2.5 Obtenção da fração ligada aos óxidos de Mn–F5.....	58
5.2.6 Obtenção da fração ligada aos óxidos de Fe mal- cristalizados–F6.....	59
5.2.7 Obtenção da fração ligada aos óxidos de Fe cristalizados – F7.....	59
5.2.8 Obtenção da fração residual–F8.....	60
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.3.1 Teores de Cd nas frações do solo	62
5.3.2 Teores de Ni nas frações do solo	67
5.3.3 Teores de Pb nas frações do solo	71
5.4 CONCLUSÕES	76

6. CAPÍTULOS V - ADSORÇÃO COMPETITIVA DE CÁDMIO, NÍQUEL E CHUMBO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL	77
6.1 INTRODUÇÃO	78
6.1.1 Hipóteses.....	79
6.1.2. Objetivos.....	79
6.2 MATERIAL E MÉTODOS	80
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
6.3.1 Adsorção não competitiva e competitiva de Cd com Ni e Pb.....	83
6.3.2 Adsorção não competitiva e competitiva de Ni com Cd e Pb.....	92
6.3.3 Adsorção não competitiva e competitiva de Pb com Cd e Ni.....	101
6.3.4 Correlação entre a capacidade máxima de adsorção dos ETs com atributos dos solos.....	110
6.4 CONCLUSÕES	114
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
Teores de cádmio, chumbo e níquel em rochas e na solução do solo	15
Adições globais de elementos-traço ao solo.....	16
Concentração de elementos-traço em alguns insumos.....	17
Teores de ETs tóxicos em fertilizantes brasileiros.....	18
Teores máximos de elementos-traço tóxicos permitidos em fertilizantes fosfatados.....	19
Limites máximos de elementos-traço tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes.....	20
Máximos de elementos-traço admitidos para os fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os que têm até 5% de P ₂ O ₅ e para os demais não especificados, em corretivos de acidez, alcalinidade, sodicidade, silicatos e carbonatos de cálcio e magnésio e escória silicatada e fertilizantes orgânicos.....	21
Fertilizantes inorgânicos avaliados.....	35
Teor total de Cd, Ni e Pb extraídos por USEPA3051A e por ácido cítrico de amostras de fertilizantes fosfatados	37
Valores certificados na amostra padrão NIST (SRM 695), teores encontrados e % de recuperação dos ETs.....	38
Comparação entre o teor de Cd e Pb extraídos pelo método USEPA 3051A das amostras dos fertilizante e os valores estipulados na instrução normativa 27 (IN 27)	39
Atributos químicos e físicos das áreas experimentais.....	48
Teor de Cd, Ni e Pb no solos dos Municípios de Lavras, Ipuína, Gonçalves e Senador Amaral–MG.....	50
Atributos químicos e mineralógicos das amostras de solo submetidos a extração seqüencial	61
Teor de Cd nas frações do solo dos solos em sistema competitivo e não competitivo.....	64
Teor de Ni nas frações do solo dos solos em sistema competitivo e não competitivo.....	68

Teor de Pb nas frações do solo dos solos em sistema competitivo e não competitivo.....	72
Atributos químicos e mineralógicos das amostras de solo usadas na adsorção de Cd, Ni e Pb.....	82
Percentual de Cd adsorvido no sistema não competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos.....	87
Percentual de Cd adsorvido no sistema competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos.....	88
Percentual de Ni adsorvido no sistema não competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos.....	96
Percentual de Ni adsorvido no sistema competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos.....	97
Percentual de Pb adsorvido no sistema não competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos.....	105
Percentual de Pb adsorvido no sistema competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos.....	106
Coeficiente de correlação entre os atributos dos solos e a capacidade máxima de adsorção de ETs predita por equações lineares no sistema não competitivo.....	111
Coeficiente de correlação entre os atributos dos solos e a capacidade máxima de adsorção de ETs predita por equações lineares no sistema competitivo.....	111

RELAÇÃO DAS FIGURAS

	Página
Croqui área I (Município de Lavras-MG). As parcelas destacadas foram amostradas.....	44
Croqui das áreas II e III (Município de Ipuina-MG). As parcelas destacadas foram amostradas.....	45
Croqui área IV (Município de Gonçalves-MG). As parcelas destacadas foram amostradas.....	45
Croqui área V (Município de Senador Amaral-MG). As parcelas destacadas foram amostradas.....	46
Percentual de Cd nas frações seqüenciais extraídas dos solos.....	65
Percentual de Cd nas frações seqüenciais extraídas dos solos.....	66
Percentual de Ni nas frações seqüenciais extraídas dos solos.....	69
Percentual de Ni nas frações seqüenciais extraídas dos solos.....	70
Percentual de Pb nas frações seqüenciais extraídas dos solos.....	73
Percentual de Pb nas frações seqüenciais extraídas dos solos.....	74
Relação entre a concentração de Cd na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos sem e com competição com Ni e Pb.....	84
Relação entre a concentração de Cd na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos sem e com competição com Ni e Pb.....	85
Adsorção do Cd em solos em sistema sem competição com Ni e Pb descritas pela equação linearizada de Langmuir	89
Adsorção do Cd em solos em sistema com competição com Ni e Pb descritas pela equação linearizada de Langmuir	90
Capacidade máxima de adsorção de Cd pelos solos nos sistemas sem competição (a) e com competição com Ni e Pb (b).....	91
Relação entre a concentração de Ni na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos no sistema não competição e competitivo com Cd e Pb.....	94

Relação entre a concentração de Ni na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos no sistema não competição e competitivo com Cd e Pb.....	95
Adsorção do Ni em solos em sistema sem competição com Ni e Pb descritas pela equação linearizada de Langmuir	98
Adsorção do Ni em solos em sistema com competição com Ni e Pb descritas pela equação linearizada de Langmuir	99
Capacidade máxima de adsorção de Ni pelos solos nos sistemas sem competição (a) e com competição com Cd e Pb (b).....	100
Relação entre a concentração de Pb na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos no sistema não competição e competitivo com Cd e Ni.....	103
Relação entre a concentração de Pb na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos no sistema não competição e competitivo com Cd e Ni.....	104
Adsorção do Pb em solos em sistema com competição com Cd e Ni descritas pela equação de Langmuir.....	107
Adsorção do Pb em solos em sistema com competição com Cd e Ni descritas pela equação de Langmuir.....	108
Capacidade máxima de adsorção de Pb pelos solos nos sistemas sem competição (a) e com competição com Cd e Ni (b).....	109

1. INTRODUÇÃO GERAL

A necessidade de se produzir alimentos em quantidades cada vez maiores torna o uso de fertilizantes indispensável. Juntamente com os nutrientes, os fertilizantes podem apresentar em sua composição elementos-traço, como cádmio, chumbo e níquel. Tais elementos podem ser prejudiciais ao ambiente e à saúde humana, pois se acumulam em diversos órgãos e aumentam suas concentrações à medida que avançam na cadeia trófica.

O uso sucessivo de fertilizantes minerais na agricultura pode aumentar as quantidades de elementos-traço em solos e plantas, acarretando possíveis impactos ao ambiente pela contaminação de águas superficiais e subsuperficiais, facilitando assim a entrada destes elementos na cadeia alimentar. Desta forma, atualmente existe uma grande preocupação com relação aos possíveis efeitos que os elementos-traço podem exercer sobre o ambiente, a saúde e a segurança alimentar. Assim, é importante e necessário estudar a dinâmica dos elementos-traço no ambiente quanto à sua biodisponibilidade e acúmulo no sistema solo, levando-se em consideração os impactos ambientais resultantes das interações entre os poluentes com os componentes vivos e minerais do solo. Devido à complexidade do problema, o estudo da biodisponibilidade de elementos-traço no ambiente deve ser feito com uma abordagem interdisciplinar, envolvendo aspectos químicos, físicos e biológicos de solos e de nutrição vegetal, indispensáveis para o diagnóstico do problema.

O tema deste trabalho foca os teores de cádmio, níquel e chumbo em fertilizantes fosfatados e suas disponibilidades (fracionamento e sorção) em solos. Uma revisão de literatura sobre a dinâmica destes elementos-traço (ETs) no ambiente e a preocupação em evitar a entrada dos mesmos na cadeia alimentar surgiu a motivação para esta pesquisa.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Agronomicamente, o solo é conceituado como um meio natural de suporte para as plantas que são usadas pelo homem como alimento e fontes de fibras. Um solo de alta qualidade é aquele apto a garantir altas produções agrícolas, sustentabilidade do sistema e maximização dos lucros. Entretanto, do ponto de vista ambiental, o solo não é somente uma fonte de nutriente para as plantas, mas também um “filtro” para a imobilização de contaminantes (Bolan et al., 1999). Sua capacidade depurativa reflete qual padrão de qualidade será necessário e envolve a funcionalidade do solo no seu máximo potencial com relação à manutenção da biodiversidade, da qualidade da água e do ar, da ciclagem dos nutrientes e da produção de biomassa. A definição mais apropriada para descrever o solo seria: o solo é um sistema complexo, que consiste da fase sólida, composta por minerais e materiais orgânicos, e da fase fluida, o ar e a solução do solo, os quais interagem entre si e com as espécies químicas naturalmente presentes ou introduzidas antropogenicamente no sistema (Soares, 2004).

Devido à poluição ocasionar decréscimos na funcionalidade do solo, é imprescindível que os solos sejam tratados cuidadosamente, de modo a aumentar a sustentabilidade para futuras gerações. Alloway (1995) menciona que o solo não é apenas um componente, mas sim a base dos ecossistemas, cujas funções mais importantes para a sociedade e para o ambiente são: controlar ciclos biogeoquímicos dos elementos e da energia em diferentes compartimentos do ambiente; suportar plantas, animais e o homem; atuar como o recurso base para a produção de alimentos, fibras e biomassa de qualquer natureza; atuar como portador de aquíferos subterrâneos e de depósito de minerais e atuar como depósito genético, na medida em que mantém a biodiversidade. Além disso, como a sociedade usa o solo para a

disposição de resíduos que apresentam em sua composição elementos-traço, os minerais e os microrganismos do solo precisam atuar como agentes filtrantes, tamponando, degradando e imobilizando os contaminantes adicionados ao sistema.

2.1 Os elementos-traço cádmio, chumbo e níquel

2.1.1 Cádmio

O cádmio (do latim, *cadmia*, e do grego *kadmeia*, que significa "calamina", antigo nome do carbonato de zinco) foi descoberto na Alemanha em 1817 por Friedrich Strohmeyer, observando que algumas amostras de calamina com impurezas mudavam de cor quando aquecidas, o que não ocorria com a calamina pura. O "novo elemento", cádmio, foi encontrado como impureza neste composto de zinco (Sarkar, 2002).

O cádmio (Cd) pertence ao grupo 12 (2B) da Tabela Periódica, juntamente com o zinco (Zn) e o mercúrio (Hg). Tem número atômico 48 (48 prótons e 48 elétrons), massa atômica 112,40 u.m.a. e sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$. É classificado como metal pesado, por estar no grupo de elementos com densidade maior que 5 g cm^{-3} . Os metais pesados também são conhecidos como elementos-traços (ETs), por serem naturalmente encontrados no ambiente em concentrações de poucas partes por milhão (Mattiazzo-Prezotto, 1994). A concentração média de Cd na crosta terrestre é de aproximadamente $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$ (Bowen, 1979; Heinrichs et al., 1980; Mattiazzo-Prezotto, 1994). Dentre os ETs, o Cd é considerado um dos principais contaminantes do ambiente e um dos mais tóxicos (Chen e Kao, 1995).

2.1.2 Chumbo

O chumbo é um ET não essencial que vem sendo usado pelos humanos por, pelo menos, 7.000 anos, pois é um elemento muito difundido na natureza e de fácil extração. Também é fácil de ser modelado por ser altamente maleável, de baixo ponto de fusão. A peça mais antiga de chumbo descoberta por arqueólogos é de 3.800 a.C. Há indícios que os Chineses já

produziam este metal há 3.000 anos a.C. Encanamentos de chumbo com as marcas de imperadores romanos, de 300 a.C, ainda existem. A partir de 700 d.C.; os alemães iniciaram a exploração deste metal, juntamente com a da prata, nas minas existentes nas montanhas de Hartz, no vale do vale do Rio Reno e na Boêmia a partir do século XIII. Na Grã-Bretanha, a partir do século XVII, principalmente nas regiões de Derbyshire e Gales as indústrias de fundições deste metal prosperaram (Sarkar, 2002).

O chumbo (do latim *plumbum*) é um elemento químico de número atômico 82 (82 prótons e 82 elétrons), com massa atômica igual a 207,2 u.m.a., pertencente ao grupo 14 da classificação periódica dos elementos químicos. O chumbo raramente é encontrado no seu estado elementar. O mineral de chumbo mais comum é o sulfeto denominado de galena (com 86,6% deste metal). Outros minerais de importância comercial são o carbonato (cerusita) e o sulfato (anglesita), que são mais raros. Geralmente é encontrado com minerais de zinco, prata e, em maior abundância, de cobre. Também é encontrado chumbo em vários minerais de urânio e de tório, já que vem diretamente da desintegração radioativa destes radioisótopos. Os minerais comerciais podem conter pouco chumbo (3%), porém o mais comum é em torno de 10%. Os minerais são concentrados até alcançarem um conteúdo de 40% ou mais de chumbo antes de serem fundidos (Quitério, et al. 2001).

2.1.3 Níquel

O uso do níquel se dá desde o século IV a.C, aproximadamente, geralmente junto com o cobre, já que aparece com frequência nos minerais deste metal. Bronzes originários da Síria têm conteúdos de níquel superiores a 2%. Escritos antigos encontrados na China sugerem que o “cobre branco” era utilizado no Oriente desde 1.400-1.700 a.C. Os minerais que contêm níquel, como a niquelina, têm sido empregados para colorir vidro. Em 1.751, Axel Frederik Cronstedt; tentando extrair o cobre da niquelina, obteve um metal branco que chamou de níquel, já que os mineiros de Hartz atribuem ao “viejo Nick” (o diabo) o motivo pelo qual alguns minerais de cobre não poderiam ser trabalhados. O metal responsável por isso foi descoberto por Cronstedt na niquelina (Sarkar, 2002).

O níquel é um elemento químico de número atômico 28 (28 prótons e 28 elétrons) e de massa atômica 58,7 u.m.a. É um elemento de transição situado no grupo 10 (8 B) da Classificação Periódica dos Elementos. É um elemento de coloração branco-prateada, condutor de eletricidade e calor e maleável. Porém não pode ser laminado, polido ou forjado facilmente, apresentando certo caráter ferromagnético. É encontrado em diversos minerais e em meteoritos (formando liga metálica com o ferro). Seu estado de oxidação mais comum é Ni^{+2} (Andrade e Botelho, 1974).

O níquel aparece na forma de metal nos meteoros junto com o ferro (formando as ligas kamacita e taenita), e acredita-se que exista no núcleo da Terra junto com o mesmo metal. É encontrado combinado em diversos minerais como garnierita, millerita, pentlandita e pirrotita. As minas da Nova Caledônia, Austrália e Canadá produzem atualmente 70% do níquel consumido. Outros produtores são Cuba, Porto Rico, Rússia, China e Brasil. No Brasil, as minas estão concentradas nos Estados do Pará e Goiás, e são exploradas pelas empresas Anglo American Brasil LTDA, Companhia Vale do Rio Doce e Grupo Votorantim, mas a segunda maior reserva de níquel do mundo fica em Minas Gerais; na cidade de Ipanema (Abreu, 1962; Marques, 1993).

2.2 Os riscos dos elementos-traço

Os elementos-traço (ETs), de modo geral, apresentam bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. A bioacumulação é o processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo (Norlan et al., 2003), enquanto a biomagnificação é o aumento da concentração de uma substância nos organismos vivos à medida que aumenta o nível trófico (Vieira, 2007).

Cádmio, chumbo e níquel são ETs potencialmente tóxicos a diferentes espécies da biota e humanos (Alloway e Ayers, 1996), acarretando sérios danos ao funcionamento e biodiversidade do ecossistema e à saúde pública (Accioly e Siqueira, 2000). Sabe-se que elementos-traço podem causar alguns efeitos adversos à saúde animal e de humanos (Roels et al., 1999).

2.2.1. Elementos-traço em animais, microrganismos, plantas e humanos

2.2.1.1 Efeitos da contaminação do solo sobre microrganismos e processos biológicos do sistema

A biota do solo desempenha várias funções no ecossistema, tais como: armazenamento de água, decomposição de resíduos orgânicos, reciclagem de nutrientes, seqüestro e desintoxicação de substâncias tóxicas entre outras (Costanza et al., 1997). Recentemente, a contaminação dos solos por elementos-traço é um grave problema ambiental, devido à persistência destes elementos no ambiente e às suas altas toxicidades (Reddy e Prasad, 1990).

A contaminação do solo por elementos-traço pode alterar a biodiversidade microbiana e inibir a comunidade e os processos biológicos, sendo que o efeito desses dependerá das características do solo, concentrações e formas químicas dos elementos e do número de contaminantes e suas características. Processos biológicos importantes para a funcionalidade dos ecossistemas, como mineralização de materiais orgânicos, amonificação, fixação biológica de N_2 , nitrificação, dentre outros, podem ser afetados diretamente pela contaminação por ETs, como Cd, Ni e Pb ou, indiretamente, pelos efeitos adversos desses elementos sobre a vegetação, causando decréscimo na quantidade de substratos liberados na região rizosférica (Brookes, 1995). A diversidade e atividade microbianas do solo podem ser indicativos de sua qualidade, por exercer, influência nas interações tróficas e na ciclagem de C e nutrientes que são mediados por processos microbianos (Siqueira et al., 1994).

A população microbiana do solo pode atuar na remediação de áreas contaminadas por meio de processos de imobilização, mobilização e transformação de metais por reações de precipitação extracelular, acúmulo intracelular, reações de oxi-redução, ligação extracelular e complexação (Brierley, 1991). Além disso, as características microbiológicas do solo podem ser úteis ao monitoramento da poluição, uma vez que estas são sensíveis aos efeitos tóxicos de ETs em concentrações próximas ou abaixo dos limites estabelecidos para a população microbiana e seus processos (Brookes, 1995).

Entre os elementos-traço, o Cd, Ni e Pb, além de serem potencialmente tóxicos, são pouco estudados em relação a seus efeitos na microbiota do solo. Os efeitos prejudiciais destes elementos no solo podem ser verificados na biomassa microbiana (Brookes e MacGrath, 1984), na composição de fosfolipídeos dos ácidos graxos (Bääth et al., 1998), na respiração e atividades enzimáticas, dentre outras (Valsecchi et al., 1995; Dias-Júnior et al., 1998; Chew et al., 2001).

A combinação das medidas da biomassa microbiana e de respiração do solo fornecem a quantidade de CO₂ evoluída por unidade de biomassa, denominada quociente metabólico ou respiratório (qCO₂). O qCO₂ indica a eficiência da biomassa microbiana em utilizar o carbono disponível para biossíntese, sendo sensível indicador para estimar a atividade biológica e a qualidade do substrato (Saviozzi et al., 2002). O uso do qCO₂ como uma medida de indicador de mudanças na qualidade do solo está baseado na teoria sobre a respiração descrita por Odum (1985). Esta teoria descreve que o aumento na respiração pode ser o primeiro sinal de estresse, uma vez que a reparação dos danos causados por distúrbios no solo requer desvio de energia do crescimento e reprodução para a manutenção celular. Portanto, durante um estresse na biomassa microbiana, haverá direcionamento de mais energia para a manutenção celular, em lugar do crescimento, de forma que uma proporção de carbono da biomassa será perdida como CO₂.

No ecossistema, a biomassa e atividade microbianas são parâmetros extremamente importantes na avaliação dos efeitos dos elementos-traço sobre os microrganismos do solo. No entanto, a literatura ainda é escassa nesse sentido e os resultados obtidos nos trabalhos que buscam quantificar os efeitos dos ETs sob a microbiota do solo não são conclusivos.

Cardoso e Fortes Neto (2000) avaliaram o efeito da aplicação de doses crescentes de lodo de esgoto com altas concentrações de ETs sobre a microbiota do solo e observaram que ocorreu aumento na liberação de CO₂ (atividade microbiana) e no quociente metabólico do solo, enquanto que a biomassa microbiana não aumentou com a adição do biossólido. Os autores relatam que a aplicação do lodo de esgoto causou mudanças importantes no ambiente, na microbiota e na atividade microbiana do solo.

Resultados semelhantes também foram observados por outros autores: Colodro et al. (2007) e Trannin et al. (2007) com aplicação de biossólidos no solo; Konrad e Catilhos, (2001) aplicando resíduos de curtume ao solo; Fortes et al. (1991) e Castilhos et al. (2000) adicionando lodo de curtume no solo. De fato, a aplicação de compostos orgânicos pode afetar diretamente a biomassa microbiana. Adição de biossólidos pode melhorar a qualidade do solo, devido ao incremento de matéria orgânica e nutrientes que ativarão os processos biológicos e bioquímicos do sistema. Entretanto, a presença de ETs e de outros poluentes pode inibir processos bioquímicos essenciais, como a mineralização da fração orgânica, limitando o uso agrícola desses resíduos (García-Gil et al., 2000).

Segundo Barajas e Aceves et al. (1999); altas concentrações de ETs diminuem a biomassa microbiana do solo (Fliebbach et al., 1994). Valsecchi et al. (1995) observaram que a aplicação de biossólidos ricos em ETs teve efeito adverso sobre a comunidade microbiana em 16 solos, provocando aumento do qCO_2 e acúmulo de C orgânico, pela diminuição da eficiência microbiana na transformação da matéria orgânica e na ciclagem de nutrientes. Zibilske e Wagner (1982) e Dodson et al. (1997), com incorporações ao solo de até 500 mg $Cr^{3+} kg^{-1}$, também observaram efeitos deletérios na atividade e biomassa microbiana. Andrade e Silveira (2004) concluíram em seu estudo que o Pb altera negativamente o C da biomassa e a atividade da microbiota.

Valsecchi et al. (1995) observaram correlações negativas entre concentração de ETs (Zn, Pb, Cu, Cd, Ni e Cr) e respiração do solo. Segundo Chander e Joergensen (2001), a biomassa microbiana de solos poluídos é menos eficiente na utilização de substratos para a própria síntese de constituintes celulares; assim como necessita de mais energia para sua própria manutenção.

A adição de Ni no trabalho de Berton et al. (2006) influenciou as características biológicas do solo, afetando negativamente sua microbiota. Tanto o C microbiano quanto o CO_2 liberado foram influenciados pelo aumento na concentração de Ni no solo, levando à redução de até 70% no carbono microbiano, evidenciando o efeito tóxico do Ni para a microbiota. A respiração

do solo seguiu o padrão contrário ao observado no C microbiano, ou seja, aumentou com o incremento do Ni.

Os estudos sobre indicadores biológicos mostram que os microrganismos do solo, devido a suas características tais como a quantidade e atividade bioquímica e metabólica, além de proporcionarem respostas rápidas a mudanças no ambiente, apresentam um alto potencial de uso na avaliação da qualidade do solo. Com base na literatura, verifica-se que os efeitos ocasionados pelos ETs à microbiota do solo estão relacionados com a quantidade e com a origem dos compostos que contêm estes elementos.

2.2.1.2. Efeitos dos elementos-traço sobre as plantas

Estudos relacionados a Cd, Ni e Pb em plantas foram incentivados devido à necessidade de entender os efeitos destes elementos no ambiente. Estes estudos enfatizavam, principalmente, as espécies que participam da cadeia alimentar do homem e que possuíam valor econômico (Smith e Specht, 1952).

Atualmente, grandes esforços têm sido feitos visando à recuperação de solos contaminados com esses elementos, sendo a fitoremediação uma das alternativas para isto (Accioly e Siqueira, 2000). Para obter bons resultados nesse processo, é necessário conhecer a fitotoxidez de elementos contaminantes para as espécies vegetais com potencial para introdução em áreas contaminadas (Sanità di Toppi e Gabrielli, 1999), ainda sendo poucos os estudos da fitotoxidez de ETs no crescimento e absorção de nutrientes minerais por espécies de plantas tropicais.

Vários estudos com espécies de clima temperado demonstram que as plantas não evitam completamente a absorção dos ETs e que diferentes espécies têm desenvolvido uma série de mecanismos de tolerância (Shaw, 1989). Uma vez absorvidos, os ETs tendem a acumular-se nas raízes que são os primeiros órgãos vegetais afetados pela poluição do solo por esses elementos, provocando escurecimento, engrossamento e inibição do crescimento radicular.

A translocação dos ETs da raiz para parte aérea tem sido estudada em várias espécies. Alface, espinafre, aipo e repolho são acumuladores de Cd

na parte aérea (McLaughlin e Singh, 1999). Em pepino, Moreno-Cassales et al. (2000) detectaram o acúmulo de Cd em raízes, folhas, caules e fruto. Resultados semelhantes foram obtidos por Reed et al. (1999) em *Panicum virgatum*. Na parte aérea, os sintomas mais típicos da contaminação por elementos-traço são a clorose, similar à deficiência de Fe, aparecimento de manchas foliares, necrose e morte das folhas (Barceló e Poschenrieder, 1992). Em feijão, além dos ETs provocarem redução da massa fresca e área foliar, também foi identificado o deslocamento desses da raiz para a parte aérea, mas o translocamento de Cd para os grãos foi muito pequeno (Cobbet et al., 2000). Matsuda et al. (2000) demonstraram em seu estudo, que o acúmulo de Cd em raízes de feijão desfavoreceu a fixação biológica do nitrogênio, pois o ET causou toxicidade aos rizóbios responsáveis pela fixação do nutriente.

Tais disfunções nas plantas afetam a vegetação e reduzem a habilidade competitiva e a taxa natural de regeneração das espécies (Breckle e Kahle, 1992). Entretanto, pouco se sabe sobre os efeitos ocasionados na absorção de nutrientes pelas plantas devido à presença dos elementos Cd, Ni e Pb na solução do solo.

Vários pesquisadores têm avaliado o efeito dos ETs sobre a anatomia e a genética em muitas espécies de plantas. De acordo com Melo et al. (1997), o estágio de desenvolvimento e o tempo de exposição das plantas aos elementos afetam a absorção e a distribuição dos mesmos em diferentes partes do vegetal. Gallego et al. (1996) observaram que a presença de Cd pode diminuir o crescimento, reduzir a taxa de fotossíntese e provocar alterações tanto enzimáticas como metabólicas nas plantas. Das et al. (1997) perceberam que em plantas expostas a ETs houve inibição da divisão celular e alterações nos cromossomos.

2.2.1.3 Efeitos dos elementos-traço sobre animais e humanos

2.2.1.3.1 Efeitos do cádmio

A exposição a elementos-traço pelos animais e humanos ocorre por duas formas: a primeira, por ingestão de solo, água e alimentos contaminados e a segunda, por inalação. Os fumantes são os mais expostos ao cádmio, pois

o cigarro pode conter este elemento (Milnerowicz et al., 2000; Guilherme e Marchi, 2007).

O cádmio entra na corrente sanguínea por absorção no estômago ou nos intestinos, logo após a ingestão do alimento ou de água contaminada, ou por absorção nos pulmões após a inalação. Uma vez absorvido, o cádmio é transportado pela corrente sanguínea até o fígado. Pequenas quantidades de cádmio passam continuamente do fígado para a corrente sanguínea, para então serem transportadas até os rins. Sabe-se que o cádmio é um elemento não essencial aos organismos e pode causar alguns efeitos adversos para a saúde animal e de humanos (Roels et al., 1999), como severas irritações no estômago, provocando vômitos e diarreias, além de irritações nos pulmões devido a inalação (Uemura 2000).

O acúmulo deste elemento nos ossos pode causar dor e debilidade (Uemura, 2000) e em testículos pode levar à esterilidade (Maracek et al., 1998; Blottner et al., 1999). Além de carcinogênico (Rojas et al., 1999; Waalkes, 2000), o Cd tem se mostrado lesivo ao DNA (Hartwing, 1998).

2.2.1.3.2 Efeitos do chumbo

As principais vias de exposição a este ET são a oral, inalatória e cutânea. A ingestão é a principal via de exposição para a população em geral, sendo especialmente importante nas crianças. No caso da exposição ocupacional; a via de maior importância é a inalação. Contudo, os efeitos tóxicos são os mesmos, qualquer que seja a via de exposição. A via cutânea tem apenas um papel importante na exposição ao chumbo orgânico. Outra via de exposição que pode influenciar os níveis de chumbo na corrente sanguínea é a endógena. Uma vez absorvido, o chumbo pode ser armazenado no tecido mineralizado (ossos e dentes) por longos períodos. Quando o organismo necessita de cálcio, esse chumbo que foi acumulado pode ser novamente libertado na corrente sanguínea; isto acontece principalmente na gravidez, lactação e osteoporose e é especialmente perigoso para o feto em desenvolvimento (Moreira e Moreira, 2004).

O chumbo é um dos mais perigosos metais tóxicos pela quantidade e severidade dos seus efeitos. É classicamente uma toxina crônica, sendo

observados poucos efeitos após uma exposição aguda a níveis relativamente baixos. Pode ter efeitos no sangue, medula óssea, sistema nervoso central e periférico e rins, resultando em anemia, inapetência (anorexia), encefalopatia, dores de cabeça; dificuldade de concentração e memorização, depressão, tonturas, sonolência, fadiga, irritabilidade, cólicas abdominais e dores musculares, dores nos ossos e articulações, insuficiência renal e hipertensão; é tóxico para a reprodução e desenvolvimento humanos (IPCS,1995).

A exposição das crianças, mesmo a níveis baixos de chumbo, pode ao longo do tempo provocar redução do QI (quociente de inteligência), dificuldades de aprendizagem ou problemas de comportamento. As mulheres grávidas devem ter especial cuidado porque, o feto em desenvolvimento é muito sensível aos efeitos da exposição ao Pb. O Pb inorgânico ataca com maior violência os ossos, enquanto o chumbo orgânico, por ser mais lipossolúvel que o anterior, causa distúrbios de ordem neurológica (Cordeiro, 1995).

2.2.1.3.3 Efeitos do níquel

A exposição ocupacional ao metal níquel e seus compostos solúveis não deve superar aos $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$, medidos em níveis de níquel equivalente para uma exposição de 8 horas diárias e 40 horas semanais. O níquel tetracarbonilo ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), gerado durante o processo de obtenção do metal, é um gás extremamente tóxico (Sarkar, 2002).

As pessoas sensíveis podem manifestar alergias ao níquel. Bulmer e Mackenzie (1926) descreveram dermatoses ocasionadas pelo níquel em refinarias de níquel do Canadá. A ocorrência de dermatoses pelo níquel nas galvanoplastias foi descrito por numerosos autores europeus, desde 1889. Em 1931, Dubois (1931) mostra os resultados do trabalho efetuado numa indústria suíça de niquelação de metais. Dos 370 trabalhadores desta indústria, apenas 20, em dois anos de atividade, trabalharam sem interrupção; os demais tiveram que ser afastados por dermatoses. Goldman (1933) encontrou trabalhadores sensibilizados ao níquel e concluiu que havia um processo dermatológico específico, caracterizado pela sensibilização ao níquel e seus compostos.

Intoxicações ocasionadas pelo Ni, mesmo que leves, podem causar sintomas como apatia, diarreia, dores nos genitais, febre, insônia e náuseas.

2.3 Origem dos elementos-traço em solos

Entre os elementos que podem estar presentes no ambiente em condição de causar toxicidade, os mais potencialmente tóxicos às plantas e aos animais superiores são o arsênio, o mercúrio, o cádmio, o chumbo, o cobre, o níquel e o cobalto. Os quatro primeiros são particularmente tóxicos aos animais superiores e os três últimos, às plantas, sendo, neste caso, chamados fitotóxicos (McBride, 1994; Oliver, 1997; Camargo et al., 2001). Todos estes elementos, incluindo os chamados elementos-traço (termo usualmente empregado para identificar um grande grupo de elementos com densidade atômica maior que 5 g cm^{-3}), são potencialmente nocivos à saúde humana. McBride (1994) lista dentre os mais importantes, cádmio, chumbo e níquel.

Os elementos-traço sempre estarão presentes em solos, sedimentos e sistemas aquáticos (Guilherme et al., 2005). A distribuição dos elementos tóxicos no perfil de solos é variável, devido às diferenças na capacidade de retenção dos componentes das diversas camadas do solo (Swaine e Mitchell, 1960; Berrow e Mitchell, 1980). Quanto à origem, os ETs presentes no solo podem ser divididos em litogênicos (intemperismo de rochas e minerais, emissões vulcânicas) e antropogênicos (os aterros sanitários, as atividades industriais e de mineração, as aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas) (Camargo et al., 2001).

A fração litogênica é oriunda de fontes geológicas, como resíduo de rocha ou é liberada por ocasião do intemperismo (Kabata-Pendias e Pendias, 1984; Kabata-Pendias e Pendias, 2001). O material de origem do solo é muito importante na delimitação da concentração dos elementos na solução do solo. O teor natural dos elementos tóxicos no solo varia muito com o tempo de intemperismo e a composição química do material de origem. A composição elementar total no solo tem utilidade limitada, mas é importante conhecê-la para se ter idéia do seu teor no ambiente em estudos de contaminação e poluição. Se um elemento pode representar um perigo iminente à cadeia

alimentar, é importante avaliar seus teores, uma vez que vão estar relacionados com a mobilidade e com a absorção pelas plantas. Na Tabela 1 são apresentados teores de Cd, Ni e Pb em rochas e em solução de solo.

Tabela 1. Teores de cádmio, chumbo e níquel em rochas e na solução do solo.

Elemento	Crosta terrestre	Rocha ígneas			Rochas sedimentares			Solução do solo
		Ultramáficas	máficas	graníticas	carbonatos	arenitos	folhelhos	
----- mg kg ⁻¹ -----								mmol L ⁻¹
Cádmio	1,5	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0	13	0,01
Chumbo	14,0	14,0	3,0	24,0	5,7	10,0	23,0	0,005
Níquel	80,0	2.000,0	150,0	0,5	7,0	9,0	68,0	0,17

Alloway (1995) e Wolt (1994)

Teores naturais de elementos-traço, como Cd, Ni e Pb, no ambiente não são preocupantes, pois por meio de processos bióticos e abióticos estes elementos são ciclados até encontrarem seus destinos finais em oceanos e sedimentos (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Entretanto, existem locais onde, mesmo sem a adição de materiais que contenham elementos-traço, sua concentração excede os limites admissíveis para solos devido a processos naturais de enriquecimento com ETs ou a fatores de formação do solo. Nos locais onde esses níveis base de elementos-traço são altos e em situações onde eles possam estar presentes em formas muito móveis no solo, podendo vir a ser biodisponíveis, o risco gerado pela presença desses elementos se eleva (Guilherme et al., 2005).

Atividades antropogênicas que podem adicionar Cd, Ni e Pb aos solos são (Tabela 2): mineração; adubação com lodos de estação de tratamento de efluentes (Page et al., 1979; Alloway, 1995); fabricação de baterias de automóveis e celulares; aplicações militares e aeroespaciais; estabilização de plásticos; formulação de pigmentos; fertilizantes fosfatados (Prasad, 1995; Loganathan et al., 1997; Raven e Loeppert, 1997; McLaughlin e Singh, 1999); queima de combustíveis fósseis (Adriano, 1986; Alloway, 1995), dentre outras. Estudos em locais próximos a complexos industriais e de refino de minério indicam concentrações elevadas de elementos-traço no solo, os

quais podem afetar a funcionalidade, biodiversidade e sustentabilidade dos ecossistemas, causando danos, às vezes irreversíveis, às propriedades químicas, físicas e biológicas do solo (Brookes, 1995; Siqueira et al., 1994).

Tabela 2. Adições globais de elementos-traço ao solo

Fonte	As	Cd	Cr	Hg	Ni	PB	Se
	----- Gg ano ⁻¹ -----						
Resíduos agrícolas	0-6	0-3	4,5-90	0-1,5	6-45	1,5-27	0-7,5
Resíduos animais	1,2-4,4	0,2-1,2	10-60	0-0,2	3-36	3,2-20	0,4-1,4
Resíduos de madeira	0-3,3	0-2,2	2,2-18	0-2,2	2,2-23	6,6-8,2	0-3,3
Rejeito urbanos	0,09-0,7	0,88-7,5	6,6-33	0-0,26	2,2-10	18-62	0,04-0,62
Lodo de esgoto municipal	0,01-0,24	0,02-0,34	1,4-11	0,01-0,8	5-22	2,8-9,7	0,01-0,14
Resíduos orgânicos diversos	0-0,25	0-0,01	0,01-0,48	-	0,17-3,2	0,02-1,6	0-0,08
Resíduos de manufatura de metais	0,01-0,21	0-0,08	0,65-2,4	0-0,08	0,84-2,5	4,1-11	0-0,19
Cinzas de queima de carvão	6,7-37	1,5-13	149-446	0,37-4,8	56-279	45-242	4,1-60
Fertilizantes inorgânicos	0-0,02	0,03-0,25	0,03-0,038	-	0,2-0,55	0,42-2,3	0,02-0,1
Turfa	0,04-0,5	0-0,11	0,04-0,19	0-0,02	0,22-3,5	0,45-2,6	0-0,41
Descarte de produtos comerciais	36-41	0,78-1,6	305-610	0,55-0,82	6,5-32	195-390	0,1-0,2
Deposição atmosférica	8,4-18	2,2-8,4	5,1-38	0,63-4,3	11-37	202-263	1,3-2,6

Fonte: Nriagu e Pacyna (1988), citados por Guilherme et al. (2005)

Alguns insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura representam também uma possível fonte de contaminação do ambiente por elementos-traço (Campos et al., 2005). Embora menos importantes do ponto de vista quantitativo, esses insumos (fertilizantes inorgânicos, calcários, esterco e lodos de esgoto) podem se constituir em fontes de poluição não-pontuais de solos e sistemas aquáticos (Tabela 3). McBride e Spiers (2001) relatam, entretanto, que um aumento significativo do teor de elementos-traço nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas. Esses autores enfatizam ainda que, quando comparado a fertilizantes inorgânicos e esterco bovino, o uso de lodo de esgoto poderia resultar em adições muito maiores de elementos-traço ao solo.

A Tabela 3 traz alguns dados que corroboram essa afirmação, embora deva ser enfatizado que não somente a concentração do elemento-traço no insumo, mas também a dose de insumo aplicada, bem como o tipo de aplicação devem ser levados em consideração quando se pretende calcular a carga de elementos-traço que está sendo adicionada ao solo.

Dentre os fertilizantes que adicionam ETs ao solo, destacam-se os fosfatados. Os fosfatos utilizados na agricultura, como os fosfatos naturais, os parcialmente acidulados e os solúveis, são obtidos a partir das rochas fosfáticas e apresentam concentrações variadas de ETs, dependendo da rocha usada (McLaughlin e Singh, 1999). Os fertilizantes apresentam os ETs em sua composição como impurezas e em muitos solos agrícolas tais elementos podem se acumular em concentrações superiores ao dobro das encontradas em áreas com vegetação nativa, devido ao uso repetitivo e em excesso dos fertilizantes (Gimeno-Garcia et al. 1996; Marchiori Jr., 2003).

Tabela 3. Concentração de elementos-traço em alguns insumos

Elemento	Composto de lixo*	Lodo de esgoto	Fertilizantes fosfatados	Calcários	Fertilizantes nitrogenados	Esterco	Pesticidas
----- mg kg ⁻¹ -----							
As	-	2-26	2-1200	0,1-24	2-120	3-150	220-600
Cd	13,8	2-1.500	0,1-170	0,04-0,1	0,05-8,5	0,3-0,8	200-850
Cr	153	20-4.600	66-245	10-15	3-19	5,2-55	-
Hg	-	0,1-55	0,01-1,2	0,05	0,3-3	0,09-26	8-420
Ni	67	16-5.300	7-38	10-20	7-38	7,8-30	-
PB	252	50-3.000	7-225	20-1250	2-1.450	6,6-3.500	600
Se	-	2-10	0,5-25	0,08-0,1	-	2,4	-

Fonte: *Chitolina et al. (2001); Nriagu e Pacyna (1988), citados por Guilherme et al. (2005)

2.4 Legislação mundial para uso de fertilizantes minerais

No Brasil, alguns trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de determinar as concentrações de ETs em fertilizantes. Os resultados obtidos são bastante variáveis. Para Cd, os valores encontrados variam entre valores próximos ao limite de detecção dos aparelhos de determinação dos ETs (LD) e 77 mg kg⁻¹ (Gonçalves e Pessoa, 2002; Marçal et al., 2003; Campos et al.,

2005; Malavolta e Morais, 2006, Bizarro, 2007 e Bizarro et al., 2008). As concentrações de Cd, Pb e Cr nos fertilizantes brasileiros estão descritos na Tabela 4. É importante enfatizar que mesmo que os teores de ETs nos solos não alcancem valores acima de limites estabelecidos por instituições como USEPA e CETESB, estes elementos podem permanecer em formas biodisponíveis e ou bioacessíveis por muitos anos (Alloway, 1995).

Tabela 4. Teores de ETs tóxicos em fertilizantes brasileiros.

Elemento	Teor em Fertilizante					
	Fosfatado		Micronutriente		Demais	
	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Max.
	----- mg kg ⁻¹ -----					
Cd	<LD *	77	<LD	563	0,4	146
Cr	<LD	1.070	<LD	6.000	<LD	102
Pb	<LD	239	<LD	26.100	<LD	275

Fonte: Malavolta e Moraes (2006). * Limite de detecção do equipamento usado na quantificação dos elementos-traço.

2.4.1. Procedimentos analíticos para avaliação de elementos-traço em fertilizantes, corretivos e produtos agrícolas

2.4.1.1 Extração de teores totais de elementos-traço

Os teores máximos permitidos de ETs em fertilizantes regulamentados pela legislação de diversas regiões mostram ampla variação nos valores estabelecidos (Tabela 5).

A legislação brasileira que regulamenta a utilização dos fertilizantes na agricultura estabelece que nos mesmos seja indicada a garantia mínima dos nutrientes para as plantas (Brasil, 2004). Assim, as análises químicas realizadas na inspeção dos fertilizantes inorgânicos não incluíam até o ano de 2006 a determinação de ETs potencialmente tóxicos, nem mencionavam sobre métodos para determinação ou limites de tolerância dos mesmos em fertilizante (Bizarro, 2007).

Tabela 5. Teores máximos de elementos-traço tóxicos permitidos em fertilizantes fosfatados

Instituição	País	Teor			
		As	Cd	Pb	Hg
----- mg kg ⁻¹ -----					
OEDC ¹	Suíça	-	50	-	-
	Finlândia	-	50	-	-
	Suécia	-	100	-	-
	Noruega	-	100	-	-
	Dinamarca	-	110	-	-
	Bélgica	-	210	-	-
	Alemanha	-	210	-	-
	Áustria	-	275	-	-
		-	<2	-	-
		-	22-556	-	-
AAPFCO ²	EUA	13	10*	61	1
USEPA ³	Califórnia	2	4*	20	-
	Washington ⁴	13	165	61	1
	Austrália	-	300	-	5
	Japão	50	8	100	5

¹ Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico; ² Associação Americana de Controle Oficial de Fertilizantes; ³ Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos; ⁴ Trevizam (2005); * mg de ETs por 1% de P₂O₅. Fonte: Malavolta e Moraes (2006).

O Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) propôs limites máximos para alguns ETs tóxicos em fertilizantes. Na Instrução Normativa 27, de junho de 2006 (IN 27), que dispõe sobre os fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados no Brasil, constam os limites estabelecidos referentes às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao

homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Os limites máximos de contaminantes estão nas Tabelas 6 e 7 (Brasil, 2006). É importante ressaltar que a IN 27 contempla todos os tipos de fertilizantes. Tanto para o registro como para a autorização para comercialização, também os fertilizantes orgânicos deverão atender ao exposto na IN 27.

Já a Instrução Normativa 24 de junho de 2007 (Brasil, 2007) trata dos métodos reconhecidos para determinação de elementos tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas. Tais métodos estão descritos em documentos elaborados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (Usepa, 1998) e pela Divisão de Serviços de Agricultura e Ambiente – Divisão da AES, Flórida, em métodos para fertilizantes (<http://www.flaes.org/aes-fsflab/methodsanalysis>), e têm como princípio extrair totalmente os ETs das amostras. Entretanto, são requeridos estudos adicionais para avaliar se os métodos analíticos propostos pela legislação brasileira são eficientes na recuperação dos teores de ETs existentes nos fertilizantes e corretivos frente a amostras padrão com teores conhecidos dos ETs.

Tabela 6. Limites máximos de elementos-traço tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes

Elemento-traço	Valor admitido, mg kg ⁻¹ por ponto % de P ₂ O ₅ e por ponto % da somatória de micronutrientes		Valor máx. admitido mg kg ⁻¹ na massa total do fertilizante	
	Coluna A ¹	Coluna B ²	Coluna C ³	Coluna D ⁴
	----- mg kg ⁻¹ -----			
As	2	500	250	4.000
Cd	4	15	57	450
Cr	40	500	-	-
Hg	0,05	10	-	-
Pb	20	750	1.000	10.000

¹ Aplicável a P₂O₅; ² Aplicável a somatório da garantia de micronutrientes; ³ Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes; ⁴ Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes.

Tabela 7. Máximos de elementos-traço admitidos para os fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os que têm até 5% de P_2O_5 e para os demais não especificados, em corretivos de acidez, alcalinidade, sodicidade, silicatos e carbonatos de cálcio e magnésio e escória silicatada e fertilizantes orgânicos

Elemento-traço	Valor máx. admitido na massa total de fertilizante		
	Coluna A ¹	Coluna B ²	Coluna C ³
	----- mg kg ⁻¹ -----		
As	10	-	20
Cd	20	20	3
Cr	200	-	200
Hg	0,20	-	1
Ni	-	-	70
Pb	100	1.000	150
Se	-	-	80

¹ Fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os que tem até 5% de P_2O_5 e para os demais não especificados; ² Corretivos de acidez, alcalinidade, sodicidade, silicatos e carbonatos de cálcio e magnésio e escória silicatada; ³ Fertilizantes orgânicos

2.4.1.2 Extração de teores biodisponíveis de elementos-traço

Entende-se por biodisponibilidade de qualquer elemento a fração do mesmo que corresponde às concentrações extraídas das amostras que poderão ser absorvidas por organismos vivos (Hamelink et al., 1994).

Rodella e Alcarde (2001) reforçam que a legislação brasileira (capítulos I, II e III da Portaria nº 31, de 8 de junho de 1982) para fertilizantes era considerada deficiente, pois estabelecia a determinação apenas dos teores totais dos nutrientes. Nessa determinação, o ataque as amostras com ácidos minerais fortes e altas temperaturas possibilitam a solubilização de fontes que dificilmente teriam alguma solubilização mais efetiva no solo. Atualmente, a legislação vigente (Instrução Normativa Nº 28, de 27 de julho de 2007)

regulamenta que os fertilizantes contendo micronutrientes devem apresentar em sua composição os teores de micronutrientes metálicos solúveis em ácido cítrico e citrato neutro de amônio.

Vale e Alcarde (1999) comentam que os métodos adotados pelos japoneses apresentam procedimentos para a determinação de teores solúveis em água de Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Cr, Zn, Cd e Pb. Já a legislação brasileira não especificava nenhum método para teores solúveis de micronutrientes e ainda não especifica para ETs como o Cd, Ni e Pb, por exemplo. Vale e Alcarde (1999; 2002) e Bastos et al. (2007a; 2007b) estudaram alguns extratores para avaliar a disponibilidade de micronutrientes em fertilizantes de diferentes tipos. No caso da extração baseada nos teores totais, Rodella e Alcarde (2001) comentam que esses teores são a forma primária de avaliação dos elementos em fertilizantes e corretivos. Embora possam ter maior ou menor significado agrônomo, esta informação permite estabelecer a quantidade total de um elemento que foi introduzida no solo, em função da aplicação de insumos agrícolas.

O teor solúvel de micronutrientes e ETs poderia ser avaliado por meio das soluções de citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico (AC), uma vez que já são utilizadas para fertilizantes fosfatados (Alcarde e Ponchio, 1979). Estes autores demonstraram, com base nas constantes de estabilidade do ânion citrato, a habilidade que o CNA, no pH neutro e o AC, em condições de acidez, têm em formar complexos com cátions presentes e passíveis de serem disponíveis. Isso indica a capacidade dos dois extratores em solubilizar os elementos metálicos como os ETs. Em contrapartida, são liberados para a solução, também, os ânions acompanhantes, como o fosfato, sulfato, molibdato e borato. Desse modo, já utilizadas para o fósforo, essas soluções extratoras se mostram com potencial para a extração de ETs.

2.5 Processos que controlam a biodisponibilidade de elementos-traço no solo

As interações entre os elementos contaminantes (Cd, Ni e Pb) e as partículas do solo que determinam o destino e a mobilidade dos contaminantes compreendem reações de adsorção, complexação, precipitação e dissolução

(Sparks, 1999; Camargo et al., 2001; Alleoni et al., 2005). Embora estas reações ocorram simultaneamente, a sorção é considerada o mais importante processo químico que afeta a biodisponibilidade, pois pode controlar a distribuição dos elementos entre as formas solúveis e as retidas por constituintes do solo (Alloway, 1995; Ford et al., 2001; Chang et al., 2002).

Conforme Alloway (1995), os elementos-traço podem ser encontrados no solo nas formas solúveis, trocáveis, quimiosorvidos, ligados a materiais orgânicos insolúveis e precipitados. Na forma solúvel, os elementos são facilmente absorvidos pelas plantas e, ou lixiviados no do perfil do solo. Na forma trocável, os contaminantes encontram-se ligados às cargas negativas do solo por forças eletrostáticas. A forma de íon quimiossorvido mantém os metais Cd, Ni e Pb ligados às cargas de superfície do solo por ligações covalentes (Meurer et al., 2006). Materiais orgânicos insolúveis mantêm os elementos-traço complexados por compostos orgânicos resistentes ao ataque da microbiota do solo. Cádmio, Ni e Pb em concentrações muito elevadas podem ser encontrados na forma de precipitados (Alloway, 1995; Ross, 1994).

A solubilidade dos ETs é influenciada por atributos do solo, tais como teor de argila, matéria orgânica, conteúdo de óxidos e hidróxidos de Fe e de Al e pH. Essas interações influenciam a partição de íons nas fases líquida e sólida do solo e são responsáveis pela mobilidade e disponibilidade destes elementos para os organismos vivos (microrganismos e plantas) do sistema (Borges e Coutinho, 2004).

Diversos processos químicos, físicos e biológicos ocorrem na interface entre a fase sólida e a solução do solo. As reações de adsorção que ocorrem nesta interface foram definidas por Sposito (1989) como sendo o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida do solo e a solução adjacente. Por este processo, os ETs são retirados da solução do solo e retidos na superfície da fase sólida (Sparks, 1995; Ford et al., 2001).

A adsorção é classificada como não-específica e específica, dependendo da força de retenção do íon na interface solo-solução, que será determinada pelo tipo de ligação formada entre o metal e as cargas de superfície do solo. O Cd, por exemplo, pode ser adsorvido pelo solo por meio

de forças eletrostáticas ou pode estar associado a óxidos, a carbonatos e à matéria orgânica (Andersen et al., 2002).

Na adsorção não-específica de cátions metálicos pelo solo, existe a formação de complexos de esfera externa. Neste tipo de mecanismo, as reações são reversíveis, rápidas e o íon encontra-se ligado por forças eletrostáticas às superfícies carregadas do solo sem que haja grande dependência da configuração eletrônica dos grupos funcionais da superfície do solo. Neste caso, os íons são adsorvidos na sua forma hidratada, diminuindo assim a energia de ligação entre a interação íon-superfície do solo (Sposito, 1989; Ji e Li, 1997).

A adsorção específica dos elementos pelo solo é um fenômeno que exige alta energia por formar complexos de esfera interna. A alta energia de ligação deve-se à natureza covalente ou iônica das ligações formadas (Sparks, 1995; Ji e Li, 1997). Este mecanismo envolve troca entre metais e ligantes da superfície dos óxidos por meio de ligações covalentes, caracterizando processos de adsorção menos reversíveis (Sparks, 1999; Ford et al., 2001; Meurer et al., 2006). A adsorção específica tem sido utilizada para explicar a razão pela qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à sua capacidade de troca de cátions (Yong et al., 1992; Phillips, 1999).

O equilíbrio dinâmico dos ETs entre a solução do solo e a adsorção na fase sólida é dependente do pH, da natureza química da espécie do metal, da estabilidade dos complexos formados, da energia de ligação entre os grupos funcionais, da força iônica das soluções e da presença de íons competidores (Elrashid e O'connor, 1982; Gerritse e Van Driel, 1984; Naidu et al., 1994; Echeverría et al., 1998; Ford, 2001; Harter e Naidu, 2001). Os principais constituintes do solo responsáveis pela adsorção específica de ETs são os óxidos (Andersen et al., 2002). Dentre os diversos óxidos que ocorrem no solo (óxidos de silício, titânio, alumínio, ferro e hidróxidos), os que estão mais relacionados com a dinâmica dos elementos-traço são os óxidos de ferro (Fe), conforme verificado por Matos et al. (1996) e os de manganês (Mn) (Chen et al. 2000; Dong et al. 2000). Alguns trabalhos comprovam a importância dos óxidos na retenção de ETs no solo, sendo que em alguns estudos a adsorção

dos mesmos foi mais intensa nos óxidos de Mn do que nos óxidos de ferro (Mclaren e Crawford, 1973; Mckenzie, 1980, Fu et al., 1991).

O pH da solução do solo tem marcante efeito na adsorção e manifesta-se pela mudança na densidade de cargas elétricas da superfície dos minerais de carga variável e da matéria orgânica e a especiação dos íons na solução do solo. A elevação do pH provoca aumento das cargas negativas nas superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico (Garcia-Miragaya e Page, 1978; Meurer et al., 2006). Em solos de carga variável, com altos teores de matéria orgânica e óxidos de Fe, a concentração de ETs na solução pode ser reduzida pela calagem, com conseqüente redução na biodisponibilidade e lixiviação do elemento (Naidu et al., 1994).

Existem trabalhos que determinam que na faixa de pH 5 a 7, o Cd tem a máxima mobilidade. Christensen (1984) demonstra que a adsorção de Cd por solos arenosos e francos aumentou por um fator de três a cada unidade de pH elevada, entre 4,0 e 7,7, o que também foi observado por Naidu et al. (1994). Esse aumento foi atribuído ao aumento das cargas negativas na superfície do solo. Gray et al. (1998) e Filius et al. (1998) relataram que em baixo pH o Cd encontra-se ligado às cargas de superfície do solo por complexos de esfera interna. A relação entre pH e adsorção de ETs também foi observada por Alleoni et al. (2005), estudando atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. Amaral Sobrinho et al., (1999) verificaram em seu trabalho que a elevação do pH de um resíduo siderúrgico alcalino reduziu a lixiviação e a mobilidade de ETs, resultando em maior adsorção dos mesmos na camada superficial de 0-5 cm do solo avaliado. Pierangeli et al. (2005) verificaram que o aumento do pH do solo aumentou a adsorção de Cd e que em média, 30% deste acréscimo ocorreu quando o pH alcançou 6,5, comparativamente a pH 4,5.

Em valores de pH abaixo de 6,5, a magnitude da adsorção parece ser controlada pelo teor de matéria orgânica e os minerais de argila (Zachara, 1992). Para Petruzzelli et al. (1985), os atributos do solo que se correlacionaram com a adsorção de ETs foram a matéria orgânica, a capacidade de troca de cátions (CTC) e a força iônica da solução. Mellis et al. (2004), estudando adsorção de Ni em um Latossolo Vermelho acriférrico típico,

um Latossolo Amarelo ácrico típico e um Nitossolo Vermelho eutroférico verificaram que o pH foi o principal fator de variação na adsorção de níquel e que com a eliminação da MO e dos óxidos de Fe os picos de adsorção foram atingidos a valores mais elevados de pH. Pierangeli et al. (2005) verificaram que a CTC e o teor de argila dos solos são os atributos que podem ser usados na predição da adsorção de Cd em solos com pH de 5,5 e 6,5 e a superfície específica quando o pH do solo for 6,5.

Os ETs formam compostos bastante solúveis com cloro (Cl^-). Há decréscimo na adsorção ou aumento da mobilidade dos mesmos em solos, com o aumento nas concentrações de Cl^- na água, tais como em solos salinos e irrigados com água salina (Oliveira, 2002). Evans et al. (1991) encontraram que o aumento na adsorção do Cd está relacionada à presença de outros íons com maior capacidade de formar complexos com o Cl^- .

A competição com outros íons metálicos pode inibir a adsorção de ETs. Christensen (1984) observou que com o aumento da concentração de cálcio (Ca^{+2}), por um fator de 10 (10^{-3} para 10^{-2} mol L^{-1}), a capacidade de adsorção de Cd em um solo franco-arenoso ficou reduzida em 67%. Cowan et al. (1991), estudando o efeito competitivo entre Cd e Ca^{+2} em adsorverem-se aos óxidos e hidróxidos de Fe, concluíram que o efeito competitivo deve-se à ação de massa nos sítios de adsorção. Pierangeli, et al. (2007) verificaram que a adsorção simultânea de ETs reduziu a retenção dos mesmos no solo.

Alleoni et al. (2005), além da relação entre pH e adsorção, encontraram correlações entre adsorção de ETs e CTC, superfície específica e os teores de argila, de silte, de óxidos de ferro bem cristalizados e de alumínio em amostras de solo coletadas do horizonte A. Moreira (2004) encontrou correlação entre pH, CTC e óxidos de Mn e a adsorção de elementos-traço. Pierangeli et al. (2003) observaram que, na menor força iônica, a fração de Cd adsorvida foi correlacionada com argila, matéria orgânica, superfície específica, caulinita, hematita, óxido de ferro (Fe_2O_3) e com óxido de alumínio (Al_2O_3), quando estudaram a adsorção de Cd em solos brasileiros.

Dias et al. (2001b), descrevendo a adsorção de Cd em dois Latossolos ácricos e um Nitossolo, verificaram que a CTC, o pH e o teor de argila foram os atributos que se correlacionaram com a adsorção. Zipper et al.

(1988) observaram que altas quantidades de cádmio adsorvido ao solo estavam relacionadas com altos valores de CTC. King (1988) obteve correlação entre a adsorção de ETs e os teores de óxidos de Fe e de Al, CTC, pH, força iônica da solução, superfície específica e a mineralogia.

Os variados resultados encontrados na literatura referentes aos atributos do solo que controlam a adsorção de elementos-traço se devem, provavelmente, às diferenças entre os constituintes minerais e orgânicos e na composição da solução do solo.

A complexação de elementos-traço, como o Cd, Ni e Pb, pelas substâncias húmicas pode ter efeito benéfico ou maléfico no ambiente, pois afeta diretamente a mobilidade destes elementos no solo (Alloway, 1995; Silva et al., 2006). As substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina), componentes da matéria orgânica do solo, apresentam capacidade de complexar os ETs.

Sabe-se que os ácidos fúlvicos pertencem à fração da matéria orgânica com maior reatividade, pois apresentam maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos que as demais substâncias húmicas. Estes ácidos formam complexos estáveis com ETs, porém solúveis, o que garante mobilidade a estes elementos no solo (Silva et al., 2006). Os ácidos húmicos retêm ETs, mas seu peso molecular confere a essas substâncias menor mobilidade no perfil do solo.

A importância dos ácidos húmicos reside, portanto, no potencial de imobilização de ETs em solos (Ross, 1994; Silva et al., 2006). Desta forma, a matéria orgânica, por apresentar alta reatividade, regula a atividade de ETs e elementos fitotóxicos e afeta a mobilidade, volatilidade, biodegradabilidade e conseqüente toxicidade de moléculas adicionadas ao solo (Silva et al., 2006). Embora a ligação entre ETs e matéria orgânica possa ser vista como troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e os íons metálicos, o alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos elementos parece ser a causa de sua coordenação direta com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna (Alloway, 1995).

Estudos relacionados à retenção de elementos-traço às cargas de superfície do solo demonstram a importância de alguns atributos do solo, bem

como das características intrínsecas do ET para que ocorra essa reação. A eletronegatividade é um fator que determinará qual metal pesado será preferencialmente quimissorvido. Para ETs divalentes, a ordem preferencial de adsorção seria: Cu>Ni>Pb>Cd>Zn. Entretanto, se a ordem preferencial for baseada na eletrostática, a ligação mais forte pode ser formada pelo metal com a maior razão carga/raio e a preferência em adsorção poderá seguir a seguinte ordem: Ni>Cu>Zn>Cd>Pb (Meurer et al., 2006).

A estabilidade da ligação de um metal com a matéria orgânica é afetada por fatores que incluem a natureza química dos grupos funcionais, a quantidade de elementos quimissorvidos, temperatura e pH, dentre outros. Com isso, torna-se difícil estabelecer a ordem de afinidade da matéria orgânica por elementos-traço. A seqüência sugerida por Meurer et al. (2006) é: Cu>Ni>Pb>Zn.

Os óxidos também exercem papel importante na retenção de elementos-traço. Goethita e hematita são óxidos de ferro predominantes em solos tropicais e podem adsorver íons na seguinte ordem de preferência: Cu>Pb>Co>Ni>Mn (Costa et al., 2006). Soares (2004), de acordo com os coeficientes de distribuição de ETs encontrados para solos de São Paulo; obteve a seguinte ordem de afinidade: Pb>Cu>Cd>Zn=Ni=Cr>Co. Em estudo de adsorção competitiva e não competitiva de metais pesados em solos, Moreira (2004) verificou a seguinte seqüência de afinidade no sistema não-competitivo: Cu>Zn>Ni>Cd. No sistema competitivo; o autor encontrou Cu>Cd>Zn>Ni, como a seqüência de afinidade preferencial de adsorção dos elementos em solos. Pierangeli et al. (2007) observaram em estudo do comportamento sortivo individual e competitivo de ETs em Latossolos que a ordem preferencial de dessorção dos ETs foi Cd>Pb=Cu para o sistema de adsorção individual e Cd>Pb>Cu para o sistema de adsorção simultânea.

Tendo em vista os riscos que elementos-traço representam ao ambiente e à saúde pública, torna-se necessário verificar as concentrações dos ETs em insumos agrícolas, bem como a compreensão da biodisponibilidade dos mesmos para as plantas e das reações que governam o comportamento destes elementos no solo, pois tais informações possibilitarão futuras

avaliações quanto aos impactos que os elementos-traço podem exercer no ambiente.

CAPÍTULO II

TEORES DE CÁDMIO, NÍQUEL E CHUMBO EM FERTILIZANTES FOSFATADOS

3.1 INTRODUÇÃO

A demanda de alimentos cresce com o aumento da população e os fertilizantes são insumos estratégicos para atender esta demanda. No Brasil, em 2008, foram utilizados mais de 20 milhões de toneladas de fertilizantes para produzir alimentos (ANDA, 2008). Muitos insumos utilizados na agricultura contêm elementos-traço que são prejudiciais às plantas, animais e ao homem (McLaughlin e Singh, 1999). O uso excessivo desses insumos pode resultar em contaminação e ou poluição das áreas cultivadas por elementos-traço. As adições globais de elementos-traço em solos por fertilizantes seriam na ordem de 30.000–250.000 kg ano⁻¹ de Cd, 50.000–580.000 kg ano⁻¹ de Cu, 30.000–380.000 kg ano⁻¹ de Cr, 200.000–550.000 kg ano⁻¹ de Ni, 420.000–2.300.000 kg ano⁻¹ de Pb e 260.000–1.100.000 kg ano⁻¹ de Zn (Nriagu e Pacyna, 1998).

Os solos das regiões subtropicais e tropicais, como o Brasil, são geralmente deficientes em fósforo, exigindo adubações fosfatadas para não limitar o rendimento das culturas. Elementos como o Cd, Ni e Pb ocorrem naturalmente nas rochas fosfatadas, matéria prima usada na fabricação dos fertilizantes (Laegreid, 1999; Gabe e Rodella, 1999; McLaughlin e Singh, 1999; Prochnow et al., 2001), e estes podem vir a se acumular no solo em concentrações superiores às encontradas naturalmente devido a seu uso continuado em áreas agrícolas (Gimeno-Garcia et al., 1996; Marchiori Jr., 2003). Langenbach e Sarpa (1985) avaliaram a concentração de Cd em onze fosfatos nacionais e observaram que eles continham menos que 2,0 mg kg⁻¹ de Cd. Esses autores concluíram que essa baixa concentração nos fertilizantes fosfatados nacionais não oferecia risco para às plantas, animais e microrganismos do solo. A rocha fosfatada Catalão apresentou 4 mg kg⁻¹ de Cd, 19 mg kg⁻¹ de Cr e 58 mg kg⁻¹ de Pb, enquanto o concentrado apatítico fino Araxá continha 7 mg kg⁻¹ de Cd, 44 mg kg⁻¹ de Cr e 127 mg kg⁻¹ de Pb (Gabe e Rodella, 1999, citados por Alcarde e Rodella, 2003). Amaral Sobrinho et al.

(1992) apresentam faixas típicas de metais pesados em fertilizantes fosfatados como sendo 0,1–170 mg kg⁻¹ de Cd, 7–225 mg kg⁻¹ de Pb, 7–38 mg kg⁻¹ de Ni, 1–300 mg kg⁻¹ de Cu e 50–1450 mg kg⁻¹ de Zn. Bizarro et al. (2008), avaliando 19 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil, encontraram que em seis amostras o teor de Cd foi maior do que 12 mg kg⁻¹, sendo que em uma delas o teor foi maior do que 43 mg kg⁻¹. As demais continham menos do que 3 mg de Cd kg⁻¹ de fertilizante.

A legislação brasileira que regulamenta a utilização dos fertilizantes minerais, orgânicos e corretivos na agricultura aprovou os métodos analíticos oficiais para as análises desses materiais (Brasil, 2007). Nestes métodos estão descritos os procedimentos para as análises de micronutrientes (B, Co, Fe, Mo, Ni e Zn) utilizando-se como extrator, uma solução de ácido cítrico 20 g L⁻¹. Ainda em 2007, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) reconheceu os métodos analíticos utilizados pela Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (USEPA) para a determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos e outros materiais agrícolas correlatos (IN 24).

Na instrução normativa nº 27 de 05/06/2006, o MAPA propôs limites máximos para alguns elementos-traço tóxicos presentes em fertilizantes minerais e orgânicos (Brasil, 2006), não especificando os teores de Ni, como no caso de fertilizantes fosfatados.

O conhecimento da concentração de elementos-traço em fertilizantes minerais, orgânicos, corretivos e principalmente nas rochas fosfatadas e, também, de métodos de extração eficientes para quantificá-los é fundamental, especialmente em condições de agricultura intensiva e solos tropicais, onde há possibilidade de uso excessivo de agroquímicos. E, mais ainda, há necessidade de trabalhos complementares para verificar se os teores dos elementos-traço, extraídos pelos diferentes métodos químicos, apresentam relação consistente com a biodisponibilidade dos mesmos. Entende-se aqui como “biodisponível”, o elemento que tem mobilidade no solo, que possa ser absorvido pelas plantas e alcance a cadeia trófica. Rodella e Alcarde (2001) comentaram que a legislação pode ser deficiente quando estabelece a determinação somente dos teores totais de micronutrientes em fertilizantes. Nessas determinações, o ataque enérgico com ácidos minerais fortes e calor possibilitam a solubilização de fontes que dificilmente teriam alguma

solubilização mais efetiva no solo. Vale e Alcarde (1999) determinaram a solubilidade dos micronutrientes em fertilizantes comerciais em extratores químicos, correlacionando-os com a absorção pelas plantas de arroz. Com exceção do B, a garantia pelo teor total não indicou a real disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes. Os extratores que se mostraram mais promissores foram o ácido cítrico 20 g L^{-1} , citrato neutro de amônio (1 + 9) e DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. Mais recentemente, Vale e Alcarde (2002) confirmaram a não-validade da garantia dos fertilizantes com Zn pelo teor total, sugerindo que o extrator citrato neutro de amônio (1 + 9), na relação 1:100, com fervura por cinco minutos, seria o mais adequado para avaliação da disponibilidade de Zn nos fertilizantes.

Assim, pretende-se que os dados apresentados neste trabalho façam parte de pesquisas complementares que efetivamente determinem métodos apropriados para quantificar teores de elementos tóxicos em fertilizantes e que, na continuidade, relacionem consistentemente os teores extraídos dos elementos-traço com os absorvidos pelas plantas, animais e que venham a se acumular na cadeia trófica.

3.1.1 Hipóteses

Fertilizantes fosfatados contêm teores de Cd e Pb dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente.

3.1.2 Objetivos

Quantificar as concentrações total e biodisponível (ácido cítrico) de cádmio, chumbo e níquel em fertilizantes fosfatados por métodos indicados na legislação brasileira.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de 19 fertilizantes fosfatados (Tabela 1) foram maceradas em gral e pistilo, ambos de ágata, até passarem por uma peneira descartável de náilon de 0,15 mm de malha. Após a maceração, as amostras foram submetidas a dois métodos de extração dos elementos-traço Cd, Ni e Pb: total e com ácido cítrico.

Os teores totais de Cd, Ni e Pb foram determinados pelo método USEPA 3051A e a frações “disponíveis” por ácido cítrico a 20%. Estes métodos foram selecionados por estarem regulamentados na legislação brasileira nas instruções normativas IN 24 para o método 3051A e IN 28 para o ácido cítrico (Usepa, 1998; Vale e Alcarde, 2002; Brasil, 2007).

Na extração dos ETs pelo método 3051A, $0,500 \pm 0,001$ g das amostras foram digeridos em 10 mL de HNO₃ concentrado em tubos de Teflon[®] PTFE a uma pressão de 0,76 MPa por dez minutos em forno de microondas, a temperatura a 175°C. O extrato obtido após a digestão foi filtrado em papel filtro 0,45 µm, adicionando-se, posteriormente, 10 mL de água bidestilada para facilitar a remoção de eventuais resíduos que tenham ficado retidos nas paredes do tubo de Teflon[®].

Na extração da fração disponível, com ácido cítrico, $1 \pm 0,001$ g das amostras foram digeridos em 100 mL da solução de ácido cítrico 20 g L⁻¹, em becker de 250 mL cobertos por vidros de relógio por 10 min em chapa aquecedora. O extrato obtido foi filtrado e transferido para balão volumétrico; completando-se o volume para 200 mL.

Tabela 1. Fertilizantes fosfatados inorgânicos avaliados

Fertilizante	Sigla	Procedência	Localização	Composição N-P ₂ O ₅ -K ₂ O
Fosfato natural	FN1	Nacional	Patos de Minas	00-25-00
Fosfato natural	FN2	Nacional	Catalão	00-24-00
Fosfato natural	FN3	Importado	Marrocos	00-28-00
Fosfato natural	FN4	Importado	Israel	00-33-00
Fosfato natural	FN5	Importado	Marrocos	00-32-00
Superfosfato simples	SS1	Nacional	Araxá	00-20-00
Superfosfato simples	SS2	Nacional	Uberaba	00-20-00
Superfosfato simples	SS3	Nacional	Uberaba	00-20-00
Superfosfato triplo	ST1	Nacional	Uberaba	00-46-00
Superfosfato triplo	ST2	Nacional	Uberaba	00-46-00
Superfosfato triplo	ST3	Importado	Marrocos	00-46-00
Fosfato monoamoniado	MP1	Nacional	Uberaba	10-54-00
Fosfato monoamoniado	MP2	Nacional	Uberaba	10-54-00
Fosfato monoamoniado	MP3	Importado	Marrocos	11-52-00
Fosfato monoamoniado	MP4	Importado	Marrocos	11-52-00
Fosfato monoamoniado	MP5	Importado	Marrocos	11-52-00
Superfosfato amoniado	SA1	Nacional	Araxá	03-17-00
Superfosfato amoniado	SA2	Nacional	Araxá	03-17-00
Termofosfato	TF	Nacional	Poços de Caldas	00-16,5-00

As amostras foram analisadas em triplicata e para cada bateria utilizou-se uma amostra do padrão NIST (SRM 695), específica para fertilizantes, como referência do teor de elementos-traço e uma amostra em branco para controle. Os teores dos ETs nos extratos foram quantificados em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite. O limite de detecção deste aparelho foi obtido lendo-se a concentração dos ETs em sete amostras em branco e aplicando-se a fórmula $LD = s \times 3$, onde, LD = limite de detecção e s o desvio padrão das amostras branco.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de elementos-traço obtidos nas amostras dos fertilizantes em estudo encontram-se na Tabela 2. Verifica-se que os teores encontrados para os ETs avaliados (Cd, Ni e Pb) foram bastante variáveis entre os fertilizantes. Os teores totais dos ETs, extraídos pelo método 3051A; variaram entre menor que o limite de detecção do forno de grafite (<LD) e 20,68 mg kg⁻¹ para o Cd, de <LD a 305,63 mg kg⁻¹ para o Ni e de <LD a 76,61 mg kg⁻¹ para o Pb.

Os resultados obtidos para teores totais são similares aos relatados por outros autores, de 0,1 a 323 mg kg⁻¹ de Cd (Alloway, 1990; Amaral Sobrinho et al., 1992; Oliveira Jr., 2001; Gonçalves e Pessoa, 2002; Oliveira, 2003; Marçal et al., 2003; Campos et al., 2005; Trevizam, 2005; Malavolta e Morais, 2006; Bizarro, 2007 e Bizarro et al., 2008), de 0,01 a 1.164 mg kg⁻¹ de Ni (Alloway 1996; Oliveira Jr. , 2001 e Trevizam , 2005) e entre < LD e 271 mg kg⁻¹ de Pb (Trevizam, 2005; Malavolta e Morais, 2006).

Os resultados obtidos para a fração extraída com ácido cítrico (Tabela 2), também variaram entre <LD do forno de grafite e 0,019 mg kg⁻¹ para o Cd, de <LD a 2,264 mg kg⁻¹ para o Ni e de <LD a 0,812 mg kg⁻¹ para o Pb. Alguns trabalhos relatados na literatura para extração de ETs em fertilizantes inorgânicos utilizando ácido cítrico mostraram que este ácido extraiu maiores quantidades destes elementos do que as encontradas neste trabalho. Trevizam (2005), com o ácido cítrico na relação molar 1:100; encontrou valores de <LD a 192 mg Pb kg⁻¹, <LD a 2,264 mg Ni kg⁻¹ e <LD a 138 mg Cd kg⁻¹. Oliveira (2003), utilizando esta mesma relação, encontrou teores entre 0,08 e 3,97 mg kg⁻¹ para Cd. Oliveira Jr. (2001), utilizando ácido cítrico 2% relatou teores entre 25 e 593 mg Ni kg⁻¹ e 2,5 e 5,0 mg Cd kg⁻¹.

Tabela 2. Teor total de Cd, Ni e Pb extraídos por USEPA3051A e por ácido cítrico de amostras de fertilizantes fosfatados

Fertilizante	Cd		Ni		PB	
	3051A	Ác. Cítrico	3051 ^a	Ác. Cítrico	3051 ^a	Ac. Cítrico
	----- mg kg ⁻¹ -----					
NIST (SRM 695)	14,80 ± 1,9	0,041 ± 0,005	112,27 ± 13,93	0,206 ± 0,04	215,32 ± 0,11	0,162 ± 0,07
FN 1	<LD	<LD	47,99 ± 12,04	<LD	2,00 ± 0,02	0,050 ± 0,01
FN 2	2,38 ± 0,05	<LD	2,38 ± 0,25	<LD	65,32 ± 0,60	0,062 ± 0,00
FN 3	<LD	<LD	82,68 ± 6,10	<LD	63,73 ± 0,40	0,812 ± 0,13
FN 4	16,81 ± 0,40	<LD	1,59 ± 0,32	0,149 ± 0,03	<LD	<LD
FN 5	12,77 ± 0,25	0,019 ± 0,002	26,84 ± 7,89	2,264 ± 0,06	<LD	<LD
SS 1	<LD	<LD	0,67 ± 0,14	0,074 ± 0,01	1,93 ± 0,00	<LD
SS 2	1,95 ± 0,06	<LD	40,26 ± 13,14	0,082 ± 0,04	<LD	<LD
SS 3	<LD	<LD	3,05 ± 0,08	0,039 ± 0,03	<LD	<LD
ST 1	<LD	<LD	46,82 ± 5,19	0,033 ± 0,01	<LD	<LD
ST 2	13,38 ± 0,20	<LD	305,63 ± 22,61	<LD	<LD	<LD
ST 3	<LD	<LD	171,17 ± 19,41	0,055 ± 0,02	<LD	<LD
SA 1	1,02 ± 0,01	<LD	57,55 ± 15,49	0,054 ± 0,02	<LD	<LD
SA 2	<LD	<LD	3,84 ± 0,25	0,072 ± 0,03	2,89 ± 0,00	<LD
MAP 1	0,76 ± 0,07	<LD	83,38 ± 12,98	0,028 ± 0,01	<LD	<LD
MAP 2	<LD	<LD	0,99 ± 0,03	<LD	<LD	<LD
MAP 3	20,68 ± 0,50	0,020 ± 0,003	5,21 ± 0,4	<LD	1,94 ± 0,00	<LD
MAP 4	<LD	<LD	0,67 ± 0,18	<LD	<LD	<LD
MAP 5	<LD	0,018 ± 0,002	0,31 ± 0,01	0,074 ± 0,02	<LD	<LD
TF	2,06 ± 0,17	<LD	33,99 ± 6,40	0,033 ± 0,01	76,61 ± 0,10	0,074 ± 0,03

* Limite de detecção do equipamento usado na quantificação dos elementos-traço. LD para Cd 0,015 mg L⁻¹ (3051 A) e 0,003 mg L⁻¹ (Ácido cítrico), Ni 0,16 mg L⁻¹ (3051 A) e 0,006mg L⁻¹ (Ácido cítrico), Pb 0,006 mg L⁻¹ (3051 A) e 0,004 mg L⁻¹ (Ácido cítrico)

Os dois métodos tiveram capacidades diferenciadas em extrair os ETs dos fertilizantes. O método 3051A extraiu maiores quantidades dos ETs das amostras que o ácido cítrico, o que é explicado porque este método utiliza um ácido forte (HNO₃) e, também, pois a extração foi realizada sob alta pressão.

É importante destacar que em todas as extrações foi utilizada uma amostra padrão NIST (SRM 695). Os valores certificados na amostra padrão, os encontrados e os percentuais de recuperação dos ETs das amostras estão apresentados na Tabela 3.

No processo de extração das amostras pelo método 3051A, obteve-se recuperação de 87,75% do teor certificado para o Cd, 83,16% para Ni e 78,75% para o Pb. Este resultado indica que o procedimento analítico foi satisfatório, embora o percentual de recuperação desejado fosse superior a 90%. Atualmente, na literatura nacional, ainda encontram-se escassos resultados que se referiram à quantificação de ETs em amostras padrão como NIST (SRM 695).

Tabela 3. Valores certificados na amostra padrão NIST (SRM 695), teores encontrados e taxa de recuperação dos ETs

ETs	Teor certificado	Teor encontrado	Recuperação
	----- mg kg ⁻¹ -----		%
Cd	16,9 ± 0,2	14,80 ± 1,9	87,75
Ni	135 ± 2	112,27 ± 13,93	83,16
Pb	273 ± 17	215,32 ± 0,11	78,75

Os valores totais de Cd e Pb foram comparados com os teores máximos de ETs permitidos para cada formulação de fertilizante estabelecido na legislação brasileira Instrução Normativa 27 de junho de 2006 (IN 27) (Tabela 4). Verifica-se que as 19 amostras analisadas apresentaram teores de Cd e Pb inferiores aos estabelecidas pela IN 27 (Brasil 2006). Para o Ni, não foi possível fazer esta comparação uma vez que para este elemento não existe até o momento um valor regulamentador de sua quantidade em fertilizantes inorgânicos.

Os teores totais de elementos-traço em fertilizantes, determinados por extratores fortes, como o USEPA 3051A ou por ácidos fracos, como o ácido cítrico, não podem ser considerados como indicativos absolutos para a sua utilização na agricultura, pois faltam mais informações sobre suas relações com as quantidades absorvidas pelas plantas e animais e os resultados de seus acúmulos na cadeia trófica. No entanto, os resultados obtidos são importantes

para auxiliar na construção de uma base de dados visando traçar um cenário atual das concentrações dos ETs nos fertilizantes brasileiros.

Tabela 4. Comparação entre o teor de Cd e Pb extraídos pelo método USEPA 3051A das amostras dos fertilizante e os valores estipulados na instrução normativa 27 (IN 27)

Fertilizante	Cd		PB	
	Teor máximo ¹	Teor estabelecido ²	Teor máximo ¹	Teor estabelecido ²
	----- mg kg ⁻¹ -----			
FN 1	<LD	100	215,32 ± 0,11	500
FN 2	2,38 ± 0,05	96	2,00 ± 0,02	480
FN 3	<LD	112	65,32 ± 0,60	560
FN 4	16,81 ± 0,40	132	63,73 ± 0,40	660
FN 5	12,77 ± 0,25	128	<LD	640
SS 1	<LD	80	<LD	400
SS 2	1,95 ± 0,06	80	1,93 ± 0,00	400
SS 3	<LD	80	<LD	400
ST 1	<LD	184	<LD	920
ST 2	13,38 ± 0,20	184	<LD	920
ST 3	0,16 ± 0,00	184	<LD	920
AS 1	1,02 ± 0,01	216	<LD	1.080
AS 2	<LD	216	<LD	1.080
MAP 1	0,76 ± 0,07	208	2,89 ± 0,00	1.040
MAP 2	<LD	208	<LD	1040
MAP 3	20,68 ± 0,50	208	<LD	1.040
MAP 4	<LD	68	1,94 ± 0,00	340
MAP 5	0,18 ± 0,00	68	<LD	340
TF	2,06 ± 0,17	26	<LD	130

¹ Valores obtidos pelo método 3051A. ² Valor permitido considerando-se os limites de IN 27 (Brasil, Tabelas 6 e 7 revisão) e os teores de P₂O₅ dos fertilizantes avaliados (Tabela 1 cap. I). * Limite de detecção do equipamento usado na quantificação dos elementos-traço. LD para Cd 0,015mg L⁻¹ (3051 A), Pb 0,006 mg L⁻¹ (3051 A).

3.4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1- O método 3051A extraiu maiores quantidades de Cd, Ni e Pb dos fertilizantes fosfatados do que o extrator ácido cítrico. Em vários casos, o teor extraído foi superior 1.000 vezes o extraído pelo ácido cítrico.

2- Existiu alta variabilidade nos teores de ETs contidos nos fertilizantes avaliados. Para o extrator 3051A, as concentrações variaram entre <LD e 20,68 mg kg⁻¹ para Cd, entre <LD e 305,63 mg kg⁻¹ para Ni e entre <LD e 76,61 mg kg⁻¹ para Pb. Para o extrator ácido cítrico, os teores variaram entre <LD e 0,019 mg kg⁻¹ para o Cd, entre <LD e 2,264 mg kg⁻¹ (Ni) e entre <LD a 0,812 mg kg⁻¹ (Pb).

3- Os teores de Cd e Pb das amostras avaliadas foram inferiores aos limites estabelecidos pela legislação brasileira.

CAPÍTULO III

**TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS ADUBADOS
COM ALTAS DOSES DE FERTILIZANTE E CULTIVADOS COM BATATA:
UM ENSAIO EXPLORATÓRIO**

4.1 INTRODUÇÃO

Elementos-traço como cádmio, níquel e chumbo estão presentes em solos, sedimentos e sistemas aquáticos (Guilherme et al., 2005). São adicionados ao solo tanto por fenômenos naturais (intemperismo de rochas e minerais, emissões vulcânicas) como por ações antropogênicas (aterros sanitários, atividades industriais e de mineração, aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas). Sua concentração natural em solos não é preocupante, ou de pouco risco, pois o crescimento de plantas ou a qualidade da água não são afetados adversamente (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Alguns insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura são fonte de contaminação do ambiente por elementos-traço (Campos et al., 2005). Embora menos importantes do ponto de vista quantitativo, esses insumos (fertilizantes inorgânicos, calcários, esterco e lodos de esgoto) podem se constituir em fontes de poluição não-pontuais de solos. McBride e Spiers (2001) relatam, entretanto, que um aumento significativo do teor de elementos-traço nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas. Esses autores enfatizam ainda que, quando comparado a fertilizantes inorgânicos e esterco bovino, o uso de lodo de esgoto poderia resultar em adições muito maiores de elementos-traço ao solo.

A preocupação com a poluição por ETs como Cd, Ni e Pb se dá pela toxicidade que estes elementos apresentam aos animais e ao homem. Os efeitos nocivos causados à saúde pelos ETs variam de simples cefaléias até a carcinogenicidade, o que pode levar à morte dos indivíduos (Goldman, 1933; IPCS, 1995; Roels, et al., 1999; Waalkes, 2000; Moreira e Moreira, 2004).

O cultivo da batata é muito comum nas pequenas propriedades rurais e geralmente os agricultores empregam altas doses de fertilizantes no cultivo desta solanácea. Este ensaio exploratório teve como objetivo realizar

uma quantificação dos teores de Cd, Ni e Pb em áreas cultivadas com batata onde foram empregados no momento do plantio altas doses de fertilizantes. Trata-se de uma avaliação pontual onde se pretende avaliar o impacto imediato nos teores desses três elementos-traço no solo decorrente da pesada fertilização.

4.1.1 Hipóteses

1. Adubações minerais em altas doses aumentam o teor de ETs no solo;
2. O acúmulo dos elementos-traço solo não ultrapassará os limites considerados seguros do ponto de vista de riscos a saúde.

4.1.2 Objetivo

Quantificar o teor de Cd, Ni e Pb em solos cultivados com batata, onde a adubação mineral ocorreu em altas doses.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Coleta do solo

A coleta de solo foi realizada em latossolos de cinco áreas experimentais nos municípios de Lavras (Área I), Ipuiúna (Áreas II e III), Gonçalves (Área IV) e Senador Amaral (Área V) localizados no Estado de Minas Gerais. As parcelas amostradas são ilustradas nas Figuras 1, 2, 3 e 4. As cinco áreas encontravam-se em pousio. Em solos ao lado das áreas experimentais foram coletadas amostras de solo em estado natural para referência (mata). Foram retiradas das linhas de cultivo três amostras simples que foram homogenizadas compondo uma amostra composta da parcela.

As áreas haviam sido adubadas com 4 Mg ha⁻¹ do fertilizante comercial da fórmula NPK 04-12-08, que foi incorporado à camada arável. Após a adubação, as áreas foram cultivadas com vários clones de batata. As coletas das amostras de solo foram realizadas nas parcelas cultivadas com clones Ágata, CBM 9-10 e CBM 4-48, encontrados nas cinco áreas experimentais. As coletas foram feitas três repetições e em cada parcela foram realizadas três amostragem, caracterizando uma amostras compostas.

Área I											
1	46	47	92	93	138	139	184	185	230	231	Atlantic
2	45	48	91	94	137	140	183	186	229	232	Atlantic
3	44	49	90	95	136	141	182	187	228	233	Atlantic
4	43	50	89	96	135	142	CBM 9-10	188	227	234	Atlantic
5	42	51	88	97	134	143	180	189	226	235	Atlantic
6	41	52	87	98	133	144	179	190	225	236	Atlantic
7	40	53	86	99	132	145	178	191	224	237	270
8	39	54	85	100	131	146	177	192	223	238	269
9	38	55	84	101	130	147	176	193	222	239	268
CBM 9-10	37	56	83	102	129	148	175	194	221	240	267
11	36	57	82	103	128	149	174	195	220	241	266
12	35	58	81	104	127	150	173	196	219	242	265
13	34	59	80	105	126	151	172	197	218	243	264
14	33	60	79	106	125	152	171	198	217	244	263
15	32	61	78	107	ASTERIX	153	170	199	216	245	262
16	31	62	77	108	123	154	169	200	215	246	261
17	30	63	76	109	122	155	168	201	214	247	260
18	29	64	75	110	121	156	167	202	213	248	259
19	28	65	74	111	CBM 9-10	157	166	203	CBM 4-48	249	258
ASTERIX	27	66	73	112	119	158	165	204	211	250	257
21	CBM 4-48	67	72	113	118	159	164	205	210	251	256
22	25	68	71	114	117	160	163	206	209	252	255
23	24	69	70	115	116	CBM 4-48	162	207	208	ASTERIX	254

Figura 1. Croqui da área I (Município de Lavras-MG). As parcelas destacadas foram amostradas.

Area II										Area III																								
127	126	85	84	43	42	1	Agata	CBM 4-48	17	9	8	1																						
128	125	86	83	44	41	2			17	9	8	1																						
129	124	87	Agata	45	40	3			17	9	8	1																						
130	123	88	81	46	39	4			17	9	8	1																						
131	122	89	80	47	38	CBM 4-48	CBM 9-10	23	18	15	10	CBM 4-48	2																					
132	121	90	79	48	37	6		23	18	15	10		2																					
133	120	91	78	49	36	7		23	18	15	10		2																					
134	Agata	92	77	50	35	8		23	18	15	10		2																					
135	118	93	76	51	34	9	27	22	19	14	CBM 9-10	Agata	6																					
136	117	94	75	52	33	10	27	22	19	14			6																					
137	116	95	74	53	32	11	27	22	19	14			6																					
138	115	96	73	54	31	12	27	22	19	14			6																					
139	114	97	72	55	30	13	Atlc	286	285	268	21	20	13	CBM 4-48	CBM 9-10	5																		
140	113	98	71	56	29	14	Atlc	287	284	269	21	20	13			5																		
CBM 4-48	112	99	70	57	28	CBM 9-10	Atlc	288	283	270	21	20	13			5																		
CBM 9-10	111	100	69	58	27	16	300	289	282	271	21	20	13			5																		
143	110	101	68	59	26	17	299	290	281	272	267	258	257	248	247	238	237	228	227	218	217	208	207	198	197	188	187	178	177	168	167	158	157	148
144	109	102	67	60	25	18	298	291	280	273	266	259	256	249	246	Agata	236	229	226	219	216	209	206	199	196	189	186	179	176	169	166	159	156	149
145	108	103	66	61	24	19	297	292	279	274	265	260	255	250	245	240	235	230	225	220	215	210	205	200	195	190	185	180	175	170	165	160	155	150
146	107	104	65	62	23	20	296	293	278	275	264	261	254	251	244	CBM 4-48	234	231	224	221	214	211	204	201	194	191	184	181	174	171	164	161	154	151
147	106	105	64	63	22	21	295	294	277	276	263	262	253	252	243	242	233	CBM 9-10	223	222	213	212	203	202	193	192	183	182	173	172	163	162	153	152

Figura 2. Croqui das áreas II e III (Município de Ipuina-MG). As parcelas destacadas foram amostradas.

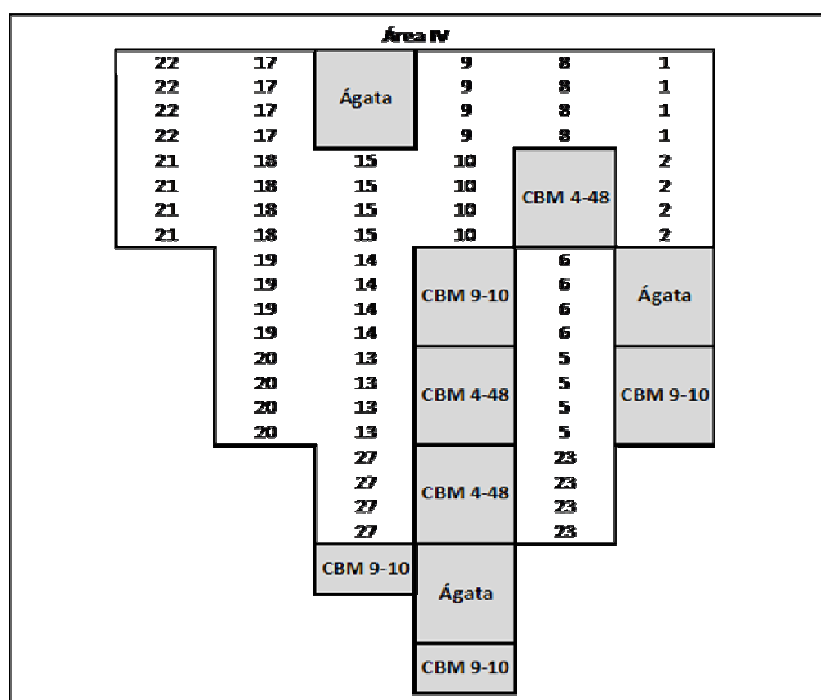


Figura 3. Croqui área IV (Município de Gonçalves-MG). As parcelas destacadas foram amostradas.

Área V				
1			22	23
1	CBM 9-10	CBM 4-48	22	23
1			22	23
1			22	23
1			22	23
2	10	13	21	CBM 4-48
2	10	13	21	
2	10	13	21	
2	10	13	21	
Agata	9	14	20	Agata
	9	14	20	
	9	14	20	
	9	14	20	
CBM 9-10	8	15	19	CBM 9-10
	8	15	19	
	8	15	19	
	8	15	19	
5	CBM 4-48	Agata	18	27
5			18	27
5			18	27
5			18	27
6	6	17	17	
6	6	17	17	

Figura 4. Croqui área V (Município de Senador Amaral-MG). As parcelas destacadas foram amostradas.

4.2.2. Preparo e extração de ETs das amostras

As amostras de solos coletadas nas áreas experimentais foram tamisadas em peneira de 2,0 mm de abertura e secas ao ar livre. Após, separam-se sub-amostras para determinações de atributos químicos e físicos das áreas (Tabela 1), segundo metodologia descrita em Tedesco et al. (1995).

As amostras para as análises de Cd, Ni e Pb foram maceradas em gral e pistilo, ambos de ágata, até passarem por uma peneira descartável de náilon de 0,15 mm de malha. Para a extração dos ETs das amostras pelo método 3051A (USEPA, 1998), 0,500 ± 0,001 g da amostra foram digeridos em 10 mL de HNO₃ concentrado em tubos de Teflon[®] PTFE a uma pressão de 0,76 MPa por dez minutos em forno de microondas a 175°C. O extrato obtido após a digestão foi filtrado em papel filtro 0,45 µm, lavando-se as paredes dos tubos com 10 mL de água bidestilada para remoção de eventuais resíduos que tenham ficado retidos nas paredes.

As amostras foram analisadas em triplicata e para cada bateria utilizou-se uma amostra do padrão NIST SRM 2709, específica para solo, como referência do teor de elementos-traço e uma amostra em branco para controle.

O teor de Cd, Ni e Pb nas amostras foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite.

4.3.3. Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). O programa estatístico utilizado foi o SAS Learning Edition 2.0 SAS, (2004).

Tabela 1. Atributos químicos e físicos do solo das áreas experimentais

Experimento	Solo	pH _{H₂O} ¹	P ²	K ²	Ca ³	Mg ³	Al ³	H+Al ⁴	CTC _{efetiva}	MO ⁵	Fe ²	Zn ²	Cu ²	Mn ²
		----- mg dm ⁻³ -----			----- cmol _c dm ⁻³ -----				dag kg ⁻¹	----- mg dm ⁻³ -----				
Área I	Referência	6,0	4,0	30	3,0	0,6	0,1	2,9	3,8	1,9	39,9	4,2	3,3	45,7
	Cultivado	5,5	5,2	53	1,8	0,6	0,2	5,6	2,7	2,2	38,3	5,3	3,7	21,9
Área II	Referência	4,9	4,0	86	0,3	0,5	1,2	13,7	14,7	4,1	105,7	0,8	0,6	7,6
	Cultivado	5,5	5,2	53	1,8	0,4	0,3	6,3	2,7	2,2	64,3	0,9	0,5	10,1
Área III	Referência	4,9	4,0	86	0,3	0,5	1,2	13,7	14,7	4,1	105,7	0,8	0,6	7,6
	Cultivado	5,5	13,2	55	1,8	0,4	0,3	6,3	2,6	2,7	63,9	1,0	0,5	9,6
Área IV	Referência	5,0	10,8	101	0,4	0,3	1,8	12,3	2,8	3,4	83,5	2,2	0,6	37,2
	Cultivado	5,0	49,8	123	1,8	0,5	1,2	12,3	3,8	4,6	51,1	3,4	0,3	36,8
Área V	Referência	4,4	8,2	50	0,1	0,1	2,5	19,1	2,8	4,8	98,3	8,5	1,7	0,3
	Cultivado	5,0	51,1	41	1,1	0,1	0,4	5,0	1,7	1,6	119,2	10,5	1,7	2,3

¹ Relação 1:2,5; ² Extrator Mehlich 1; ³ Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ⁴ SMP; ⁵ Oxidação Na₂Cr₂O₇ (4N) + H₂SO₄ (10N)

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Cd, Ni e Pb quantificados nas amostras de solo encontram-se na Tabela 2. Os teores de Cd apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) somente nas áreas I e V. Na área I, no clone CBM 9-10 o teor de Cd foi cinco vezes superior ao valor de referência, embora abaixo dos limites considerados como aceitáveis. Uma hipótese que poderia se formular a priori, seria que os clones Ágata e CBM 4-48 teriam absorvido maiores quantidades do elemento que a CBM 9-10 nesta área.

Para o Ni, igualmente, as diferenças também foram encontradas nas áreas I e V. Na área I detectou-se um teor de Ni de até cerca de 50 vezes maior do que ao da área de referência. Para o Pb, somente na área V os teores encontrados foram inferiores ao da área de referência; nas demais áreas não houve diferenças significativas com a referência. Observa-se que, no geral, embora não tenha havido diferenças significativas, que há uma tendência dos teores de Cd, Ni e Pb serem maiores que os valores de referência (mata), naturalmente decorrentes da alta taxa de aplicação fertilização realizada nas áreas.

Alguns autores vêm pesquisando a influência do uso de fertilizantes na agricultura no que se refere a questão do acúmulo de ETs no solo. Resultados obtidos por McBride e Spiers (2001) revelam que um aumento significativo do teor de elementos-traço nos solos em função da aplicação de fertilizantes pode levar décadas. Entretanto, isto não foi confirmado neste trabalho. Porém, alguns pesquisadores afirmam que em muitos solos agrícolas os elementos-traço podem se acumular em concentrações superiores ao dobro das encontradas em áreas com vegetação nativa, devido ao uso repetido e, ou, em altas doses dos fertilizantes (Fowler, 1980; Abolino et al., 2002; Mann et al., 2002; Marchiori, 2003; Chen et al., 2008).

Tabela 2. Teores totais de Cd, Ni e Pb no solos dos Municípios de Lavras, Ipuiúna, Gonçalves e Senador Amaral–MG

Solo	Cd	Ni	Pb	
	----- mg kg ⁻¹ -----			
Área I	Referência	0,012 b	1,73 b	15,79 a
	ÁGATA	0,033 ab	88,7 a	16,56 a
	CBM 9-10	0,062 a	81,20 a	19,17 a
	CBM 4-48	0,023 ab	62,40 ab	18,84 a
Área II	Referência	0,010 a	0,40 a	9,55 a
	ÁGATA	0,017 a	1,00 a	9,57 a
	CBM 9-10	0,015 a	0,40 a	9,92 a
	CBM 4-48	0,016 a	7,00 a	9,91 a
Área III	Referência	0,010 a	0,40 a	9,55 a
	ÁGATA	0,015 a	2,00 a	11,02 a
	CBM 9-10	0,015 a	1,47 a	9,62 a
	CBM 4-48	0,015 a	1,07 a	10,60 a
Área IV	Referência	0,073 a	2,40 a	16,98 a
	ÁGATA	0,111 a	2,70 a	20,94 a
	CBM 9-10	0,113 a	2,63 a	20,49 a
	CBM 4-48	0,076 a	3,63 a	21,42 a
Área V	Referência	0,022 b	3,90 a	26,49 a
	ÁGATA	<LD b	0,034 b	16,02 b
	CBM 9-10	0,039 a	0,067 b	17,68 b
	CBM 4-48	0,030 a	0,024 b	15,76 b
NIST (2709)	0,48 (0,38±0,1*)	107,2 (88±5*)	14,06 (18,9±0,5*)	

Médias seguidas pela mesma letra na coluna para cada área não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. * Valor certificado no padrão.

Embora a adição dos fertilizantes tenha resultado em aumento dos teores de P nos solos cultivados (Tabela 1), não se observou correlação significativa entre os teores dos ETs Cd, Ni e Pb e os teores de P presentes no solo. Provavelmente esta falta de correlação esteja associada ao pequeno número de amostras analisadas, o que justifica a inclusão de novas áreas no estudo. Chen et al. (2008) encontraram correlações entre os teores de Cd e Pb com os de P e Zn no solo. No entanto os autores avaliaram um número grande de amostras de solo ($n > 1000$).

Outro resultado que se deve levar em consideração é que no processo de extração das amostras pelo método 3051A obteve-se sucesso na recuperação das concentrações dos ETs na amostra padrão (NIST 2709). Este resultado indica que o procedimento analítico foi realizado com eficácia. O percentual desejado seria a partir 90% de recuperação dos elementos e neste estudo a recuperação dos ETs ainda foi superior. Atualmente, na literatura nacional, ainda encontram-se escassos resultados que se referem à quantificação de ETs em amostras padrão como NIST.

Para um melhor entendimento dos fatores que levaram aos acúmulos observados nos teores de ETs nos solos cultivados com batata, análises dos diferentes insumos utilizados nas áreas ainda deverão ser feitas. Da mesma forma, análises do produto colhido encontram-se em andamento para avaliar o potencial de absorção e translocação dos ETs pelos diferentes clones de batata estudados. Ressalta-se, entretanto, que os teores dos ETs encontrados nos solos cultivados encontram-se dentro de limites aceitáveis do ponto de vista de avaliação de risco à saúde (Guilherme e Marchi, 2007).

Como mencionado anteriormente, este trabalho foi exploratório e depende para sua conclusão do prosseguimento das pesquisas. Entretanto, já pôde ser observado que a aplicação de altas doses de fertilizantes comerciais já alteraram os teores de elementos-traço nos solos, aumentando-os (neste ensaio não foi ainda computado o acumulado pelos clones de batata). Isto pode ser uma indicação que pode-se alcançar teores considerados não seguros em menor espaço de tempo.

As diferenças encontradas nos teores de Cd, Ni e Pb entre as áreas experimentais, possivelmente pode estar associada também, a diferenças na

absorção dos ETs entre os clones, aos atributos químicos e mineralógicos das áreas experimentais.

4.4 CONCLUSÕES

1. Nas áreas experimentais adubadas com altas doses de fertilizante comercial e cultivados com diferentes clones de batata, no período de um cultivo, detectaram-se, em geral, teores de Cd, Ni e Pb maiores do que os encontrados nos solos das áreas de referência;

2. Os teores totais de Cd, Ni e Pb encontrados nos solos cultivados das áreas experimentais estiveram abaixo dos limites considerados como aceitáveis atualmente sob de vista de avaliação de risco à saúde.

CAPÍTULO IV

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL

5.1 INTRODUÇÃO

Geralmente, o teor total de elementos-traço é o índice utilizado para avaliar o grau de contaminação e, ou, poluição de solos. No entanto, o teor total do elemento não é um indicativo adequado para estimar a disponibilidade dos ETs no solo, pois somente parte deste pode ter mobilidade no perfil e ser disponível para a absorção pelas plantas. Os ETs podem ser encontrados no solo nas formas: solúveis, trocáveis, quimiossorvido, ligados a materiais orgânicos insolúveis e precipitados (Alloway, 1995). As formas solúveis e trocáveis são consideradas prontamente móveis e disponíveis para as plantas (Sastre et al., 2001), enquanto as adsorvidas nas entrecamadas das argilas, precipitadas como carbonatos, ligadas a óxidos ou complexadas pela matéria orgânica podem ser consideradas menos disponíveis (Sposito et al., 1982).

Dentre os métodos disponíveis para avaliar as formas em que os elementos-traços (ETs) encontram-se no solo, métodos de extração seqüencial vêm sendo bastante usados pela comunidade científica. Nestes métodos, os ETs contidos em materiais sólidos, como em solos, podem ser extraídos seletivamente pelo uso de extratores apropriados. Cada procedimento, apresenta um grupo de extratores que deve extrair especificamente a forma química para o qual o mesmo foi escolhido (Tessier et al., 1979). Dependendo do método empregado, o fracionamento pode separar as formas de ETs no solo de cinco a oito frações; o procedimento inicia com um extrator fraco e finaliza com um mais forte (Kabala e Singh, 2001).

A extração seqüencial em solos que receberam doses de lodo petroquímico durante seis anos, por Gaivizzo (2001), em um Argissolo Vermelho-amarelo eutrófico, mostrou que as maiores quantidades de Pb foram encontradas nas frações orgânica e residual; o Ni ocorreu principalmente na fração mineral, enquanto que o Cd distribuiu-se entre a fração mineral e a orgânica. Costa et al. (2007); verificando a distribuição de ETs em amostras de

seis solos contaminados por dez anos, verificaram que o Pb ficou retido predominantemente nas frações orgânica e residual. A retenção do Ni ocorreu principalmente na fração residual e o Cd nas frações solúvel e trocável.

5.1.1 Hipótese

Os impactos no ambiente de elementos-traço podem ser estimados por extrações seqüenciais, pois as frações solúveis e trocáveis do método são as formas de maior mobilidade no solo, passíveis de serem absorvidas pelas plantas, sendo assim as formas de maior risco potencial.

5.1.2 Objetivo

Avaliar por meio de extração seqüencial, em quais frações os elementos Cd, Ni e Pb encontram-se ligados em amostras de solos do Rio Grande do Sul em que foram adicionados sais destes metais.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no laboratório de Química do Solo da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando-se amostras de dez solos (Tabela 1), saturadas previamente com Cd, Ni e Pb (1.000 mg kg^{-1}). Os solos usados fazem parte de um banco de solos pertencente a UFRGS. Estes solos quando coletados, apresentavam-se em seu estado natural. Os elementos-traço foram adicionados às amostras dos solos sob duas maneiras: isoladamente, caracterizando um sistema não competitivo e simultaneamente, para caracterizar um sistema competitivo. Após a adição dos metais, as amostras permaneceram umedecidas em frascos de polietileno durante 180 dias. Mais detalhes dos procedimentos utilizados estão descritos em Silveira (2002) e Costa (2005).

5.2.1 Obtenção da fração solúvel em água – F1

Pesou-se aproximadamente $1 \pm 0,001 \text{g}$ de amostra seca em frasco (polietileno) de centrífuga de 50 mL com tampa e adicionou-se 20 mL de H_2O deionizada. Posteriormente, agitou-se a suspensão por 2 horas em agitador horizontal para então as amostras serem centrifugadas por 15 min a 2.500 rpm. Subsequentemente filtrou-se o sobrenadante em membrana de filtração com orifício de $8 \mu\text{m}$. Após cada filtragem, lavou-se o filtro três vezes com H_2O deionizada. No extrato obtido, adicionaram-se duas gotas de HNO_3 concentrado. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno.

5.2.2 Obtenção da fração trocável – F2

Lavou-se o resíduo da extração anterior com 20 mL de água deionizada, agitando-o horizontalmente por 5 minutos. Após, centrifugou-se por 15 min a 2.500 rpm. Nas amostras, adicionaram-se 20 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, agitou-se a suspensão por duas horas em agitador

horizontal, centrifugou-se por 15 min a aproximadamente 2.500 rpm. Subsequentemente filtrou-se o sobrenadante em membrana de filtração com orifício de 8 μm . Após cada filtração, lavou-se o filtro três vezes com H_2O deionizada. No extrato obtido adicionaram-se duas gotas de HNO_3 concentrado. As amostras foram armazenadas em frasco de polietileno.

5.2.3 Obtenção da fração orgânica – F3

Lavou-se o resíduo da extração anterior com 20 mL de água deionizada agitando-o horizontalmente a 150 oscilações por minuto por cinco minutos. Após, centrifugou-se por 15 min a aproximadamente 2.500 rpm. Nas amostras, adicionaram-se 20 mL de DTPA $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e ajustou-se o pH para 5,3. Posteriormente, agitou-se a suspensão por duas horas em agitador horizontal a 150 oscilações por minuto, para então centrifugar-se por 15 min a 2.500 rpm. Subseqüentemente, filtrou-se o sobrenadante em membrana de filtração com orifício de 8 μm . Após cada filtração, lavou-se o filtro três vezes com H_2O deionizada. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno.

5.2.4 Obtenção da fração orgânica – F4

Lavou-se o resíduo da extração anterior com 20 mL de água deionizada agitando-o horizontalmente por cinco minutos. Após, centrifugou-se por 15 min a aproximadamente 2.500 rpm. Nas amostras, adicionaram-se 20 mL de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente agitou-se a suspensão por duas horas em agitador horizontal, centrifugando-se por 15 min a 2.500 rpm. Subsequentemente, filtrou-se o sobrenadante em membrana de filtração com orifício de 8 μm . Após cada filtração, lavou-se o filtro três vezes com H_2O deionizada. As amostras foram armazenadas em frasco de polietileno.

5.2.5 Obtenção da fração ligada aos óxidos de Mn – F5

Lavou-se o resíduo da extração anterior com 20 mL de água deionizada agitando-o horizontalmente por cinco minutos. Após, centrifugou-se por 15 min a 2500 rpm. Nas amostras, adicionaram-se 50 mL de NH_2OH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ajustando o pH a 2,0 com HCl . Agitou-se o material por 30 min em agitador horizontal. Posteriormente, agitou-se a suspensão por duas horas em

agitador horizontal para então realizar centrifugação por 15 min a 2.500 rpm. Subsequentemente, filtrou-se o sobrenadante em membrana de filtração com orifício de 8 μm . Após cada filtragem, lavou-se o filtro três vezes com H_2O deionizada. No extrato obtido adicionaram-se duas gotas de tolueno. As amostras foram armazenadas em frasco de polietileno.

5.2.6 Obtenção da fração ligada aos óxidos de Fe mal-cristalizados – F6

Lavou-se o resíduo da extração anterior com 20 mL de água deionizada agitando-o horizontalmente por cinco minutos. Após, centrifugou-se por 15 min a 2500 rpm. Nas amostras, adicionaram-se 40 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} e $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L^{-1} ajustando o pH em 3,0 (a extração foi desenvolvida no escuro, recobrindo-se os tubos de centrifuga com papel alumínio). Posteriormente, agitou-se a suspensão por duas horas em agitador horizontal, centrifugando-se por 15 min a 2.500 rpm. Subsequentemente filtrou-se o sobrenadante em membrana de filtração com orifício de 8 μm . Após cada filtragem, lavou-se o filtro três vezes com H_2O deionizada. No extrato obtido; adicionaram-se duas gotas de tolueno. As amostras foram armazenadas em frasco de polietileno.

5.2.7 Obtenção da fração ligada aos óxidos de Fe cristalizados – F7

Lavou-se o resíduo da extração anterior com 20 mL de água deionizada agitando-o horizontalmente por cinco minutos. Após, centrifugou-se por 15 min a 2500 rpm. Nas amostras, adicionaram-se 50 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} + $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L^{-1} e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0,1 mol L^{-1} . Posteriormente agitou-se a suspensão por duas horas em agitador horizontal para então centrifugar-se por 15 min a 2.500 rpm. Subseqüentemente, filtrou-se o sobrenadante em membrana de filtração com orifício de 8 μm . Após cada filtragem, lavou-se o filtro três vezes com H_2O deionizada. No extrato obtido adicionaram-se duas gotas de tolueno. As amostras foram armazenadas em frasco de polietileno.

5.2.8 Obtenção da fração residual – F8

Lavou-se o resíduo da extração anterior com 20 mL de água deionizada agitando-o horizontalmente por cinco minutos. Após, centrifugou-se por 15 min a 2.500 rpm. Secaram-se as amostras em estufa a 50°C. Posteriormente, pesou-se 0,25 g de amostra para então serem submetidas à extração total dos ETs com $\text{NHO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, em bloco digestor, segundo o método USEPA 3050 B (Usepa, 1998).

Tabela 1. Atributos químicos e mineralógicos das amostras de solo submetidos a extração sequencial

Solo	Sigla	Material de Origem	pH _{H2O}	Fe ₂ O ₃		MO	Areia	Silte	Argila	CTC _{pH 7,0}
				ditionito	oxalato					
							g kg ⁻¹			cmol _c dm ⁻³
Cambissolo Húmico Alumínico típico	CHa	Basalto	4,4	41,16	9,13	16,65	130	480	390	49,3
Latossolo Vermelho Aluminoférrico	LVaf	Basalto	4,9	149,91	4,28	36,7	100	280	620	17,6
Latossolo Vermelho Distroférrico nitossólico	LVdf	Basalto	4,9	179,96	4,37	45,6	130	250	620	14,0
Latossolo Vermelho Distrófico típico	LVd	Basalto	5,2	36,47	2,06	30,6	580	100	320	6,4
Chernossolo Ebânico Carbonático vértico	Mek	Sedimentos de Basalto	5,1	12,07	4,78	22,6	120	570	310	17,4
Argissolo Vermelho Distrófico latossólico	PVd 1	Argilito	4,9	16,42	0,89	8,6	505	250	210	5,2
Argissolo Vermelho Distrófico típico	PVd 2	Granito	5,0	8,7	0,92	20,2	620	130	250	6,6
Neossolo Litólico Distrófico típico	RLd	Xisto	4,5	7,2	2,80	31,6	-	-	-	26,2
Neossolo Quartzarênico Hidromórfico típico	RQg	Sedimentos Costeiros Recentes	4,6	0,68	0,74	17,8	850	40	80	3,5
Planossolo Háptico Eutrófico vértico	Sxe	Siltito	4,9	15,84	6,50	22,1	306	410	230	11,8

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A extração seqüencial mostrou diferenças na distribuição dos ETs Cd, Ni e Pb entre solos e frações e entre os sistemas avaliados, não competitivo e competitivo.

5.3.1 Teores de Cd nas frações do solo

Os teores de Cd encontrados nas diferentes frações do solo, nos sistemas não competitivo e competitivo, são mostrados na Tabela 2. A distribuição percentual do ET nas diferentes frações é apresentada nas Figuras 1 e 2. De uma maneira geral, no sistema não competitivo, o cádmio localizou-se predominantemente na fração trocável, com exceção da amostra do Neossolo Quartzarênico, o que não era esperado, tendo em vista seus atributos (Tabela 1). Este mesmo fato repetiu-se também para o Ni e o Pb, como descrito posteriormente. No Chernossolo Ebânico, observa-se que fração orgânica pode reter porção significativa deste metal em solos com atributos semelhantes a ele (Tabela 1).

Estes resultados sugerem que, na maioria dos casos, este elemento no solo é complexado em sua maior parte como complexo de esfera-externa, com ligações de baixa energia (eletrostáticas), o que pode indicar que o Cd possa ser muito móvel no solo. A presença do Cd nas frações solúvel e trocável também foram constatadas por Costa et al. (2007) em amostras de seis solos contaminados por ETs há mais de dez anos.

Neste trabalho, o Cd no sistema não competitivo foi encontrado principalmente na fração trocável, como mencionado anteriormente. Provavelmente a presença deste elemento em quantidades expressivas na fração trocável foi devida à competição com Ni e Pb que foram quimissorvidos preferencialmente em relação ao Cd.

Quando houve competição do Cd com o Ni e com o Pb pelos sítios de adsorção no complexo sortivo do solo, a distribuição deste elemento nas diferentes frações, entre os solos, foi afetada diferentemente (Tabela 2 e Figuras 1 e 2). No latossolo LVaf, por exemplo, o Cd concentrou-se nas frações orgânica e trocável. No argissolo PVd2 e no cambissolo CHa;; a maior quantidade do elemento foi detectada na fração residual (cerca de 50%). Porém, de uma maneira geral, na maioria das amostras o cádmio ficou retido na fração trocável. Estes dados indicam que os atributos químicos e mineralógicos dos solos podem afetar acentuadamente a distribuição do cádmio nas diferentes frações.

Assim, espera-se que em condições de baixa competição com outros cátions, o Cd apresente tendência de permanecer em formas mais disponíveis, mas também pode se localizar em formas menos disponíveis, como adsorvido especificamente à matéria orgânica, minerais silicatados e óxidos em função dos atributos químicos e mineralógicos dos solos. O' Connor et al. (1984), em estudo de adsorção de Cd, observaram que os mecanismos de adsorção específica e reações de troca foram responsáveis pela retenção do ET em solos. Os autores verificaram que quando o Cd foi adicionado em concentrações entre 0,01 e 10 mg L⁻¹, o mecanismo que determinou retenção do mesmo foi a adsorção específica. Quando a adição do ET foi em concentrações entre 100 e 1.000 mg L⁻¹, predominaram as reações de troca (ligações eletrostáticas).

Tabela 2. Teor de Cd nas frações do solo dos solos em sistema competitivo e não competitivo

Solo	Sistema	Frações seqüenciais								Σ
		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	
----- mg kg ⁻¹ -----										
LVaf	Não competitivo	48,80	782,56	125,74	27,06	12,62	23,98	11,49	42,25	1.074,49
	Competitivo	100,48	592,71	518,40	72,58	8,79	8,05	0,08	0,00	1.301,09
LVdf	Não competitivo	39,43	835,38	108,08	72,37	20,27	18,37	14,49	30,40	1.138,80
	Competitivo	82,96	814,64	92,94	68,12	5,60	8,56	0,18	0,00	1.073,01
LVd	Não competitivo	62,70	834,41	93,65	29,03	8,79	4,08	2,50	45,16	1.080,32
	Competitivo	106,41	553,55	97,79	17,39	6,24	1,02	0,08	217,52	1.000,00
PVd 1	Não competitivo	70,45	805,50	39,66	27,50	8,15	1,02	1,50	53,78	1.007,56
	Competitivo	304,93	69,94	43,80	22,94	2,41	2,02	1,05	20,50	1.007,59
PVd 2	Não competitivo	76,59	891,76	65,86	17,04	4,97	1,02	1,00	58,24	1.116,48
	Competitivo	193,64	259,81	68,12	16,50	1,14	1,02	0,05	459,71	1.000,00
CHa	Não competitivo	158,04	639,91	38,14	34,13	8,15	1,02	1,00	119,60	1.000,00
	Competitivo	185,63	266,34	38,45	13,24	4,33	1,02	0,05	490,94	1.000,00
Mek	Não competitivo	34,59	726,34	384,66	43,82	10,71	7,65	1,00	38,77	1.247,53
	Competitivo	60,71	984,36	209,80	23,92	3,05	5,81	0,18	0,00	1.287,82
RLd	Não competitivo	39,11	861,88	32,28	29,28	13,89	1,02	1,00	78,46	1.056,92
	Competitivo	56,55	847,28	90,67	19,17	6,24	1,02	0,20	0,00	1.021,14
RQg	Não competitivo	86,62	362,69	48,67	9,89	3,69	1,53	5,00	481,91	1.000,00
	Competitivo	109,68	108,19	12,05	7,60	1,78	1,22	0,05	759,43	1.000,00
Sxe	Não competitivo	33,29	898,87	94,86	29,28	11,98	7,14	4,50	81,89	1.161,82
	Competitivo	90,68	935,40	351,78	18,58	10,71	1,02	0,05	0,00	1.408,22

F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

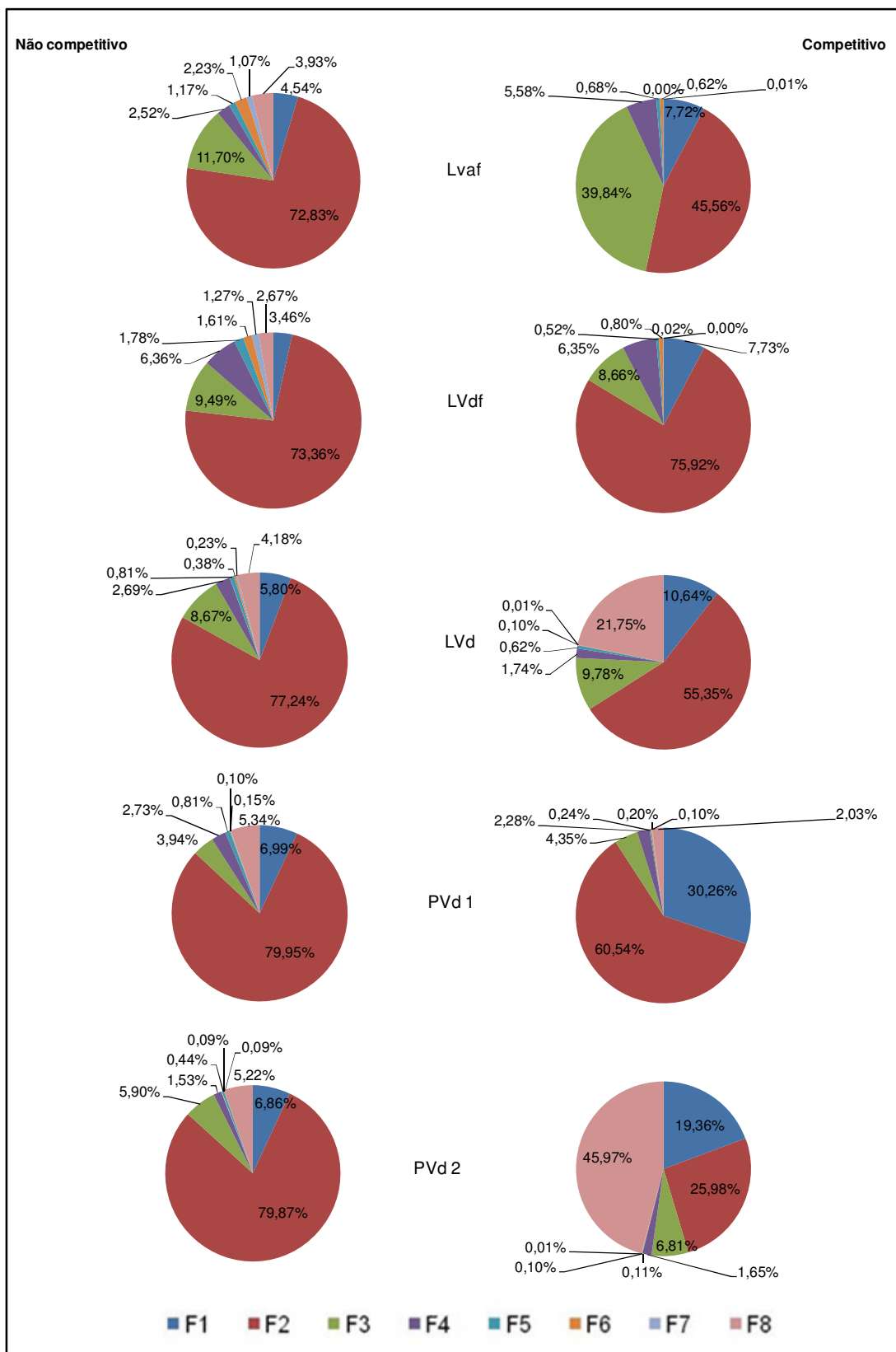


Figura 1. Percentual de Cd nas frações seqüenciais extraídas dos solos.

F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

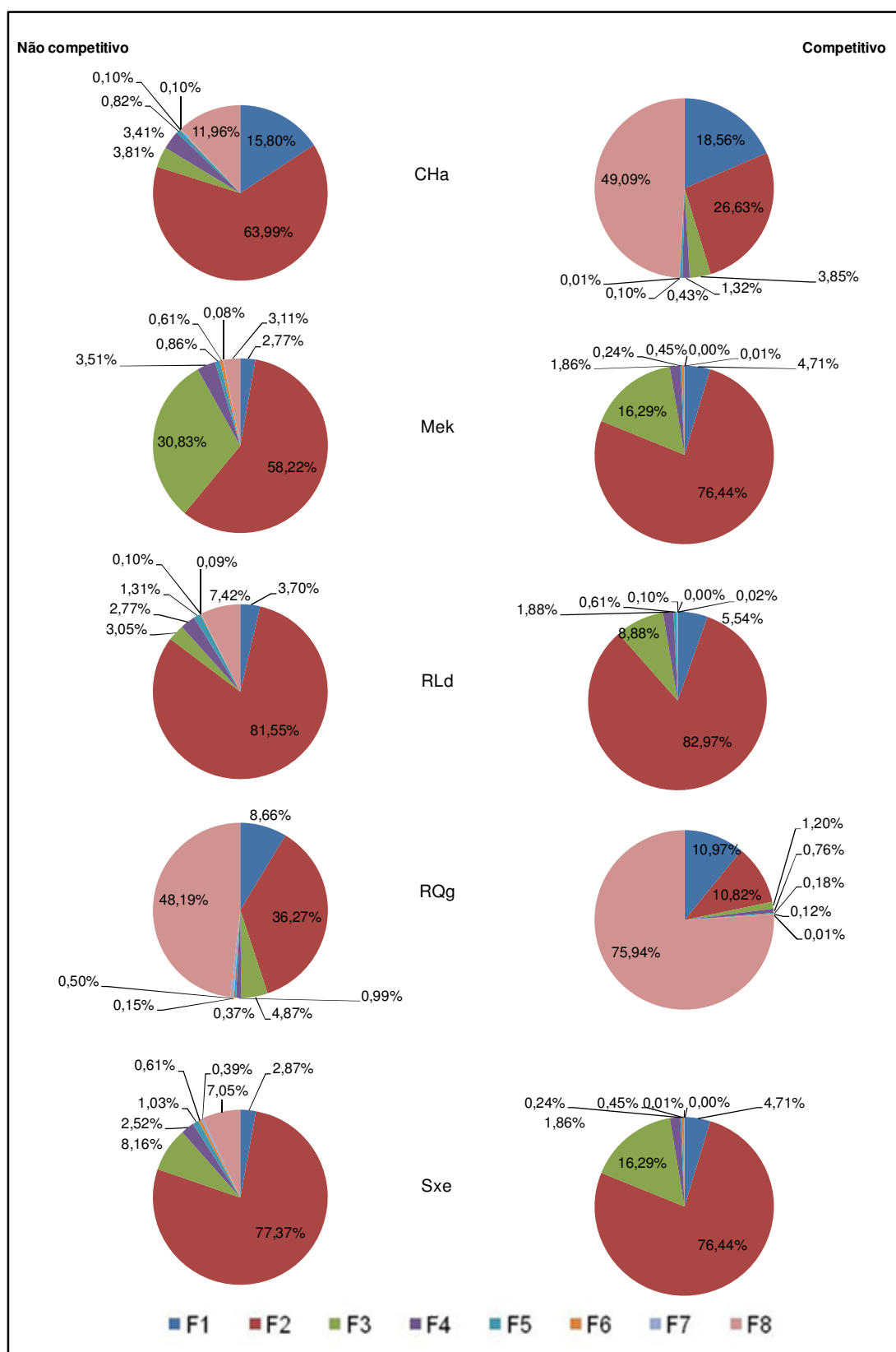


Figura 2. Percentual de Cd nas frações seqüenciais extraídas dos solos. F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

5.3.2 Teores de Ni nas frações do solo

Os teores de Ni determinados nas diferentes frações do solo são mostrados na Tabela 3. O percentual do ET nas diferentes frações da extração seqüencial é apresentado nas figuras 3 e 4. O Ni apresentou predominantemente maior percentual na fração residual. Este resultado evidencia que este elemento participa de reações no solo formando complexos de esfera interna, com ligações de alta energia (covalentes). A presença do Ni nas frações solúvel e trocável também foi observada neste estudo. Os resultados encontrados corroboram com os obtidos por Borges e Coutinho (2004) e Costa (2005), trabalhando com amostras de um Latossolo Vermelho Eutroférico e um Neossolo Quartzarênico Ortico típico e amostras de seis solos contaminados por ETs por mais de dez anos.

Como neste trabalho a concentração de Ni adicionada às amostras foi alta (1.000 mg kg^{-1}), o ET passou a realizar ligações de menor energia com as cargas de superfície do solo (eletrostáticas), justificando assim sua presença nas frações solúvel e trocável (O' Connor et al., 1984).

A presença do Ni na fração orgânica também merece ser destacada. A presença do ET nesta fração deve-se ao fato de que a eletronegatividade do Ni^{2+} é similar a do Cu^{2+} e a estrutura eletrônica favorece a formação de complexos estáveis com a matéria orgânica, como o Cu^{2+} .

Tabela 3. Teor de Ni nas frações do solo dos solos em sistema competitivo e não competitivo

Solo	Sistema	Frações seqüenciais								
		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	Σ
		----- mg kg ⁻¹ -----								
LVaf	Não competitivo	41,85	379,50	167,92	49,40	26,84	52,27	27,25	254,98	1.000,00
	Competitivo	51,12	269,08	140,73	40,17	2,08	27,07	2,99	476,76	1.010,00
LVdf	Não competitivo	63,87	233,56	27,38	19,83	16,75	19,00	21,68	607,94	1.010,00
	Competitivo	42,36	337,43	132,29	40,90	7,58	22,94	6,70	409,79	1.000,00
LVd	Não competitivo	48,70	341,10	181,52	15,43	27,75	2,40	15,18	377,92	1.010,00
	Competitivo	53,31	257,02	37,25	25,75	13,09	3,87	11,34	598,55	1.000,00
PVd 1	Não competitivo	70,79	260,78	29,76	10,39	19,50	1,47	13,32	613,98	1.020,00
	Competitivo	59,88	188,67	24,84	19,00	4,83	1,67	5,21	696,10	1.000,20
PVd 2	Não competitivo	38,07	344,94	33,67	11,39	36,00	17,07	16,11	503,75	1.001,00
	Competitivo	98,70	474,13	28,84	19,73	1,17	8,17	3,91	369,34	1.004,00
CHa	Não competitivo	112,31	241,24	37,44	14,80	23,17	11,93	22,61	536,50	1.000,00
	Competitivo	96,87	180,63	21,79	18,27	3,00	1,47	2,99	675,58	1.000,60
Mek	Não competitivo	33,04	567,69	107,27	15,43	25,00	17,07	20,75	213,75	1.000,00
	Competitivo	34,33	389,70	73,02	22,46	3,92	5,33	4,84	468,40	1.002,00
RLd	Não competitivo	33,04	479,36	39,33	10,39	26,84	9,93	16,11	385,20	1.000,20
	Competitivo	32,87	345,47	45,06	19,73	5,75	1,67	2,99	556,46	1.010,00
RQg	Não competitivo	67,01	87,37	29,90	7,25	7,58	1,47	6,82	796,61	1.004,00
	Competitivo	60,61	43,82	9,51	16,08	4,83	7,53	16,91	840,70	1.000,00
Sxe	Não competitivo	47,51	467,84	95,32	14,80	22,25	2,47	16,11	334,71	1.001,00
	Competitivo	57,69	333,41	69,37	19,73	7,58	2,40	4,48	505,53	1.000,00

F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

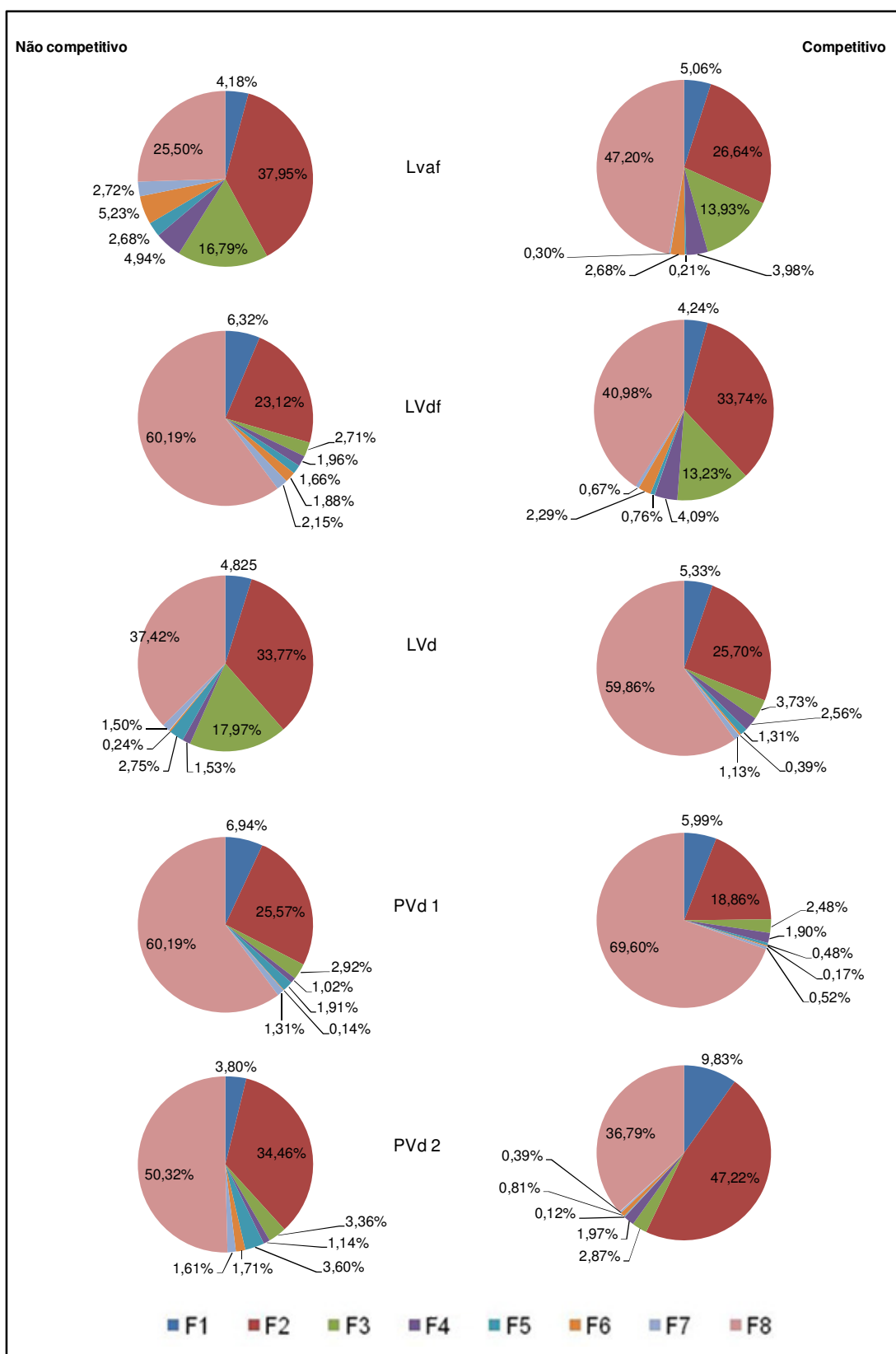


Figura 3. Percentual de Ni nas frações seqüenciais extraídas dos solos.

F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

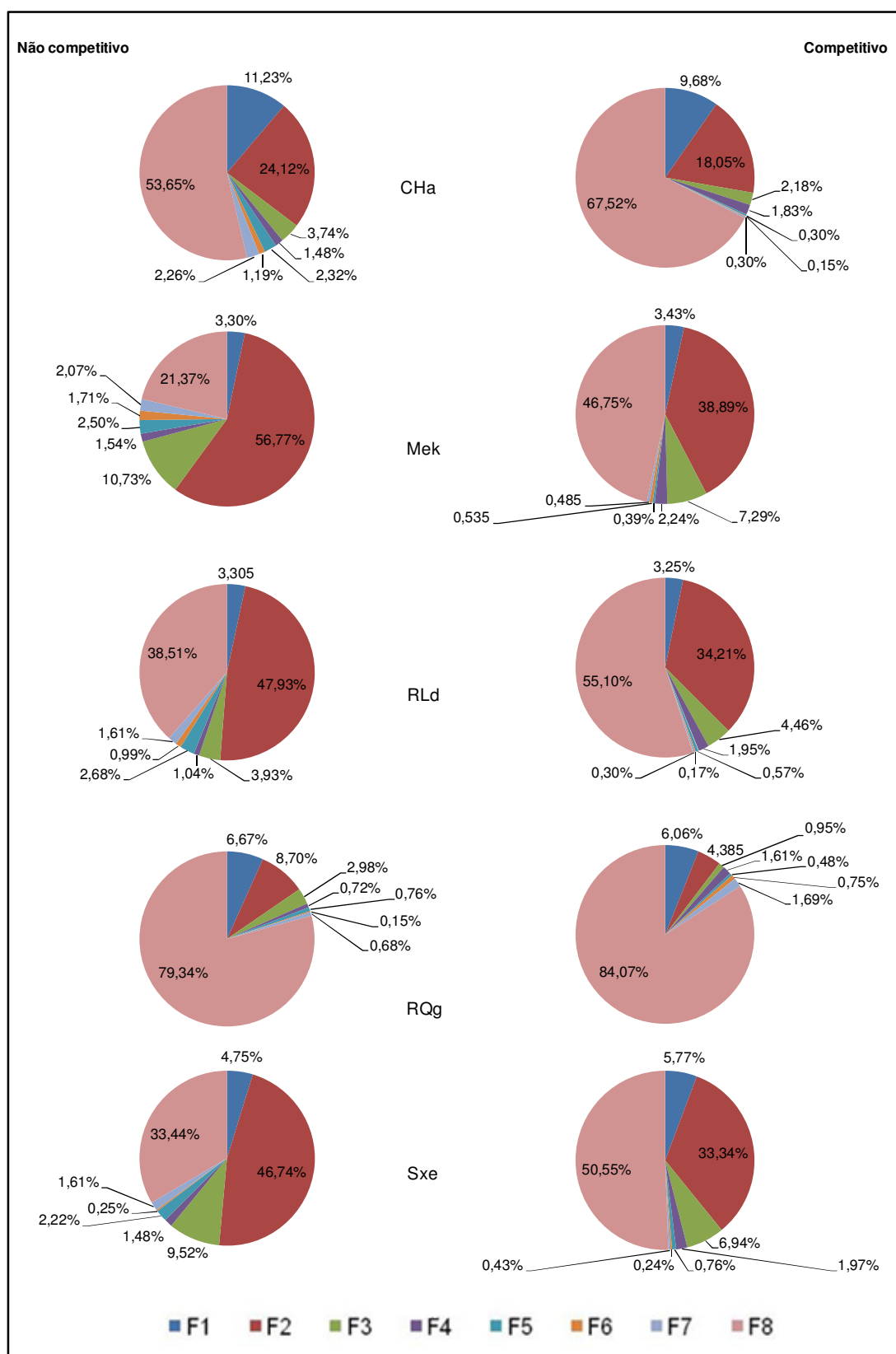


Figura 4. Percentual de Ni nas frações seqüenciais extraídas dos solos. F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

5.3.3 Teores de Pb nas frações do solo

Os teores de Pb determinados nas diferentes frações do solo são mostrados na Tabela 4. A distribuição percentual do ET nas diferentes frações da extração seqüencial é apresentada nas Figuras 5 e 6. Observa-se que o Pb predominou nas frações orgânica (DTPA) e residual em todas amostras dos solos, sem e com competição com os outros dois elementos. Estes resultados corroboram com os encontrados por Borges e Coutinho (2004) em amostras de um Latossolo Vermelho Eutroférico e um Neossolo Quartzarênico Ortico típico e os encontrados por Costa (2005) e por Costa et al.(2007), em amostras de seis solos contaminados com ETs há dez anos. Araújo et al. (2002) também verificaram em 12 classes de solos brasileiros que o chumbo apresentou maior afinidade pelo grupo funcional OH presente na superfície da caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas.

A distribuição do Pb nas frações dos solos mostra a dinâmica deste elemento em solos contaminados e concorda com Alloway (1995), que cita que o Pb tem como característica, apresentar alta adsorção e baixa mobilidade, sendo assim pouco disponível para absorção pelas plantas. Ainda é importante destacar a presença de Pb na fração F7 (óxidos de Fe). O Pb apresentou quantidades significativas nesta fração nas amostras com altos teores de óxidos de Fe (LVaf, LVdf e CHa), sem ou com competição com o Cd e o Ni. McBride (1994) considera o Pb o elemento-traço menos móvel no solo, pois pode ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e ainda precipitado na forma de carbonato, fosfato ou hidróxido em pH alcalino.

Neste estudo, ainda pôde ser verificado a quantidade expressiva do Pb na fração trocável. Este resultado provavelmente seja explicado pela alta adição deste metal nas amostras dos solos (1.000 mg kg^{-1}). Neste estudo, isso pôde ser evidenciado pelas pequenas porcentagens do elemento nas frações solúvel em água e trocável, indicando pequena contribuição da adsorção não específica (eletrostática) para este elemento quando não houve competição pelos sítios pelo Cd e pelo Ni. Quando houve competição pelo complexo sortivo, na maioria das amostras encontrou-se maiores quantidades do Pb nas frações solúvel e trocável.

Tabela 4. Teor de Pb nas frações do solo dos solos em sistema competitivo e não competitivo

Solo	Sistema	Frações sequenciais								
		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	Σ
		----- mg kg ⁻¹ -----								
LVaf	Não competitivo	6,14	16,83	489,25	17,87	55,85	91,59	39,66	482,81	1.200,00
	Competitivo	7,14	39,27	630,58	21,42	19,10	120,18	36,83	175,48	1.050,00
LVdf	Não competitivo	11,48	4,35	356,80	18,99	27,93	178,72	39,66	662,08	1.300,00
	Competitivo	8,93	33,92	641,81	24,99	13,52	140,27	39,66	96,91	1.000,00
LVd	Não competitivo	20,40	122,03	462,44	37,98	50,27	55,85	14,21	336,83	1.100,00
	Competitivo	12,50	128,52	574,42	23,21	44,21	37,60	11,38	168,17	1.000,00
PVd 1	Não competitivo	11,48	170,17	348,50	20,11	39,10	20,11	14,21	376,32	1.000,00
	Competitivo	16,07	174,93	450,86	30,35	35,84	19,74	25,52	286,69	1.040,00
PVd 2	Não competitivo	22,18	154,12	228,99	20,11	22,34	15,64	17,04	519,59	1.000,00
	Competitivo	10,71	91,04	122,61	37,49	19,10	57,69	36,83	475,46	850,91
CHa	Não competitivo	7,92	66,76	663,94	46,91	19,55	69,25	19,87	305,81	1.200,00
	Competitivo	23,21	166,80	423,86	37,49	24,68	53,22	31,18	610,44	1.370,87
Mek	Não competitivo	9,70	27,53	650,98	20,11	13,96	73,72	19,87	94,13	910,00
	Competitivo	8,93	85,68	686,74	19,64	19,10	77,78	22,69	79,46	1.000,00
RLd	Não competitivo	9,70	145,21	643,85	39,10	55,85	49,15	11,38	145,77	1.100,00
	Competitivo	7,14	135,66	675,50	39,27	52,58	68,85	19,87	11,13	1.010,00
RQg	Não competitivo	11,48	118,46	217,82	17,87	11,17	29,04	8,56	585,60	1.000,00
	Competitivo	17,85	142,80	301,67	19,64	24,68	24,21	11,38	557,78	1.100,00
Sxe	Não competitivo	9,70	77,46	583,58	18,99	27,93	51,38	14,21	216,75	1.000,00
	Competitivo	7,14	48,20	742,90	21,42	21,89	50,99	22,69	84,77	1.000,00

F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

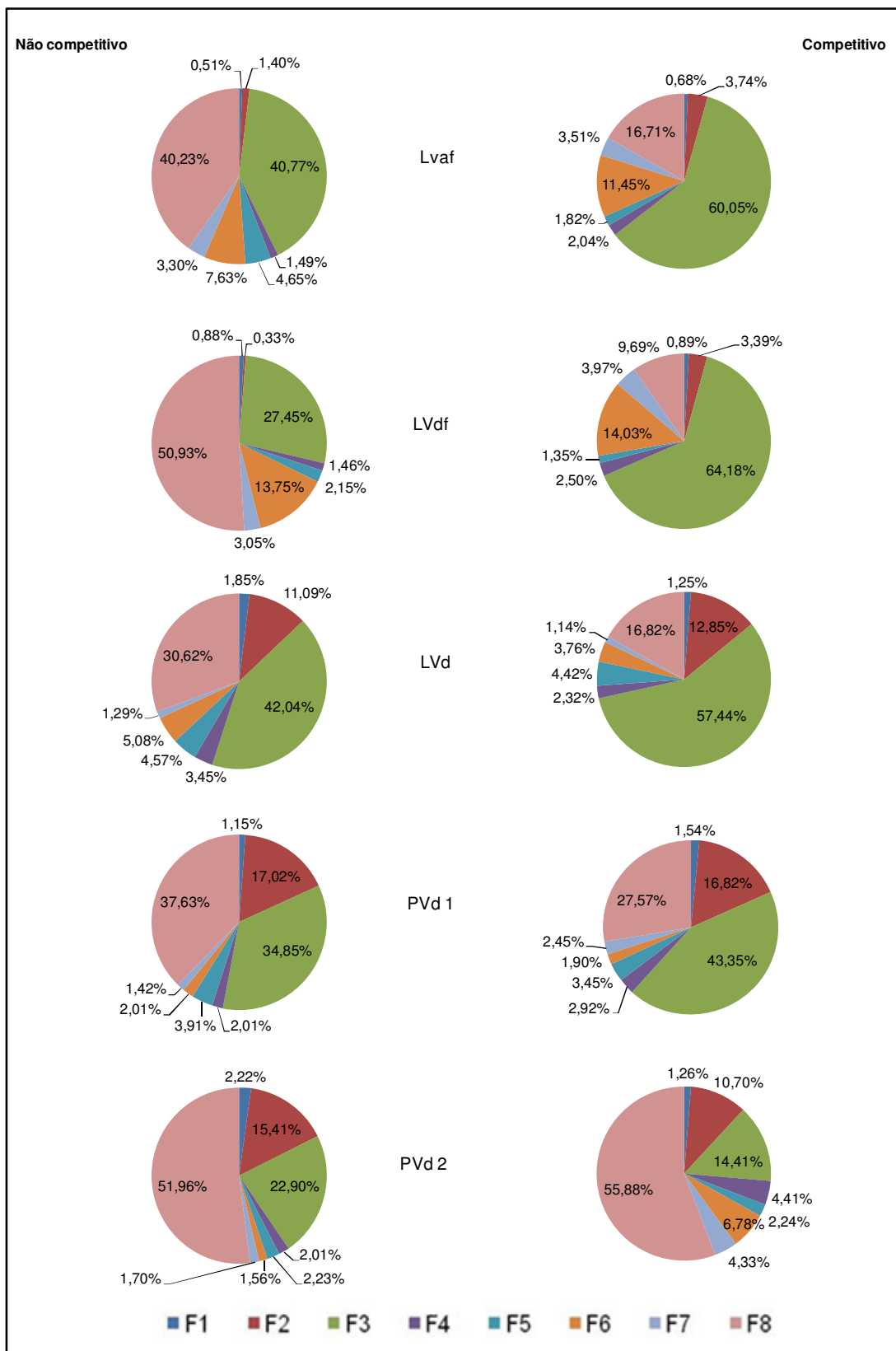


Figura 5. Percentual de Pb nas frações seqüenciais extraídas dos solos.

F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

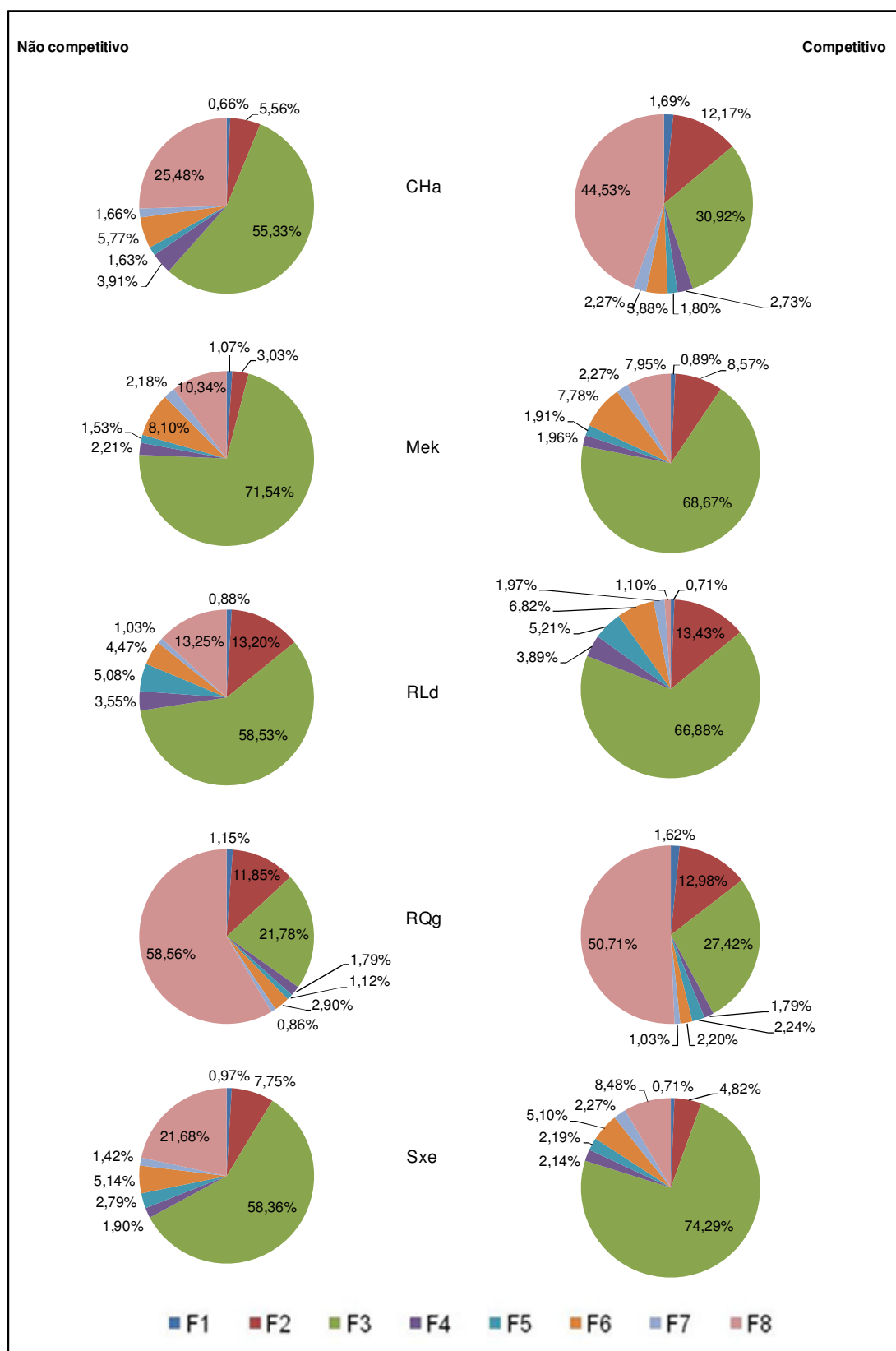


Figura 6. Percentual de Pb nas frações seqüenciais extraídas dos solos.

F1=fração solúvel em água; F2=fração trocável; F3=fração orgânica-EDTA; F4=fração orgânica-NaOH; F5=fração ligadas a óxidos de Mn; F6= fração ligadas a óxidos de Fe mal cristalizados; F7= fração ligadas a óxidos de Fe cristalizados; F8=fração residual.

Os resultados obtidos neste estudo indicaram que a extração seqüencial permitiu detectar diferenças entre os solos e entre os sistemas simples ou competitivos dos elementos-traço avaliados. Mostraram, igualmente, que tanto num sistema como no outro, os atributos químicos e mineralógicos dos solos afetaram acentuadamente a distribuição destes elementos nas diferentes frações. De uma maneira geral, o cádmio apresentou maior proporção nas frações solúvel e trocável, sugerindo ligações com o complexo sortivo menos energéticas (complexos de esfera-externa), sugerindo seu maior risco potencial ao ambiente.

O níquel e o chumbo, especialmente este último, concentraram-se mais nas frações que seriam menos disponíveis, provavelmente devido à formação de ligações de alta energia (complexos de esfera interna) com a fase sólida do solo (fração orgânica e mineral).

Assim, com a utilização de extrações seqüenciais, é possível obter indicativos que possam auxiliar na predição do impacto no ambiente de elementos-traço, lembrando, entretanto, que os atributos químicos e mineralógicos do solo podem determinar situações específicas, de acordo com as características próprias do metal considerado.

Também é oportuno lembrar que a dinâmica das reações no sistema solo é muito complexa, ocorrendo provavelmente coexistência de formas e espécies de metais, bem como alterações constantes nestas, como, por exemplo, metais presentes inicialmente na forma trocável que com o decorrer do tempo passam a ser adsorvidos especificamente. Neste sentido, os resultados obtidos a partir de extrações seqüenciais devem ser considerados mais sob o ponto de vista qualitativo do que quantitativo (Costa, 2005).

5.4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

1. A extração seqüencial permitiu detectar diferenças na distribuição dos elementos-traço Cd, Ni e Pb entre as amostras de solos e entre condições não competitiva e competitiva;
2. De uma maneira geral, o cádmio predominou nas frações solúvel e trocável;
3. O níquel foi quantificado em maior quantidade na fração residual, enquanto que o chumbo predominou nas frações residual e orgânica.

CAPÍTULO V

ADSORÇÃO COMPETITIVA DE CÁDMIO, NÍQUEL E CHUMBO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL

6.1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade e mobilidade de elementos-traço são determinadas por reações de adsorção/dessorção na superfície das partículas do solo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Tanto a adsorção específica quanto a não específica ocorrem em solos; elementos-traço adsorvidos especificamente tendem a ser liberados lentamente, pois formam complexos de superfície de esfera interna, requerendo alta energia de ativação para o processo de dessorção. Por outro lado, ETs formando complexos de superfície de esfera externa, por ligações eletrostáticas, tendem a dessorver com facilidade (McBride, 1989).

A dinâmica dos elementos-traço em solos tem sido avaliada por isotermas de adsorção e pode ser modelada por equações matemáticas, como as equações de Langmuir, Freundlich, Toth e Redlich (Pombo, 1995; Altin et al., 1998). A equação de Langmuir originalmente foi desenvolvida para reações de adsorção de gases sobre uma superfície sólida. Porém, mas esta equação tem sido bastante utilizada para tentar descrever as reações entre íons com os constituintes do solo (Veith e Sposito, 1977).

Os solos podem ser contaminados e, ou, poluídos por mais de um elemento e, assim, a competição entre eles pode afetar a suas mobilidade e disponibilidade (McBride, 1994; Fontes et al., 2000). As reações de adsorção/dessorção dos elementos-traço em solos, além de competitivas, dependem, também, de fatores, como teores de argila, de matéria orgânica, de óxidos de Fe, de Al, de Mn, do pH e da superfície específica e da mineralogia do solo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Na fração argila, a presença dos óxidos de Fe, Al e Mn e os grupos funcionais da matéria orgânica são as superfícies mais importantes na retenção dos ETs (Guilherme e Anderson, 1998).

Estudos de adsorção de elementos-traço realizados por Andersen et al., (2002) mostraram que o Cd pode ser adsorvido no solo por forças eletrostáticas simples ou pode estar intimamente associado a óxidos, a carbonatos e à matéria orgânica. Echeverría et al. (1998) observaram que a retenção de Pb e Cu foi menos sensível à presença de outros cátions (como Cd, Ni e Zn), sugerindo que estes foram retidos especificamente e constataram que o Cd teve pouco efeito na adsorção de Pb.

6.1.1 Hipóteses

1. A capacidade de adsorção de elementos-traço pelo solo é um índice que permite monitorar riscos ambientais.
2. Os íons cádmio, níquel e chumbo competem pelos sítios de adsorção do complexo sortivo dos solos e isto afeta suas mobilidades e disponibilidades em solos.

6.1.2. Objetivos

1. Verificar a capacidade que os solos apresentam em reter cádmio, chumbo e níquel.
2. Verificar se ocorre competição entre estes metais pelos sítios de adsorção do solo.
3. Avaliar se o modelo matemático de Langmuir descreve adequadamente adsorção dos elementos-traço em amostras de solos selecionadas.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Química do Solo, na Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A capacidade de adsorção de Cd, Ni e Pb em dez amostras de solos coletados no estado do Rio Grande do Sul (Tabela 1), foi obtida com isotermas de adsorção competitivas e não-competitivas. Os solos usados fazem parte de um banco de solos pertencente a UFRGS. Estes solos quando coletados apresentavam-se em seu estado natural. Foi executado um experimento tipo “batch”, descrito em Harter e Naidu (2001), utilizando-se amostras coletadas no horizonte superficial dos solos (0 - 20 cm de profundidade).

Amostras de 2,0 g de cada solo, em pH natural e com quatro repetições, após secas, moídas e peneiradas (2 mm), foram suspensas em 20 mL das soluções contendo os elementos-traço Cd, Ni e Pb na forma de nitratos nas concentrações de 0, 5, 10, 20, 40, 80 e 100 mg L⁻¹. Posteriormente, as amostras foram agitadas horizontalmente a 150 oscilações por minuto, por 24 horas. A seguir, o material foi centrifugado à rotação de 3.000 g por 10 minutos e o sobrenadante transferido para tubos de microcentrífuga com capacidade de 1,5 mL e novamente centrifugados na rotação de 15.000 g por 30 min. Depois da segunda centrifugação, os teores de Cd, Ni e Pb remanescente na solução foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. As quantidades dos elementos-traço adsorvidas pelos solos foram estimadas pela diferença entre a concentração dos elementos na solução de equilíbrio e a quantidade adicionada inicialmente. Para obtenção das isotermas de adsorção relacionaram-se as quantidades dos ETs que foram adsorvidas pelas amostras com as concentrações dos mesmos nas soluções de equilíbrio. O modelo de Langmuir foi utilizado para descrever a adsorção.

$$x/m = KCb/1 + KC$$

onde:

x/m = quantidade do íon adsorvido na fase sólida;

C = concentração do íon na solução de equilíbrio com a fase sólido;

B = capacidade máxima que a fase sólida pode adsorver o íon.

Tabela 1. Atributos químicos e mineralógicos das amostras de solo usadas na adsorção de Cd, Ni e Pb

Solo	Sigla	Material de Origem	pH _{H₂O}	Fe ₂ O ₃		MO	Areia	Silte	Argila	CTC _{pH 7,0}
				ditionito	Oxalato					
							g kg ⁻¹			cmol _c dm ⁻¹
Cambissolo Húmico Alumínico típico	CHa	Basalto	4,4	41,16	9,13	16,6	130	480	390	49,3
Latossolo Vermelho Aluminoférrico	LVaf	Basalto	4,9	149,91	4,28	36,7	100	280	620	17,6
Latossolo Vermelho Distroférrico nitossólico	LVdf	Basalto	4,9	179,96	4,37	45,6	130	250	620	14,0
Latossolo Vermelho Distrófico típico	LVd	Basalto	5,2	36,47	2,06	30,6	580	100	320	6,4
Chernossolo Ebânico Carbonático vértico	Mek	Sedimentos de Basalto	5,1	12,07	4,78	22,6	120	570	310	17,4
Argissolo Vermelho Distrófico latossólico	PVd 1	Argilito	4,9	16,42	0,89	8,6	505	250	210	5,2
Argissolo Vermelho Distrófico típico	PVd 2	Granito	5,0	8,7	0,92	20,2	620	130	250	6,6
Neossolo Litólico Distrófico típico	RLd	Xisto	4,5	7,2	2,80	31,6	-	-	-	26,2
Neossolo Quartizênico Hidromórfico típico	RQg	Sedimentos Costeiros Recentes	4,6	0,68	0,74	17,8	850	40	80	3,5
Planossolo Háplico Eutrófico vértico	Sxe	Siltito	4,9	15,84	6,50	22,1	306	410	230	11,8

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Adsorção não competitiva e competitiva de Cd com Ni e Pb

As isotermas de adsorção nas amostras dos dez solos em sistemas não competitivo e competitivo são apresentadas nas Figuras 1 e 2. A forma das isotermas de adsorção de Cd nos sistemas não competitivo e com competição do Cd com Ni e Pb, se aproximam de curvas do tipo L. Estas curvas caracterizam alta afinidade do adsorbato (íon em solução) pelo adsorvente (fase sólida do solo) na fase inicial, devido ao maior número de sítios de adsorção presentes no sistema. Na fase final, os sítios de adsorção vão sendo preenchidos e a afinidade do elemento pelo adsorvente decresce (Sposito, 1989; Meurer et al., 2006).

Os solos apresentaram distintas capacidades em adsorver o Cd e em todas as amostras as quantidades adsorvidas aumentaram com o aumento das doses de Cd aplicadas, em ambas as situações. Em todos os solos a adsorção ocorreu com maior intensidade para as menores doses de Cd adicionadas às amostras, mais uma vez evidenciando serem curvas do tipo L. O decréscimo da adsorção pode ter ocorrido, principalmente, pela saturação dos sítios de adsorção (Petruzzelli et al., 1985; Sposito, 1989; Ross, 1994; Meurer et al., 2006). Este dados são similares aos encontrados por Dias et al. (2001a) em amostras de solos ácidos e, também, com os resultados encontrados por Soares (2004) e Moreira (2004) em solos representativos do Estado de São Paulo e por Pierangeli et al. (2007), em latossolos de mineralogia contrastante.

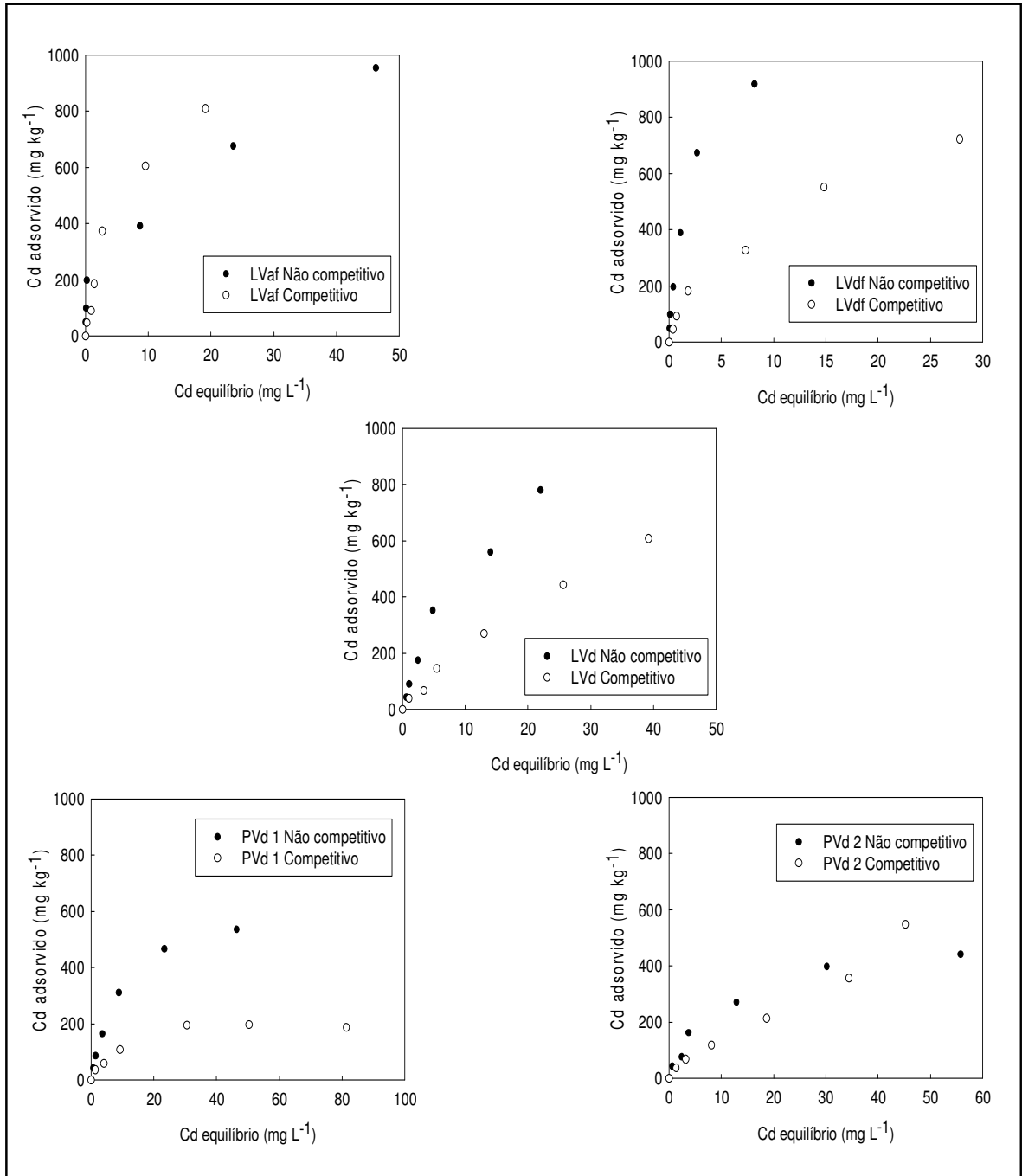


Figura 1. Relação entre a concentração de Cd na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos sem e com competição com Ni e Pb.

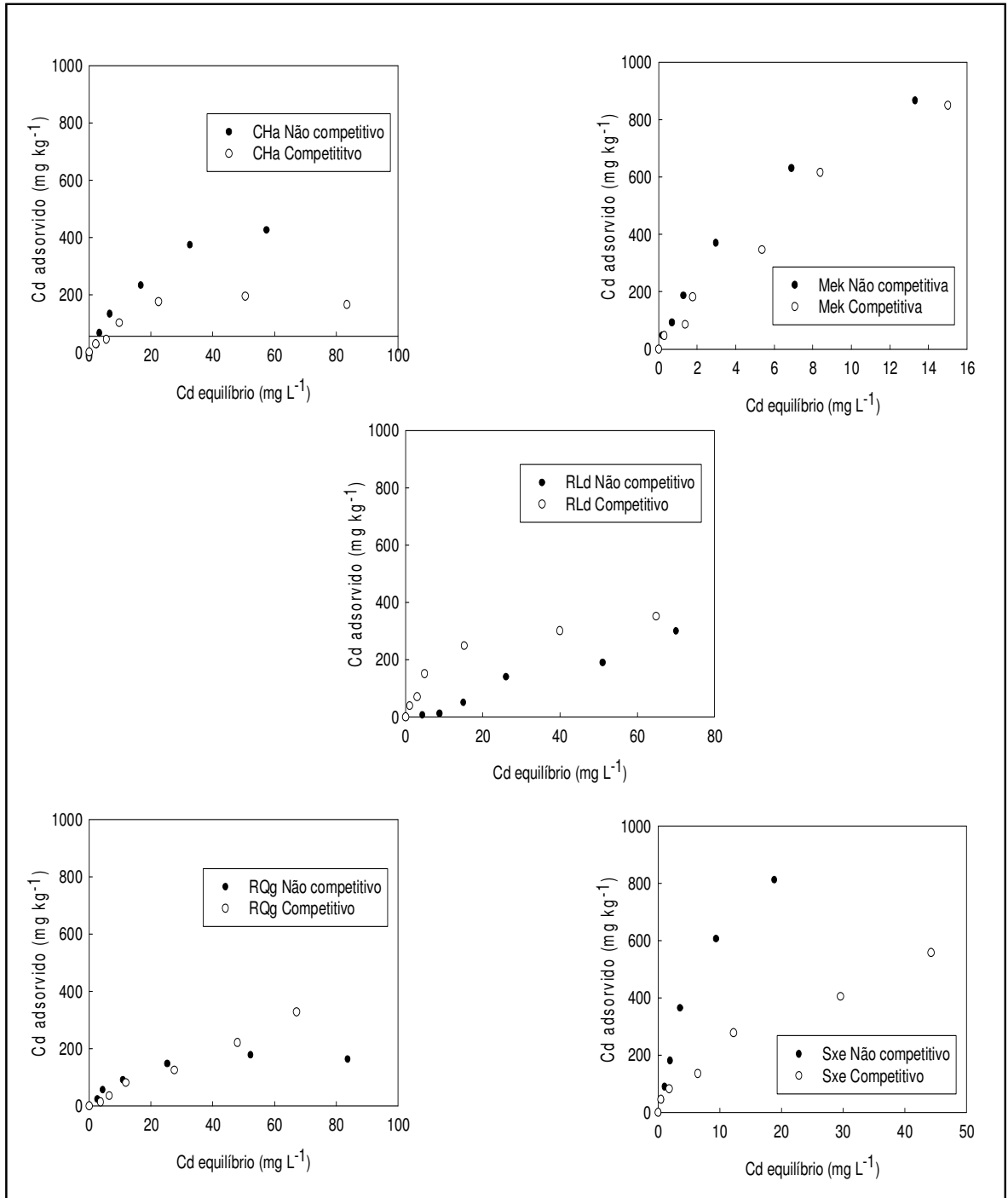


Figura 2. Relação entre a concentração de Cd na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos sem e com competição com Ni e Pb.

A observação das Figuras 1 e 2 mostra que os latossolos (LVaf e LVdf) foram os solos que adsorveram maiores quantidades de Cd no sistema não competitivo. O MeK e o Sxe, igualmente, adsorveram mais de 800 mg de Cd kg⁻¹. A maior adsorção quantificada nesses dois latossolos está associada aos maiores teores de óxidos de ferro, ao teor de matéria orgânica e à alta CTC (Tabela 1). No chernossolo (Mek), que também adsorveu maiores quantidades de Cd foi devido, possivelmente, ao alto teor de ferro em formas mal cristalizadas (semelhantes as dos dois latossolos) e também à alta CTC. Mas comparativamente aos latossolos, que mantiveram cerca de 5 mg L⁻¹ de Cd na solução de equilíbrio, o chernossolo manteve quantidades próximas a 14 mg L⁻¹ de Cd na solução de equilíbrio. O planossolo (Sxe) também adsorveu cerca de 800 mg Cd kg⁻¹, porém mantendo mais de 20 mg L⁻¹ de Cd na solução de equilíbrio. Estes resultados indicam que quando se avalia o risco potencial ao ambiente de solos que possam ser utilizados como descarte de poluentes, somente a capacidade máxima do elemento que eles possam adsorver não é um parâmetro seguro para ser utilizado como referência.

As amostras que adsorveram menores quantidades de Cd foram as do argissolo (PVd2), dos dois neossolos (RLd e RQg) e do cambissolo (CHa). Esperava-se que neste último, pela alta CTC (Tabela 1), as quantidades do cádmio adsorvidas fossem maiores. Porém, é esperado que este solo aumentando o pH para valores mais próximo de seu ponto de carga zero (PCZ), venha a reter maiores quantidades de Cd, considerando o alto teor de óxidos de ferro, especialmente os mal cristalizados que contém (9,13 mg kg⁻¹).

A competição do cádmio com o níquel e o chumbo pelos sítios de adsorção do complexo sortivo diminuiu as quantidades deste metal que foram adsorvidas em todas as amostras dos solos. Os decréscimos das quantidades adsorvidas foram menores para o latossolo LVaf e para o chernossolo Mek. Neste, as curvas de adsorção foram paralelas indicando que a competição com o Ni e o Pb afetou muito pouco a adsorção do Cd, alterando, inclusive muito pouco os seus teores na solução de equilíbrio.

Os percentuais de Cd adsorvido pelos solos são apresentados nas Tabelas 1 e 2. Considerando apenas a maior dose de Cd adicionada

às amostras (100 mg L^{-1}) os percentuais de retenção foram de 42, 95, 91, 77, 86, 53, 44, 29, 16 e 81% pelas amostras do CHa, LVaf, LVdf, LVd, Mek, PVd 1, PVd 2, RLd, RQg e Sxe, respectivamente, para a o sistema não competitivo (Tabela 1). Para o sistema competitivo percentuais de Cd adsorvido pelos solos foram de 16, 80, 72, 60, 85, 10, 54, 35, 32 e 55% pelas amostras do CHa, LVaf, LVdf, LVd, Mek, PVd 1, PVd 2, RLd, RQg e Sxe (Tabela 2).

Tabela 1. Percentual de Cd adsorvido no sistema não competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos

Solo	Dose adicionada (mg L^{-1})					
	5	10	20	50	70	100
	----- % de Cd adsorvido -----					
CHa	53,0	67,2	66,9	58,3	53,4	42,6
LVaf	99,7	99,3	98,9	97,8	96,6	95,4
LVdf	98,7	98,9	98,01	97,3	96,2	91,8
LVd	87,5	89,5	87,8	87,9	79,9	78,0
Mek	96,3	93,1	93,6	92,6	90,2	86,7
PVd 1	86,3	85,6	82,2	77,9	66,6	53,6
PVd 2	87,9	75,8	81,3	67,7	56,9	44,2
RLd	13,9	12,1	25,4	35,0	27,1	29,9
RQg	46,8	56,3	45,5	36,8	25,3	16,3
Sxe	89,6	89,6	90,4	91,1	86,6	81,2

Resultados similares aos encontrados neste estudo foram observados por Pierangeli et al. (2007) avaliando a adsorção de metais com adição multielementar de Cd, Cu e Pb em amostras de solo, por Canellas et al. (1999), em estudos de adsorção de Cd e Cu em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos, e por Dias et al. (2001a), Soares

(2004) e Moreira (2004). Em estudos de adsorção competitiva entre Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, Fontes e Gomes (2003) verificaram que os elementos-traço, em baixas concentrações, foram adsorvidos pelas amostras de solo em quantidades menores, proporcionais às suas concentrações molares na solução. No entanto, em maiores concentrações, íons competidores considerados fortes (Cu, Cr e Pb) mantiveram forte afinidade com as cargas do solo, enquanto que o Cd, Ni e Zn (íons competidores fracos), foram deslocados para solução, reduzindo suas quantidades adsorvidas nos solos.

Tabela 2. Percentual de Cd adsorvido no sistema competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos

Solo	Dose adicionada (mg L ⁻¹)					
	5	10	20	50	70	100
	----- % de Cd adsorvido -----					
CHa	57,3	44,6	51,2	43,9	27,8	16,6
LVaf	95,8	91,1	93,0	93,3	86,4	80,9
LVdf	92,5	92,8	90,9	81,0	78,8	72,2
LVd	79,2	66,1	72,0	67,5	63,4	60,8
Mek	94,3	86,3	91,2	86,6	88,0	85,0
PVd 1	72,8	59,2	53,9	48,7	28,1	18,6
PVd 2	72,9	67,8	59,4	53,4	50,8	54,8
RLd	79,0	70,0	75,4	62,1	42,9	35,2
RQg	26,7	35,4	40,6	31,2	31,5	32,8
Sxe	91,0	82,2	67,8	69,5	57,8	55,8

A adsorção do Cd para a maioria dos solos foi adequadamente descrita pela equação de Langmuir: as equações de regressão linear, usadas no cálculo da capacidade máxima de adsorção (CM_{ads}), foram significativas a 5 % de probabilidade (Figuras 3 e 4).

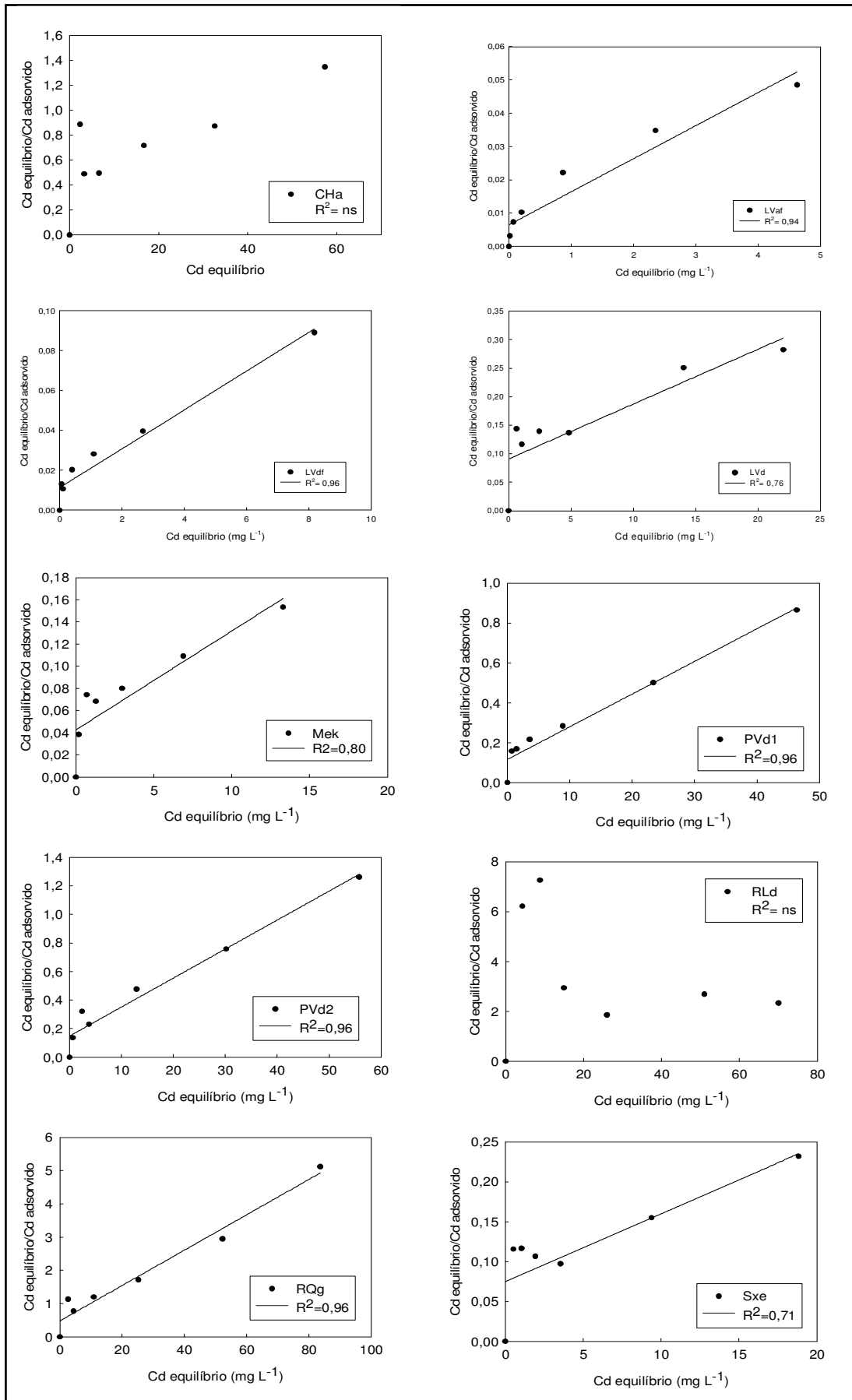


Figura 3. Adsorção do Cd em solos em sistema sem competição com Ni e Pb descritas pela equação linearizada de Langmuir.

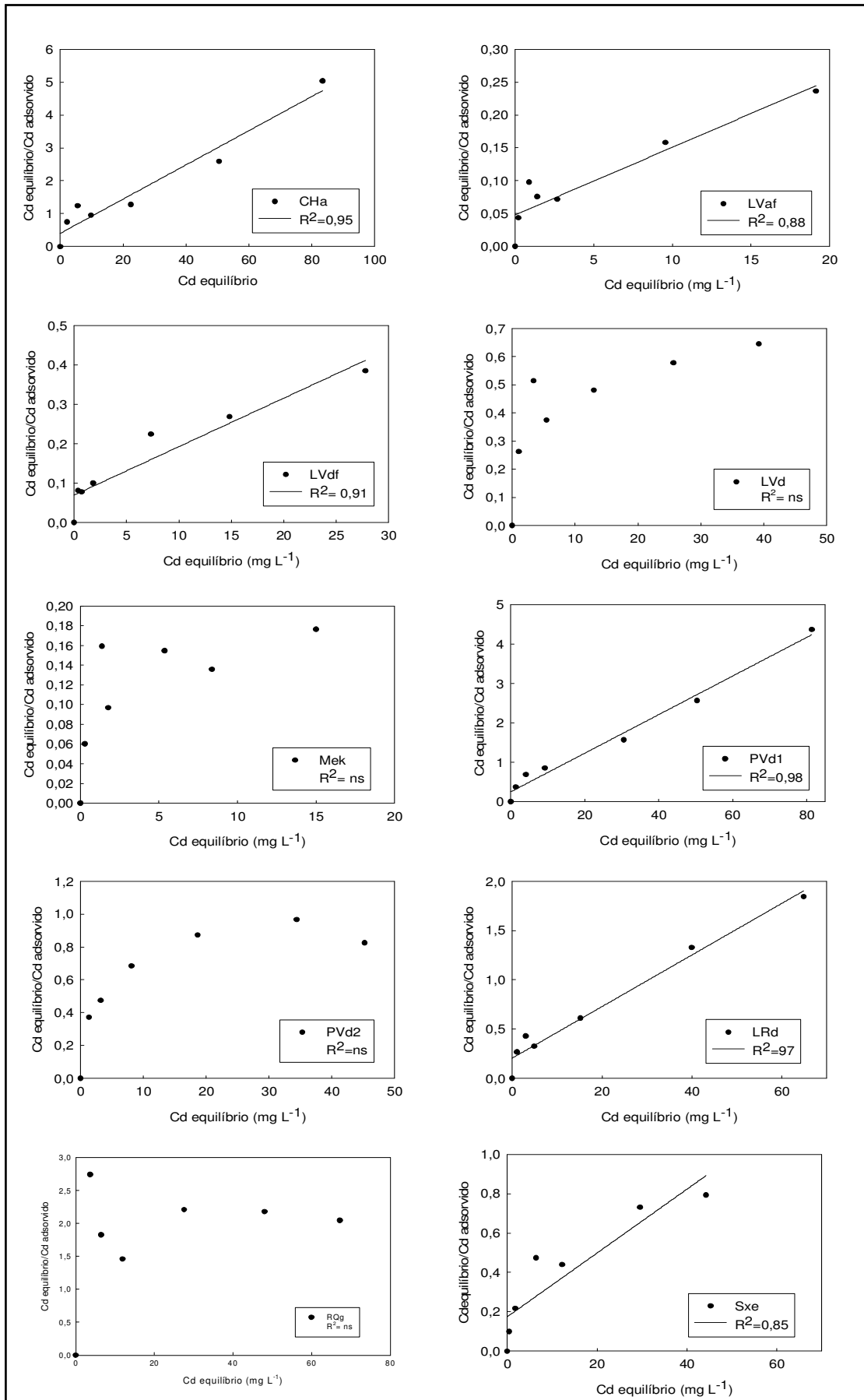


Figura 4. Adsorção do Cd em solos em sistema com competição com Ni e Pb descritas pela equação linearizada de Langmuir.

Os resultados obtidos concordam em parte com os resultados obtidos por Dias et al. (2001a e b) e Alleoni et al. (2005), com amostras de solos ácricos, onde foi verificado que o modelo de Langmuir se ajustou satisfatoriamente aos dados referentes às amostras de solo estudadas por estes autores. Neste estudo, o modelo de Langmuir não descreveu a adsorção de Cd no sistema não competitivo para os solos CHa e RLd e no sistema competitivo para o LVd, Mek, PVd2 e RQg. Desta forma, serão apresentadas as CM_{ads} somente dos solos que apresentaram ajuste satisfatório do modelo de Langmuir. Sendo assim no sistema não competitivo para os solos CHa e RLd e no sistema competitivo para LVd, Mek, PVd2 e RQg optou-se por não obter este parâmetro (CM_{ads}), pois poderia ocorrer super ou subestimação da CM_{ads} . A CM_{ads} de Cd média para os solos foi de $969,42 \text{ mg kg}^{-1}$ no sistema não competitivo e de $539,89 \text{ mg kg}^{-1}$ no competitivo (Figura 5).

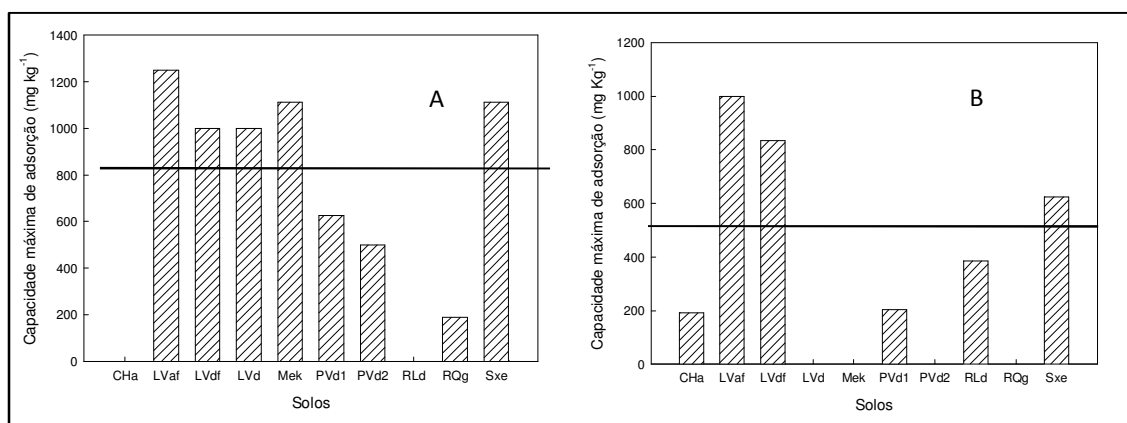


Figura 5. Capacidade máxima de adsorção de Cd pelos solos nos sistemas sem competição (A) e com competição com Ni e Pb (B). Linha horizontal representa a média das CM_{ads} .

O LVaf foi o solo que apresentou a maior CM_{ads} nos sistemas não competitivo e competitivo (1.250 e $1.000 \text{ mg Cd kg}^{-1}$). O RQg apresentou a menor CM_{ads} no sistema não competitivo ($188,68 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd) e o solo CHa no sistema competitivo com Ni e Pb ($192,31 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd). A capacidade de adsorção dos solos estudados está de acordo com a encontrada por Moreira (2004) e Alleoni et al. (2005). É importante salientar que, em sistemas complexos e dinâmicos como o solo, atributos

como textura, natureza dos minerais, pH e presença de íons competidores determinaram uma CM_{ads} particular para cada solo (Smith et al., 1999).

6.3.2 Adsorção não competitiva e competitiva de Ni com Cd e Pb

As isotermas de adsorção de níquel nos dez solos estudados nos sistemas não competitivo e competitivo são apresentadas nas Figuras 6 e 7. Verifica-se que, na maior parte dos casos, as isotermas de adsorção de Ni nos sistemas não competitivo e com competição do Ni com Cd e Pb também se aproximam de curvas do tipo L.

Em alguns casos, nos solos PVd 1, RLd, RQg e Sex (sistema não competitivo) e LVd, PVd 1, Mek, RLd, RQg e Sex (sistema competitivo) as curvas apresentaram formato próximo a curvas do tipo S. Curvas tipo S apresentam inclinação linear e convexa em relação à abscissa. Inicialmente a adsorção é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa e, ou precipitação do elemento (Sposito, 1989; Meurer et al., 2006).

Os solos adsorveram o Ni em intensidades diferentes, porém em todas as amostras as quantidades adsorvidas aumentaram com o aumento da dose do elemento aplicada aos solos, independentemente da presença ou não de íons competidores (Cd e Pb) no sistema. Em geral, o maior percentual adsorvido ocorreu nas doses mais baixas de Ni adicionadas às amostras. O decréscimo da adsorção pode ter ocorrido, principalmente, pela saturação dos sítios de adsorção (Petruzzelli et al., 1985; Sposito, 1989; Ross, 1994; Meurer et al., 2006). Este fato corrobora com as observações de Moreira (2004) verificando adsorção de ETs em amostras de solos coletadas indeformadas em solos representativos do Estado de São Paulo, e Pierangeli et al. (2007) em Latossolos Brasileiros e em estudos de adsorção de ETs solos da camada superficial de São Paulo e em Latossolos de mineralogia contrastante (Fontes 2003).

A partir das isotermas de adsorção (Figuras 6 e 7), pode-se fazer algumas suposições a respeito da capacidade destes solos em reter o Ni. De acordo com os dados experimentais, o LVaf foi o solo que

adsorveu mais o níquel no sistema não competitivo, adsorvendo 780,64 mg Ni kg⁻¹. No sistema onde houve competição com Cd e Pb, o RLd foi o solo que apresentou maior adsorção (724,31 mg kg⁻¹).

A presença de Cd e Pb no sistema resultou em redução na adsorção de Ni na maioria das amostras de solo avaliadas, evidenciando que a competição entre elementos afeta diretamente nas reações entre os íons e o complexo sortivo (Smith et al., 1999; Strawn e Sparks, 2000; Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Este resultado também foi observado por Moreira (2004), estudando a adsorção de Ni em nove classes de solos do Estado de São Paulo.

Os percentuais de Ni adsorvido pelos solos são apresentados nas Tabelas 3 e 4. Considerando apenas a maior dose do elemento-traço adicionada nas amostras (100 mg L⁻¹); os percentuais de retenção foram de 59, 78, 38, 42, 61, 49, 62, 70, 35 e 64% pelas amostras do CHa, LVaf, LVdf, LVd, Mek, PVd1, PVd2, RLd, RQg e Sxe, respectivamente, para o sistema não competitivo (Tabela 3). Para o sistema competitivo, os percentuais de Ni adsorvido pelos solos foram de 54, 54, 60, 26, 71, 36, 26, 72, 26 e 56% pelas amostras do CHa, LVaf, LVdf, LVd, Mek, PVd 1, PVd 2, RLd, RQg e Sxe (Tabela 4).

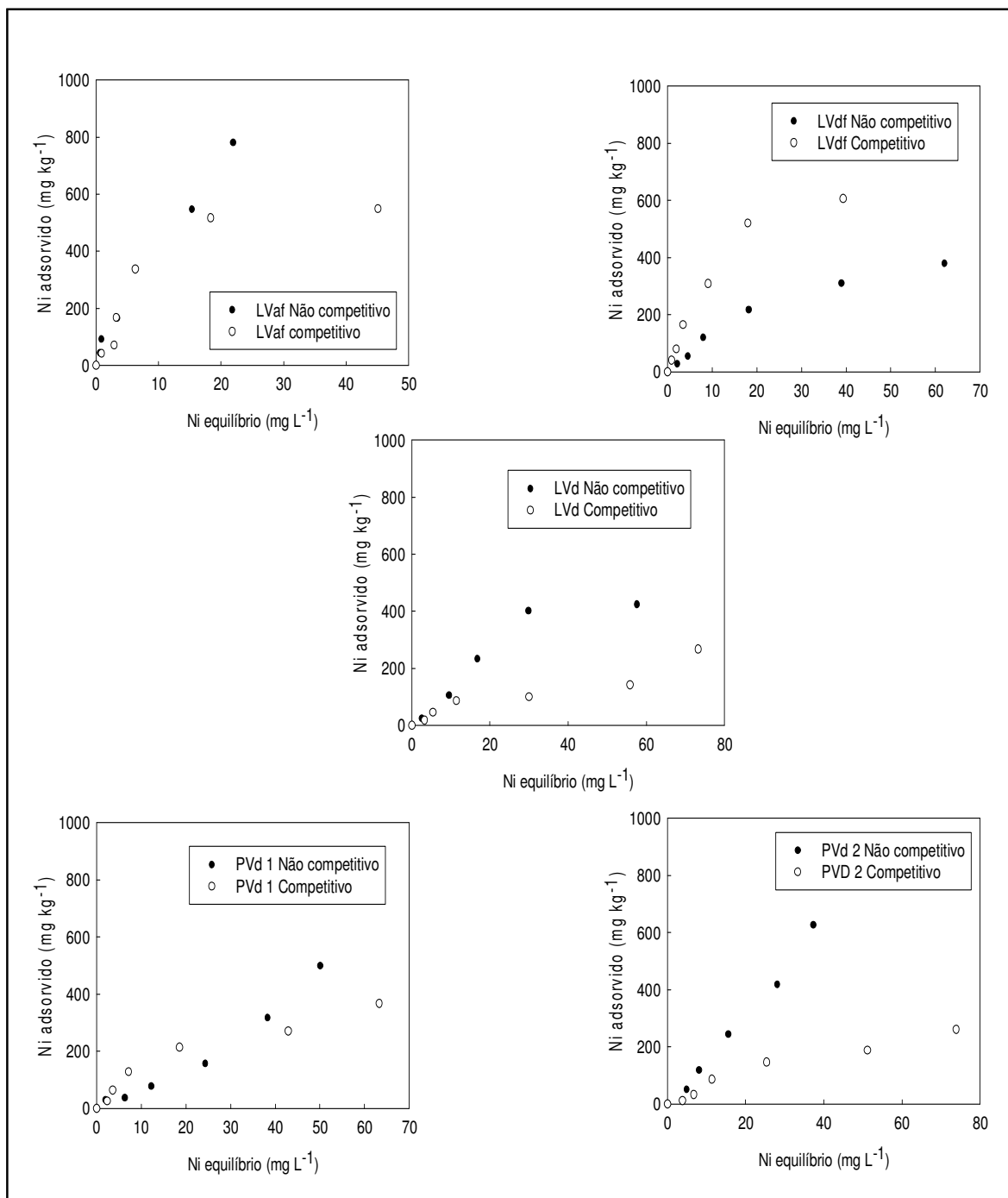


Figura 6. Relação entre a concentração de Ni na solução de equilíbrio e a quantidade de Ni adsorvido pelos solos no sistema não competitivo e competitivo com Cd e Pb.

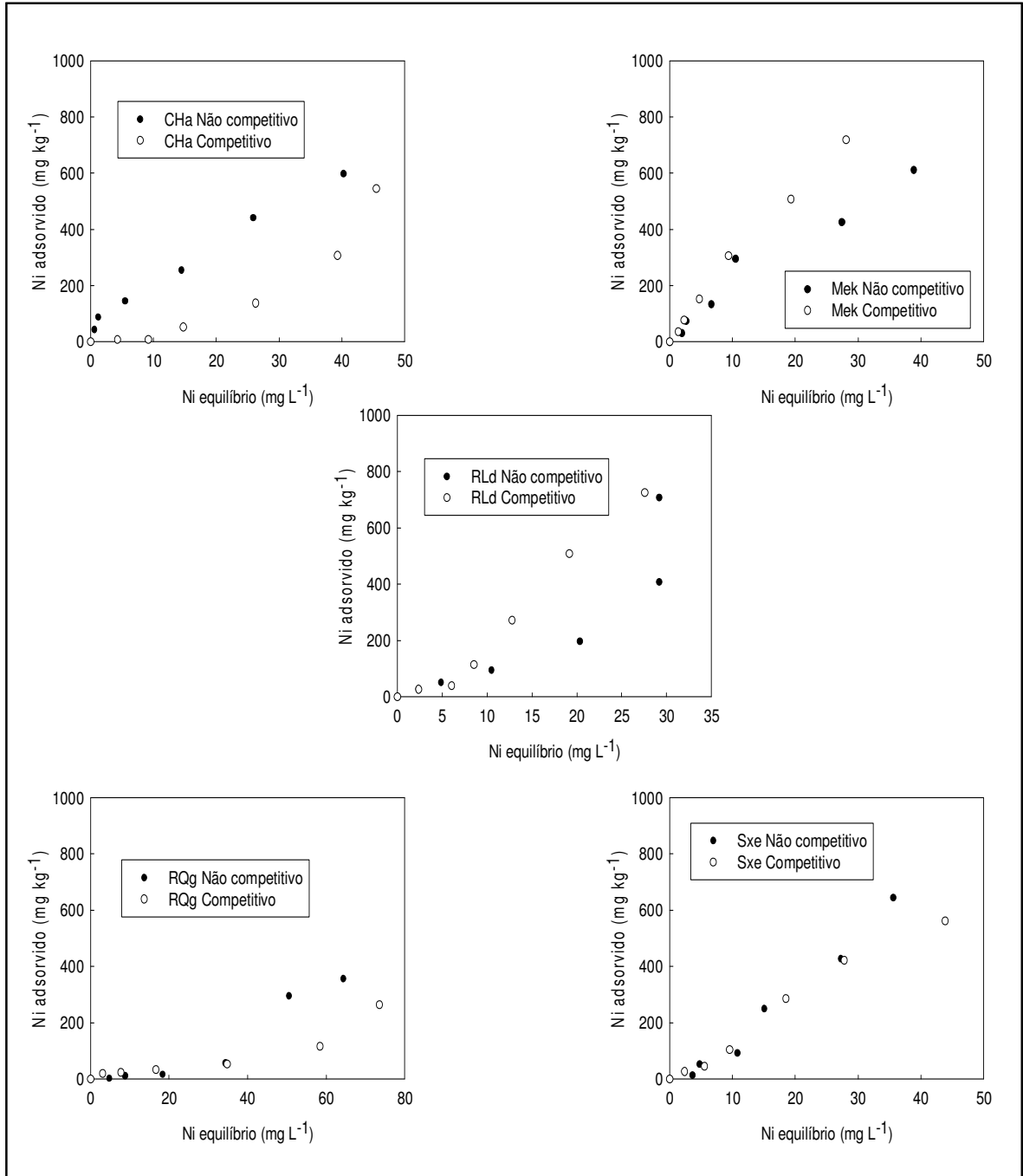


Figura 7. Relação entre a concentração de Ni na solução de equilíbrio e a quantidade de Ni adsorvido pelos solos no sistema não competitivo e competitivo com Cd e Pb.

Tabela 3. Percentual de Ni adsorvido no sistema não competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos

Solo	Dose adicionada (mg L ⁻¹)					
	5	10	20	50	70	100
	----- % de Ni adsorvido -----					
CHa	87,9	88,0	72,6	63,9	63,0	59,7
LVaf	87,7	91,5	83,0	84,3	78,1	78,1
LVdf	56,8	54,6	60,1	54,5	44,4	38,0
LVd	49,6	46,1	52,4	58,2	57,4	42,4
Mek	61,4	73,8	66,8	73,8	60,8	61,1
PVd 1	60,1	36,8	38,9	39,2	45,4	49,9
PVd 2	23,3	51,1	59,5	61,1	59,9	63,0
RLd	52,8	51,4	47,5	49,1	58,3	70,8
RQg	5,7	12,1	8,3	14,1	42,1	35,6
Sxe	27,5	52,4	46,1	62,4	61,1	64,4

Tabela 4. Percentual de Ni adsorvido no sistema competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos

Solo	Dose adicionada (mg L ⁻¹)					
	5	10	20	50	70	100
	----- % de Ni adsorvido -----					
CHa	14,5	7,9	26,2	34,3	43,8	54,5
LVaf	82,7	71,1	84,0	84,3	73,8	54,9
LVdf	81,7	80,3	82,6	77,3	74,3	60,7
LVd	35,6	46,2	43,1	25,1	20,3	26,7
Mek	72,7	76,8	76,4	76,6	72,4	71,9
PVd 1	52,6	63,9	64,2	53,6	38,7	36,7
PVd 2	23,5	33,0	43,2	36,6	26,9	26,9
RLd	52,6	39,5	57,3	68,1	72,6	72,4
RQg	38,6	23,0	16,8	13,1	16,5	26,4
Sxe	52,6	44,7	52,2	71,3	60,3	56,1

Equações de regressão linear, que foram usadas no cálculo da capacidade máxima de adsorção de Ni (CM_{ads}), foram significativas a 5 % de probabilidade (Figuras 8 e 9). O coeficiente de determinação das equações de Langmuir apresentou grandes variações chegando a 0,78 no sistema sem competição e 0,85 quando houve competição do Ni com Cd e Pb. Foram consideradas adequadamente descritas pelo modelo de Langmuir na forma linearizada as isotermas de adsorção cujos coeficientes de determinação foram iguais ou superiores a 0,70.

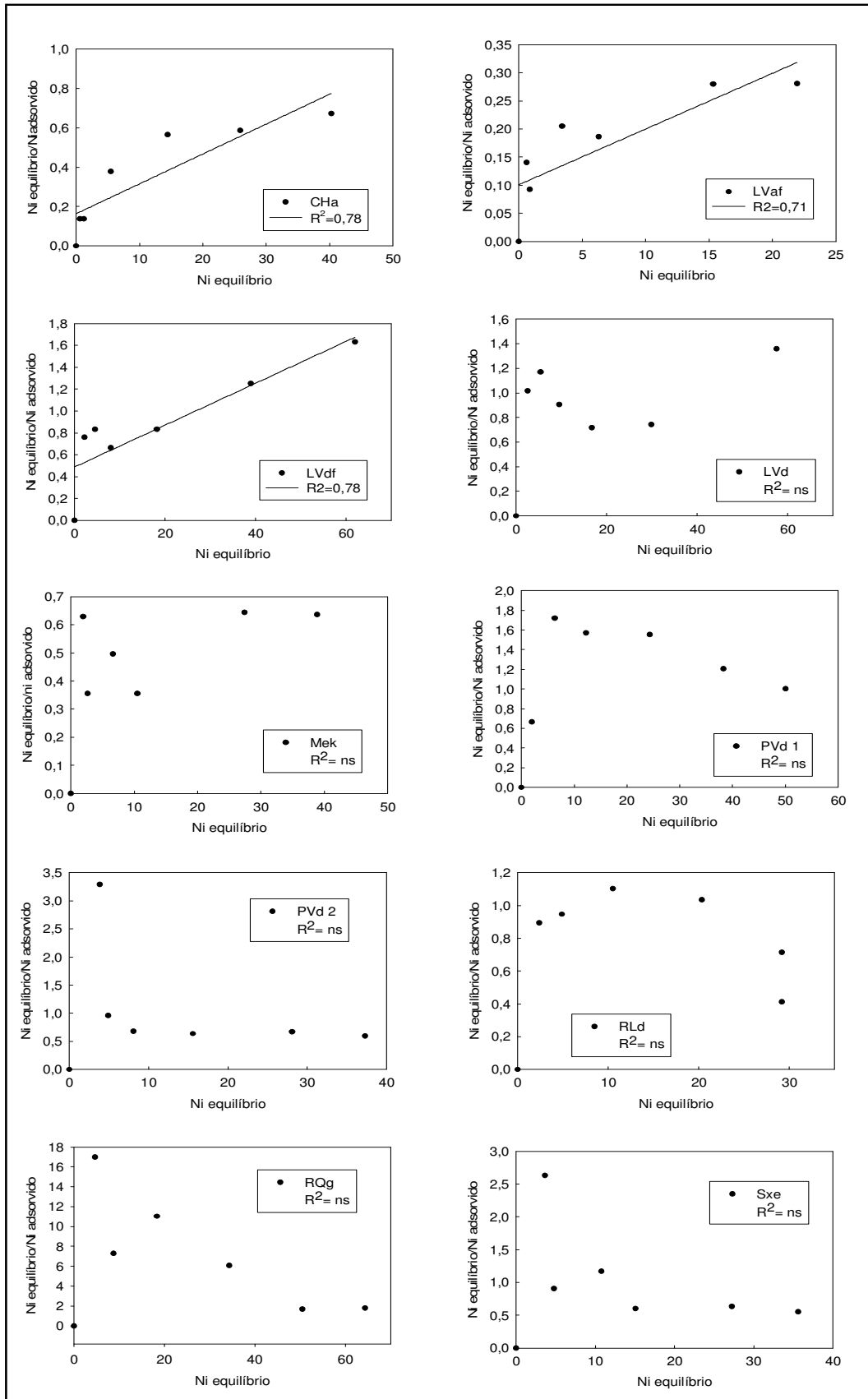


Figura 8. Adsorção do Ni em solos em sistema sem competição com Ni e Pb descritas pela equação linearizada de Langmuir.

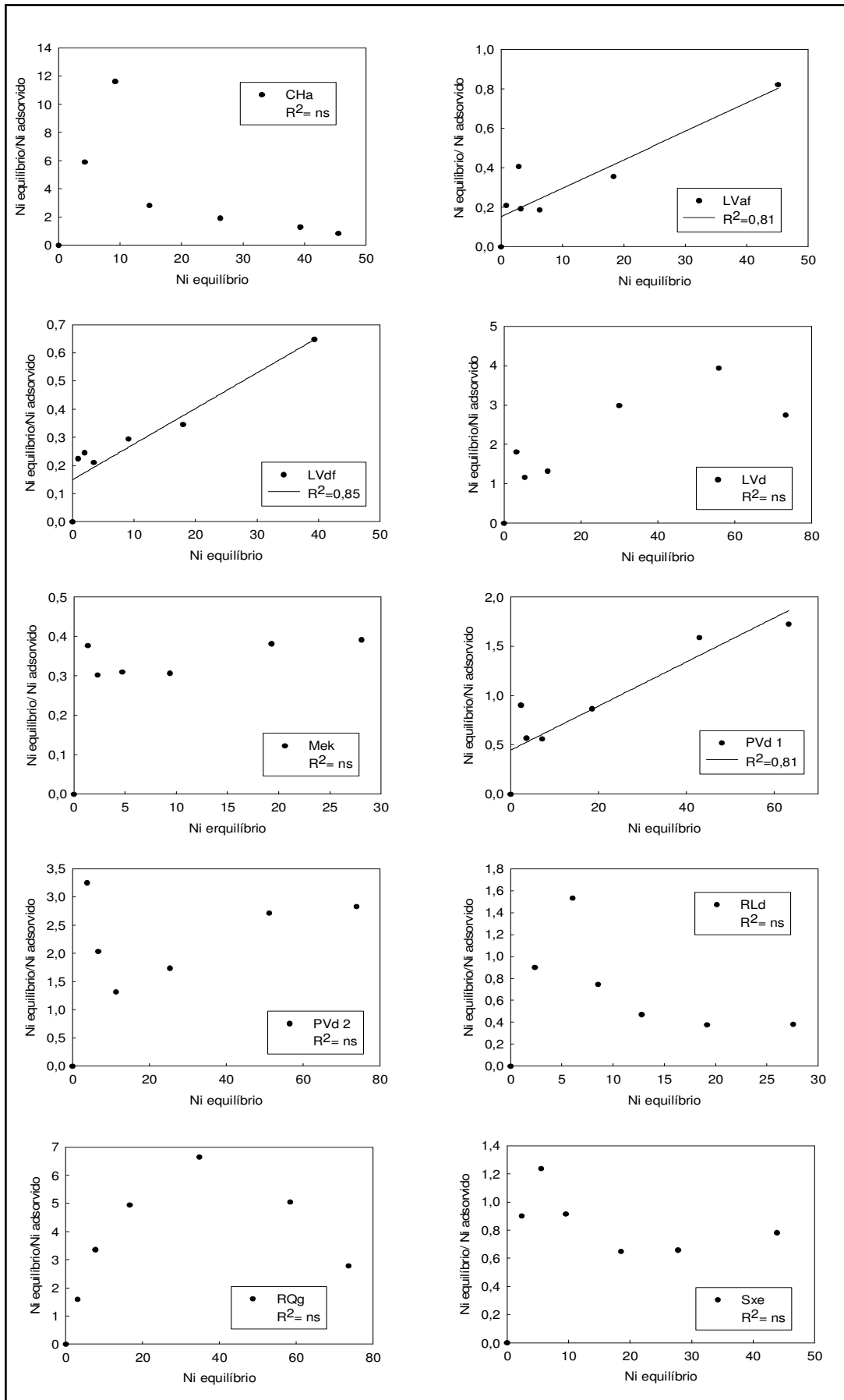


Figura 9. Adsorção do Ni em solos em sistema com competição com Cd e Pb descritas pela equação linearizada de Langmuir.

Os resultados obtidos quanto ao ajuste do modelo de Langmuir deste trabalho, concordam com os resultados observados por Moreira (2004), estudando a adsorção de Ni em nove classes de solos do Estado de São Paulo. A autora comenta que em 29% dos solos avaliados não foi possível obter a CM_{ads} , pois o modelo de Langmuir não se ajustou aos resultados experimentais.

Neste trabalho o modelo de Langmuir não descreveu a adsorção do Ni em alguns solos e por este motivo serão apresentadas as CM_{ads} apenas dos solos onde ocorreram ajustes (LVaf, LVdf e CHa no sistema não competitivo e LVaf, LVdf e PVd 1 no sistema competitivo). A CM_{ads} de Ni média para os solos foi de 730 mg kg^{-1} no sistema não competitivo e de $661,17 \text{ mg kg}^{-1}$ no competitivo (Figura 10).

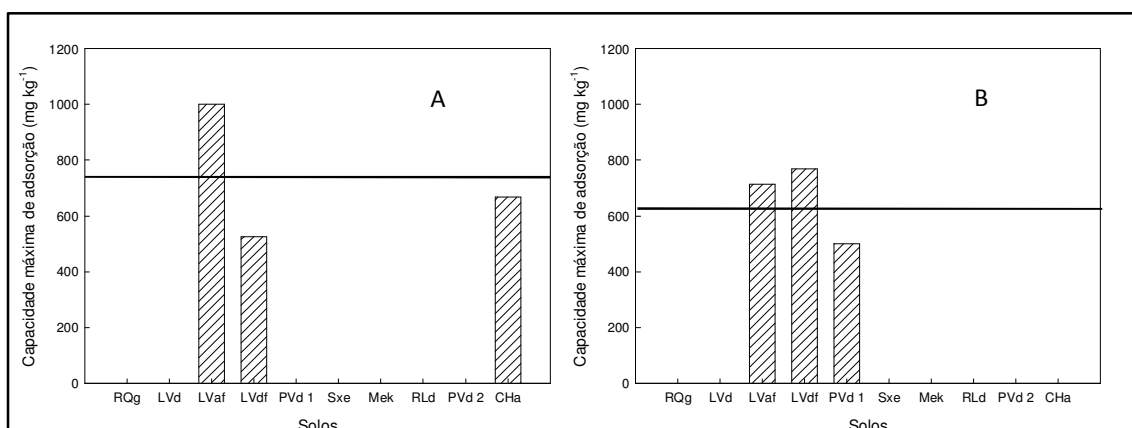


Figura 10. Capacidade máxima de adsorção de Ni pelos solos nos sistemas sem competição (A) e com competição com Cd e Pb (B). Linha horizontal representa a média das CM_{ads} .

O LVaf foi o solo que apresentou a maior CM_{ads} nos sistemas não competitivo ($780,64 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ni). No sistema competitivo, o LVdf foi o solo com maior CM_{ads} . A capacidade de adsorção dos solos estudados está de acordo com a encontrada por Moreira (2004), estudando a adsorção de Ni em nove classes de solos do Estado de São Paulo e Fontes e Fontes (2003) em latossolos e argissolos brasileiros. É importante salientar que os atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo são fundamentais na dinâmica de adsorção dos ETs em sistemas dinâmicos como o solo (Smith et al., 1999).

6.3.3 Adsorção não competitiva e competitiva de Pb com Cd e Ni

As curvas de adsorção para o Pb nos dez solos estudados nos sistemas não competitivo e competitivo são apresentadas nas Figuras 11 e 12. Verifica-se que as formas das isotermas de adsorção de Pb nos sistemas não competitivo e com competição do Pb com Cd e Ni se aproximam de curvas do tipo H e tipo L. As curvas do tipo H indicam alta afinidade do adsorbato pelo adsorvente (Casagrande et al., 2004) e frequentemente são o resultado de uma segunda camada de íons, retida pela superfície, o que indica que o processo de adsorção do chumbo no solo, provavelmente, tenha ocorrido com a saturação de diferentes sítios de adsorção em dois estágios (Jordão et al., 2000; Silveira e Alleoni, 2003). Curvas do tipo L caracterizam alta afinidade do adsorbato pelo adsorvente em sua fase inicial devido à elevada quantidade de sítios de adsorção presentes no sistema. Na fase final, os sítios de adsorção são preenchidos pelo Pb e a afinidade do elemento pelo adsorvente decresce (Sposito, 1989; Meurer et al., 2006).

Os solos apresentaram distintas capacidades em adsorver o ET e as quantidades adsorvidas aumentaram com o aumento da dose de Pb adicionadas às amostras, independentemente da competição do elemento com outros íons. A alta afinidade do Pb pelas cargas do complexo sortivo dos solos estudados pode ser observada pela adsorção mais intensa do metal nas menores doses do ET adicionadas às amostras. A saturação dos sítios do complexo sortivo explica o decréscimo ocorrido na adsorção do Pb (Petruzzelli et al., 1985; Sposito, 1989; Ross, 1994; Meurer et al., 2006). Resultados semelhantes foram obtidos por Adhikari e Singh (2003), que demonstraram a ocorrência de duas fases nas curvas de adsorção de chumbo, em solos da Índia. A fase inicial da curva de adsorção corresponde à alta energia de ligação, e na segunda fase, altas quantidades do ET foram retidas, apesar de a energia de retenção ser menor.

As isotermas de adsorção apresentadas nas Figuras 11 e 12 permitem fazer algumas inferências sobre a capacidade dos solos em reter Pb. De acordo com os dados experimentais, o LVaf foi o solo que adsorveu mais o Pb no sistema não competitivo, apresentando adsorção

de 998,18 mg kg⁻¹. No sistema onde houve competição com Cd e Ni, o Mek foi o solo que apresentou maior adsorção (849,99 mg kg⁻¹). Este fato indica que os solos LVaf e Mek seriam os mais indicados para descarte deste metal no ambiente. Esta inferência pode ser feita, pois estes solos adsorveram ao complexo sortivo maiores quantidades do ET em suas cargas e ainda mantiveram menores quantidades deste metal em solução. Pode se verificar ainda, que a presença de Cd e Ni no sistema ocasionou em redução na adsorção do Pb. Este resultado indica que a presença de íons competidores altera a dinâmica de adsorção dos elementos no solo (Smith et al., 1999; Strawn e Sparks, 2000; Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Os percentuais de Pb adsorvido pelos solos são apresentados nas Tabelas 5 e 6. Considerando apenas a maior dose de Pb adicionada às amostras (100 mg L⁻¹), os percentuais de retenção foram de 69, 98, 99, 89, 99, 65, 51, 77, 33 e 92% pelas amostras do CHa, LVaf, LVdf, LVd, Mek, PVd 1, PVd 2, RLd, RQg e Sxe ,respectivamente, para a o sistema não competitivo (Tabela 5). Para o sistema competitivo percentuais de Pb adsorvido pelos solos foram de 16, 80, 72, 60, 84, 18, 54, 35, 22 e 55% pelas amostras do CHa, LVaf, LVdf, LVd, Mek, PVd 1, PVd 2, RLd, RQg e Sxe (Tabela 6).

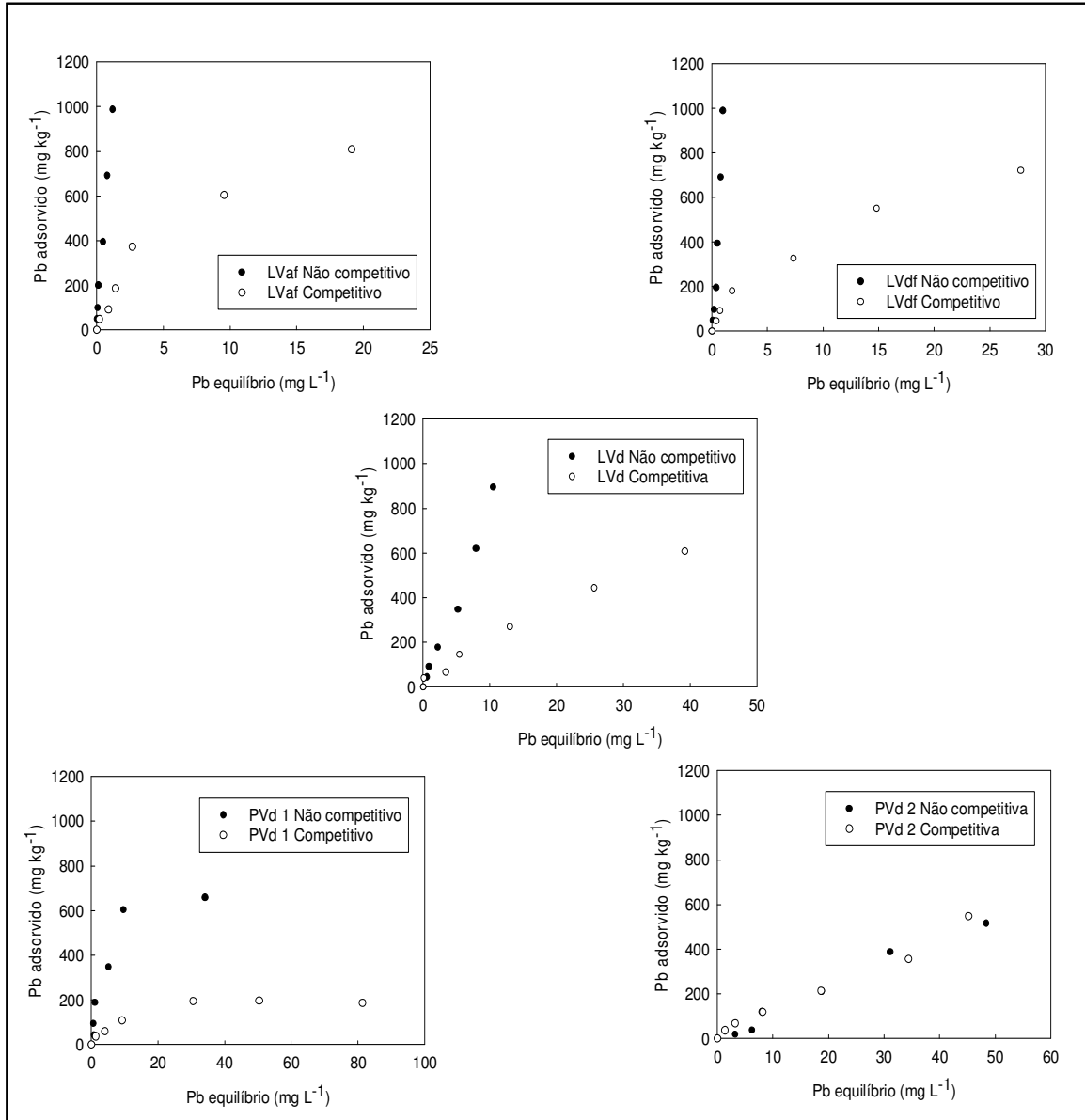


Figura 11. Relação entre a concentração de Pb na solução de equilíbrio e a quantidade de Pb adsorvido pelos solos no sistema não competição e competitivo com Cd e Ni.

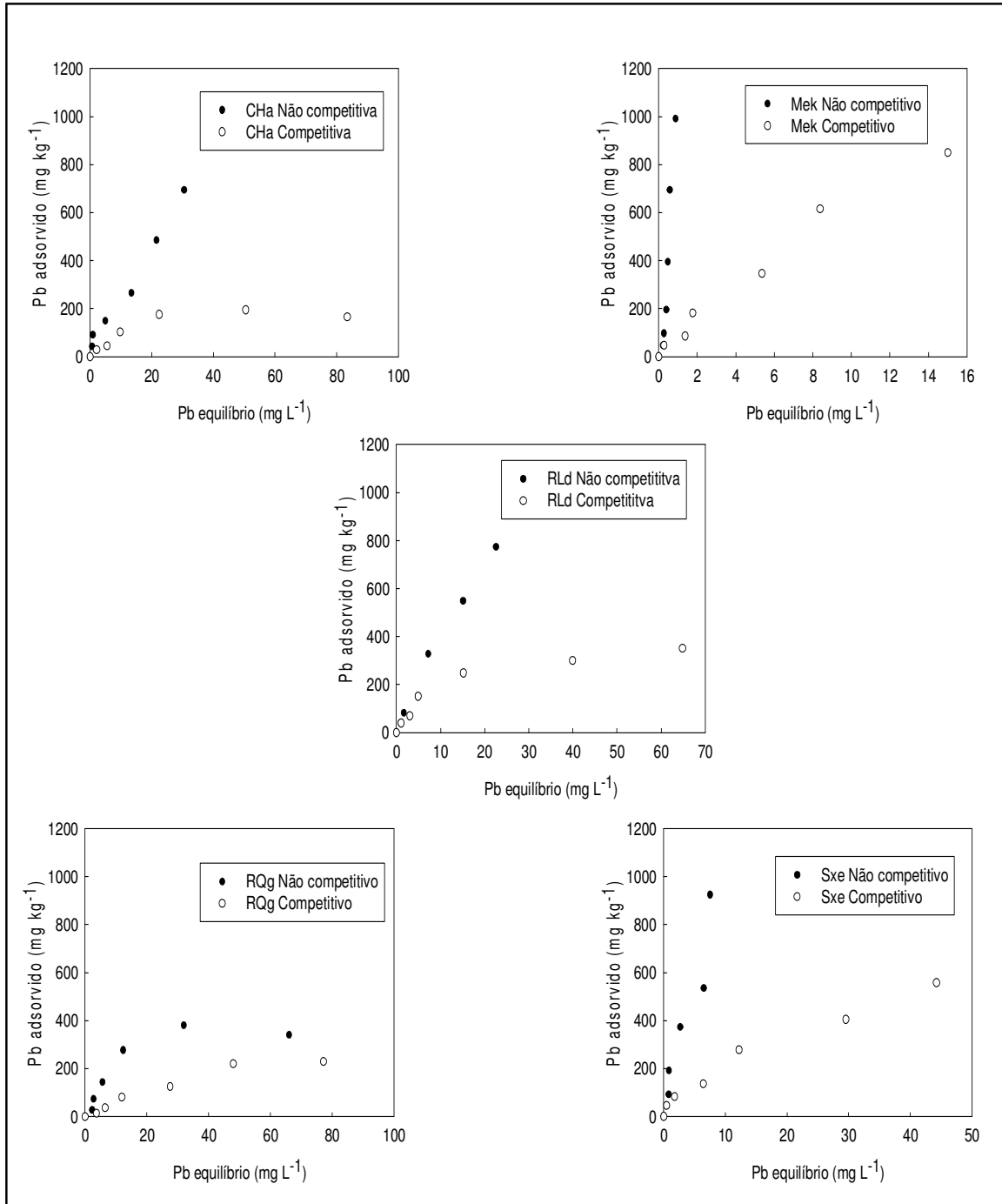


Figura 12. Relação entre a concentração de Pb na solução de equilíbrio e a quantidade de Pb adsorvido pelos solos no sistema não competição e competitivo com Cd e Ni.

Tabela 5. Percentual de Pb adsorvido no sistema não competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos

Solo	Dose adicionada (mg L ⁻¹)					
	5	10	20	50	70	100
	----- % de Cd adsorvido -----					
CHa	86,4	91,2	75,0	66,5	69,3	69,5
LVaf	98,5	100,2	100,1	98,8	99,0	98,8
LVdf	98,5	98,2	98,1	98,8	99,0	99,0
LVd	88,4	91,2	89,1	87,0	88,7	89,5
Mek	95,4	97,2	98,0	98,8	99,2	99,1
PVd 1	84,4	94,2	94,6	87,0	86,3	65,9
PVd 2	36,2	38,0	59,9	53,0	55,6	51,6
RLd	80,4	83,2	75,5	82,0	78,4	77,4
RQg	54,3	73,1	72,0	69,2	54,4	33,9
Sxe	90,4	91,8	95,6	93,3	76,4	92,5

Tabela 6. Percentual de Pb adsorvido no sistema competitivo em função das doses adicionadas nas amostras dos solos

Solo	Dose adicionada (mg L ⁻¹)					
	5	10	20	50	70	100
	----- % de Cd adsorvido -----					
CHa	57,3	44,6	51,2	43,9	27,8	16,6
LVaf	95,8	91,1	93,0	93,3	86,4	80,9
LVdf	92,5	92,8	90,9	81,7	78,8	72,2
LVd	79,2	66,1	72,8	67,5	63,4	60,8
Mek	94,3	86,3	91,2	86,6	88,0	85,0
PVd 1	72,8	59,2	53,9	48,7	28,1	18,6
PVd 2	72,9	67,8	59,4	53,4	50,8	54,8
RLd	79,0	70,0	75,4	62,1	42,9	35,2
RQg	26,7	35,4	40,6	31,2	31,5	22,8
Sxe	91,0	82,2	67,8	69,5	57,8	55,8

As equações de regressão linear, usadas no cálculo da capacidade máxima de adsorção (CM_{ads}), foram significativas a 5 % de probabilidade (Figuras 13 e 14). O coeficiente de determinação das equações de Langmuir variou, sendo 0,83 o maior valor alcançado no sistema sem competição e 0,98 quando houve competição do Pb com Cd e Ni. Foram consideradas adequadamente descritas pelo modelo de Langmuir, na forma linearizada, as isotermas de adsorção cujos coeficientes de determinação foram iguais ou superiores a 0,70.

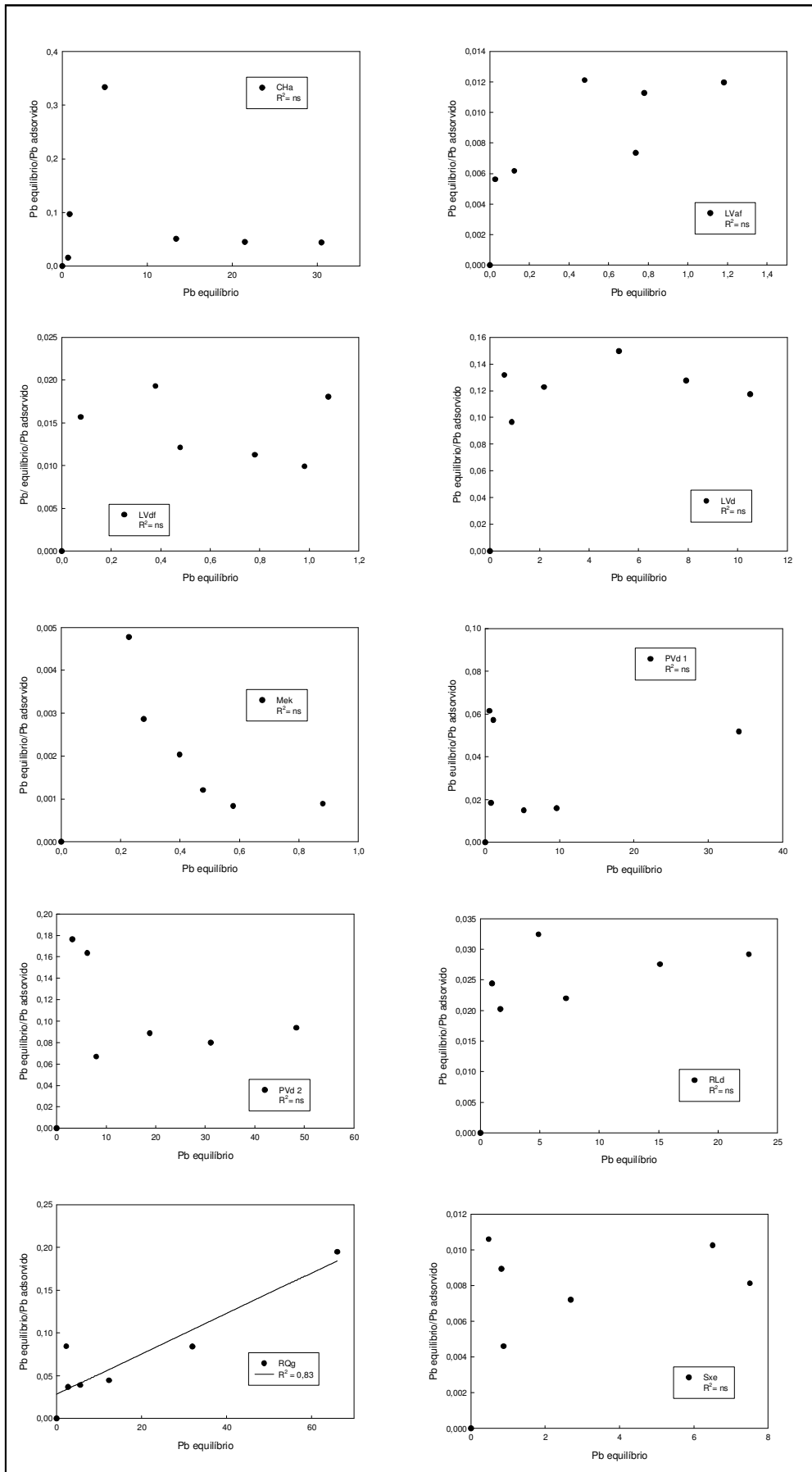


Figura 13. Adsorção do Pb em solos em sistema com competição com Cd e Ni descritas pela equação de Langmuir.

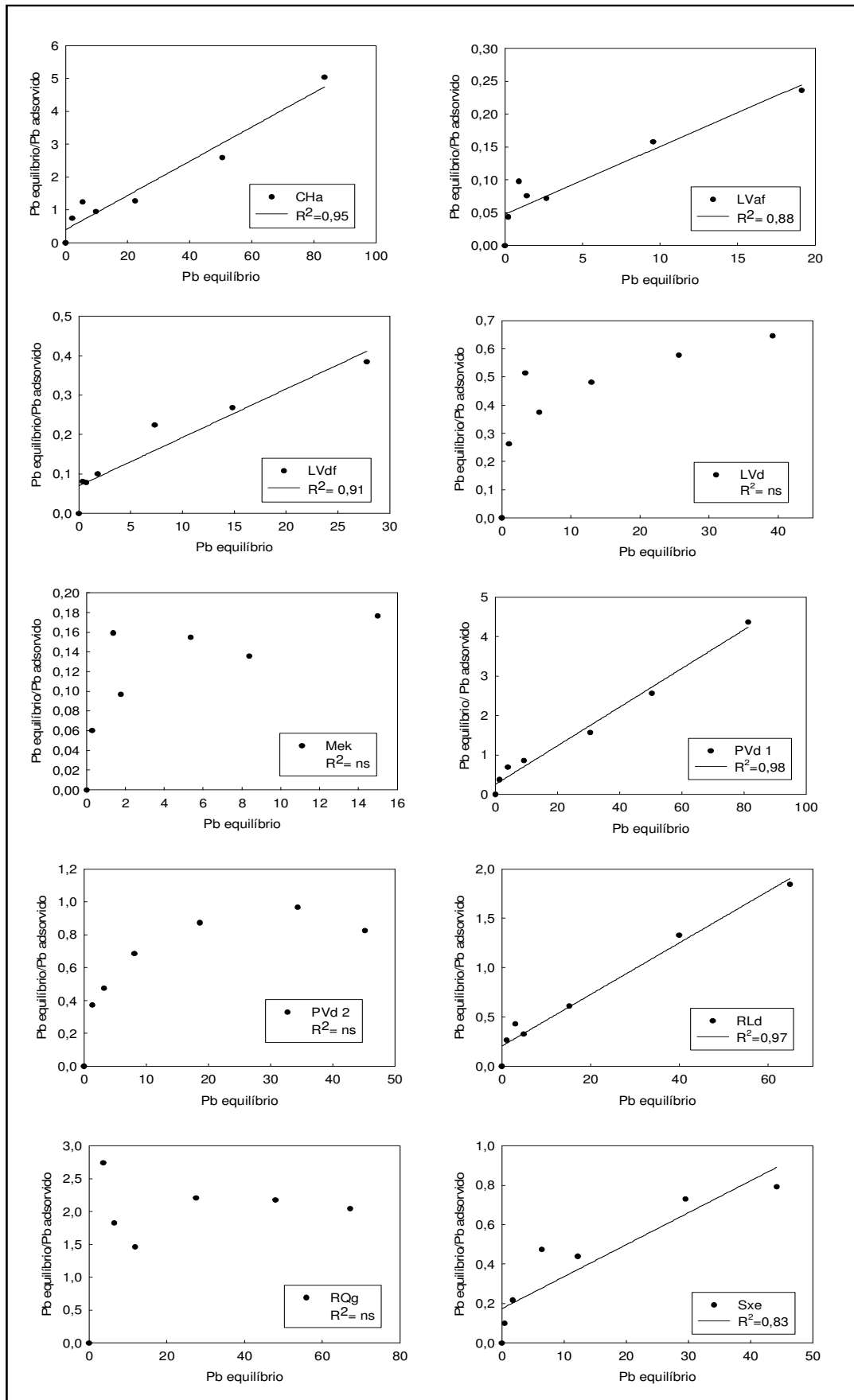


Figura 14. Adsorção do Pb em solos em sistema com competição com Cd e Ni descritas pela equação de Langmuir.

Os resultados obtidos neste trabalho concordam em parte com os resultados encontrados por Linhares et al., (2009) trabalhando com amostras de quatro latossolos e um argissolo do Estado de Minas Gerais. Os autores concluíram que o modelo matemático de Langmuir descreveu a adsorção do Pb nas amostras de solo por eles avaliadas. O modelo de Langmuir, neste estudo, somente descreveu a adsorção de Pb no sistema não competitivo nos solos RQg e PVd 1. No sistema competitivo o modelo não descreveu a adsorção do elemento no RQg e LVd.

A falta de ajuste do modelo a algumas amostras de solo, levou a apresentar as CM_{ads} somente dos solos ajustados satisfatoriamente. Sendo assim no sistema não competitivo serão apresentados somente os solos RQg e PVd 1 e no sistema competitivo não serão apresentados os solos RQg e LVd. A CM_{ads} média para os solos foi de $592,95 \text{ mg kg}^{-1}$ no sistema não competitivo e de $481,20 \text{ mg kg}^{-1}$ no competitivo (Figura 15).

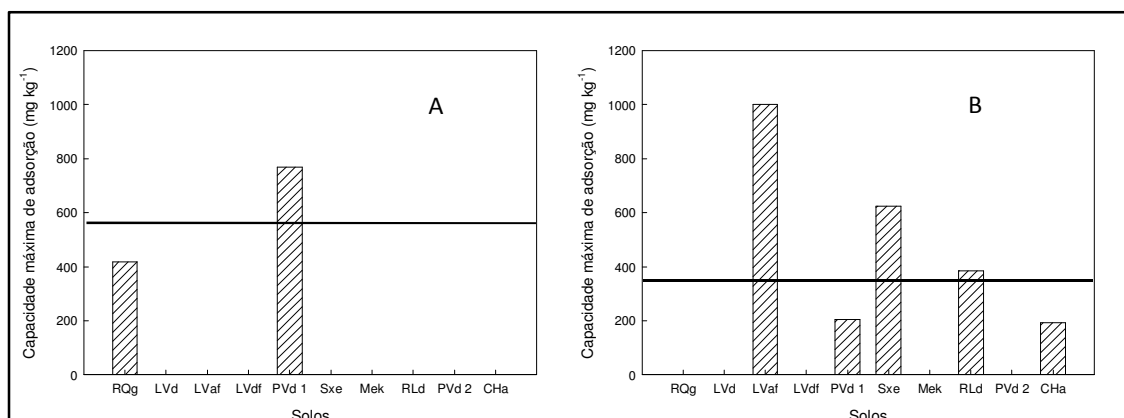


Figura 15. Capacidade máxima de adsorção de Pb pelos solos nos sistemas sem competição (a) e com competição com Cd e Ni (b). Linha horizontal representa a média das CM_{ads} .

Dentre os solos onde foi possível estimar CM_{ads} , o PVd 1 apresentou maior retenção de Pb que o RQg no sistema não competitivo ($769,23 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb). No sistema competitivo, o LVaf foi o solo com a maior CM_{ads} e o PVd 1 a menor (1.000 e $192,31 \text{ mg kg}^{-1}$). A capacidade de adsorção dos solos estudados foi inferior às encontradas por Linhares et al. (2009).

6.3.4 Correlação entre a capacidade máxima de adsorção dos ETs com atributos dos solos

As correlações entre os atributos dos solos estudados e a CM_{ads} dos ETs Cd, Ni e Pb nos sistemas não competitivo e competitivo são apresentados nas Tabelas 7 e 8. A CM_{ads} do Cd apresentou correlações significativas a 5% com pH, silte e CTC e com significância a 1% com os atributos argila, matéria orgânica, óxidos de ferro bem cristalizados (Fed) e óxidos de ferro mal cristalizados (Feo) no sistema não competitivo (Tabela 7). No sistema competitivo as correlações positivas significativas a 1% ocorreram entre CM_{ads} com a areia e CTC (Tabela 8). Além disso, houve correlações negativas da CM_{ads} com areia (sistema não competitivo) e silte (sistema competitivo).

Para o Ni, a CM_{ads} apresentou correlações significativas a 5% com pH, Fed e CTC e a 1% de significância com argila e MO. Assim como para o Cd, o Ni também apresentou correlações negativas com areia e silte (sistema não competitivo) e com areia (sistema competitivo). O Pb foi o ET que se correlacionou com poucos atributos do solo, silte (1%) e MO (5%) no sistema não competitivo e silte e CTC (1%) no sistema competitivo. O Pb também apresentou correlações negativas. Neste caso, com a areia nos dois sistemas avaliados.

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura. Correlações entre CM_{ads} de Cd e pH foi observada por Alleoni et al. (2005) em solos tropicais, Dias et al. (2001b) e Moreira (2004). Amaral Sobrinho et al. (1999) verificaram que a elevando o pH de um resíduo siderúrgico alcalino houve redução da lixiviação e da mobilidade do Cd, resultando em maior adsorção do metal na camada superficial do solo.

Segundo Zachara (1992), solos com valores de pH abaixo de 6,5, a magnitude da adsorção parece ser controlada pela matéria orgânica e minerais de argila.

Tabela 7. Coeficiente de correlação entre os atributos dos solos e a capacidade máxima de adsorção de ETs predita por equações lineares no sistema não competitivo

Solo	Coeficiente de correlação							
	pH _{água}	Areia	Silte	Argila	MO ¹	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}^{2+}}$	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}^{3+}}$	CTC _{pH 7,0} ⁴
Cd	0,70*	-0,38**	0,48*	0,86**	0,68**	0,60**	0,47**	0,75*
Ni	0,54*	-0,73**	-0,65**	0,74**	0,74**	0,61*	ns	0,64*
Pb	ns	-0,57*	0,70**	Ns	0,87*	ns	ns	Ns

¹ Matéria orgânica do solo; ² Fe extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; ³ Fe extraído com oxalato ácido de amônio; ⁴ Capacidade de troca de cátions; * significativo as 5%; ** significativo a 1%; ns não significativo.

Alleoni et al. (2005), também encontraram correlações entre adsorção de Cd e teores de argila, silte, óxidos de ferro bem cristalizados em amostras de solo coletadas do horizonte A. Pierangeli et al. (2003) observaram que na menor força iônica a fração de Cd adsorvida foi correlacionada com argila, matéria orgânica e óxidos de ferro, quando estudaram a adsorção de Cd em solos brasileiros. King (1988) obteve correlação entre a adsorção de Cd e os teores de óxidos de Fe e de Al, CTC, pH, força iônica da solução, superfície específica e a mineralogia.

Tabela 8. Coeficiente de correlação entre os atributos dos solos e a capacidade máxima de adsorção de ETs predita por equações lineares no sistema competitivo

Solo	Coeficiente de correlação							
	pH _{água}	Areia	Silte	Argila	MO ¹	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}^{2+}}$	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}^{3+}}$	CTC _{pH 7,0} ⁴
Cd	Ns	0,66**	-0,87**	Ns	ns	ns	ns	0,72**
Ni	0,57*	-0,69**	0,63*	0,71**	0,72**	0,60*	ns	0,61*
Pb	Ns	-0,58**	0,54**	Ns	ns	ns	ns	0,65**

¹ Matéria orgânica do solo; ² Fe extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; ³ Fe extraído com oxalato ácido de amônio; ⁴ Capacidade de troca de cátions; * significativo as 5%; ns não significativo.

Tendo em vista que a superfícies reativas das argilas e da MO contribuem significativamente para a retenção de cátions em solos, esperava-se que a CTC apresentasse correlação com CM_{ads} dos solos estudados. Dias et al. (2001b), descrevendo a absorção de Cd em dois latossolos ácricos e um nitossolo, verificaram que a CTC e o teor de argila foram atributos que se correlacionaram com a adsorção do Cd. Ziper et al. (1988) observaram que altas quantidades de cádmio adsorvido ao solo, estavam relacionadas com altos valores de CTC. King (1988) também encontrou correlação da adsorção de Cd com a CTC do solo.

Os resultados obtidos para Ni concordam com os descritos na literatura. Correlações positivas entre pH e CM_{ads} de Ni foram relatadas por diversos pesquisadores. Para solos brasileiros, o pH é geralmente considerado o atributo mais importante na retenção do Ni (Urean, 1992; Gomes et al., 2001; Mellis et al., 2004). Pombo et al. (1989) observaram que ocorreu aumentos significativos na adsorção de Ni quando o pH do solo mudou de 4,0 para 6,0. Correlações entre adsorção de Ni e óxidos de ferro também são verificadas na literatura. Os óxidos de ferro goethita e hematita encontram-se nos colóides inorgânicos do solo associados ao Ni (Mellis et al., 2004; Singh e Gilkes, 1992). A matéria orgânica exerce papel importante na retenção do Ni em solos. Os complexos formados por ela ocorrem em grande parte com os ácidos húmicos e fúlvicos, sendo estes insolúveis quando formados com ácidos húmicos e solúveis quando com ácidos fúlvicos (Stevenson, 1991). Vários pesquisadores já observaram a formação de complexos estáveis do Ni com a MO (Camargo et al., 1989; Alleoni, 2000; Mellis e Casagrande, 2001). Melo et al. (1997) encontraram correlações entre adsorção de Ni com atributos como argila, MO, pH e óxidos de Fe. Gomes et al. (1997) descobriram que Ni, em comparação com Cu, Zn, Cd e Pb, foi cátion de menor afinidade com a matéria orgânica do solo.

Atributos do solo responsáveis pela adsorção de chumbo podem ser verificados na literatura. Assim como neste estudo, Pierangeli et al. (2001) encontraram correlações entre Pb e silte, argila e CTC. Além destes atributos, os autores ainda encontraram correlações entre Pb e superfície específica e óxidos de Fe. Correlações significativas com óxidos

de Fe foram relatadas por McKenzie (1980), Matos et al., (1996); Axe e Anderson (1998). No entanto, Linhares et al.(2009) não encontraram correlações entre Pb e atributos do solo.

Os resultados encontrados na literatura referentes aos atributos do solo que controlam a adsorção dos ETs são muito variáveis e se devem, provavelmente, às diferenças entre os constituintes minerais e orgânicos e de composição da solução do solo. Com base nos resultados obtidos, pode-se, possivelmente, selecionar áreas adequadas a receber produtos que apresentem ETs em suas composições e realizar monitoramento do risco de contaminação, tendo em vista suas biodiponibilidades.

6.4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

1. Os solos apresentaram capacidades diferenciadas em adsorver cádmio, níquel e chumbo e elas estiveram associadas com seus atributos químicos e mineralógicos;
2. O modelo de Langmuir descreveu a adsorção dos elementos-traço em parte dos solos avaliados. Para o Pb o modelo de Langmuir não se mostrou adequado para descrever a adsorção para a maioria dos solos.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tema deste trabalho foi determinar o teor de cádmio, níquel e chumbo em fertilizantes fosfatados e verificar suas disponibilidades em solos. A partir da revisão sobre a dinâmica destes elementos no ambiente e a preocupação em evitar a entrada dos mesmos na cadeia alimentar, os resultados obtidos permitem fazer algumas inferências.

Embora tenham sido encontrados neste trabalho teores de ETs em fertilizantes e solos considerados seguros segundo a legislação nacional, ainda é necessário estipular teores que contemplem todos os elementos potencialmente tóxicos ao homem. Foi possível verificar que ainda é necessário estudar com maior detalhamento as questões que envolvem os teores de elementos-traço em fertilizantes e corretivos, bem como avaliar a eficiência dos métodos de extração dos ETs nestes insumos. Sendo assim, estudos, como fracionamento seqüencial e verificação da adsorção dos ETs pelo complexo sortivo de solos, são importantes, pois auxiliam na predição dos impactos exercidos pelos mesmos no ambiente e na construção de uma base de dados que trace um cenário atual das condições brasileiras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E.; SARZANINI, C.; PETRELLA, F. Heavy Metals in Agricultural Soils in Piedmont, Italy: Distribution, speciation and chemometric data treatment. **Chemosphere**, Oxford, v.49, p.545-557, 2002.

ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. MIC-INT. Rio de Janeiro. Vol.II. 1962.

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. **Tópicos em Ciência do solo**, Viçosa, v.1, p.299-352, 2000.

ADHIKARI, T.; SINGH, M.V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**, v.114, p.81-92, 2003.

ADRIANO, C.D. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533 p.

ALCARDE, J. C.; PONCHIO, C. O. A ação solubilizante das soluções de citrato de amônio e de ácido cítrico sobre fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 3, n. 3, p. 173-178, set./dez. 1979.

ALCARDE, J.C.; RODELLA, A.A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ VENEGAS, V.H. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3, p.291-334.

ALLEONI, L.R F. **Química de Latossolos ácricos**. Piracicaba: USP/ESALQ, 2000. 121p. (Texto -Livre-Docência).

ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S. de C.; CAMARGO, O.A. de; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá v.27, p.729-737, 2005.

ALLOWAY, B.F. Heavy metals in soils. New York: John Wiley 1990. 399p.

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

ALLOWAY, B.J.; AYERS, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1996. 395 p.

ALTIN, O.; ÖZBELGE, H.Ö.; DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 130, p.130-140, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. et al. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em Solo Podzólico Vermelho Amarelo Tratado com Resíduos Siderúrgicos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v.6, p.65-75, 1999.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. et al. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, p.271-276, 1992.

ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos) **Estatística**. Disponível em: < <http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em 20 de junho de 2009.

ANDERSEN, M.K. et al. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 53, n. 3, p. 491-502, 2002.

ANDRADE, M.R.; BOTELHO, L.C.A. **Perfil analítico do níquel**. Rio de Janeiro: DNPM, 1974.

ANDRADE, S.A.L; SILVEIRA, A.P.D. Biomassa e atividade microbianas do solo sob influência de chumbo e da rizosfera da soja micorrizada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.39, p.1191-1198, dez. 2004.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; NAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre metais pesados e atributos químico e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.26, p.17-27, 2002.

AXE, L.; ANDERSON, P.R. Intraparticle diffusion of metal contaminants in amorphous oxide minerals. In: JENNE, E.A. **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. p.193-200.

BÄÄTH, E.; FROSTERGÄRD, A.; DIAZ-RAVIÑA, M.; TUNLID, A. Microbial community-based measurements to estimate heavy metal effects in soil: the use of phospholipid fatty acid patterns and bacterial community tolerance. **Ambio**, Lawrence, v.27, p.58-61, 1998.

BÄÄTH, E.; FROSTERGÄRD, A.; DIAZ-RAVIÑA, M.; TUNLID, A. Microbial community-based measurements to estimate heavy metal effects in soil: the use of phospholipid fatty acid patterns and bacterial community tolerance. **Ambio**, v.27, p.58-61, 1998.

BARAJAS ACEVES, M.; GRACE, C.; ANSORENA, J.; DENDOOVEN, L.; BROOKES, P.C. Soil microbial biomass and organic C in a gradient of zinc concentrations in soils around a mine spoil tip. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.31, p.867-876, 1999.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, Madrid, v.2, p.345-361, 1992.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J. G.; FERREIRA, E. V. de O.; FARIA JUNIOR, L. A. Métodos de extração para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 1616-1622, 2007 a.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G. de; LOPES, A.S. ; ALCARDE, J.C. Métodos de extração para a quantificação de cobre disponível em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 229-236, 2007 b.

BERROW, M. L.; MITCHELL, R. L. Location of trace elements in soil profiles: total and extractable content of individual horizons. **Transactions of the Royal Society of Edinburgh**, Edinburgh, v.71, p.103-121, 1980.

BERTON, R.S.; PIRES, A.M.M.; ANDRADE, S.A.L; ABREU, C.A.; AMBROSANO, E.J.; SILVEIRA, A.P.D. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.41, p.1305-1312, 2006.

BIZARRO, V.G. **Teor e biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados**. 2007. 65 f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BIZARRO, V.G.; MEURER, E.J.; TATSCH, F.R.P. Teor de cádmio em fertilizantes comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, p.247-250, 2008.

BLOTTNER, S. et al. Influence of environmental cadmium on testicular proliferation in roe deer. **Reproductive Toxicology**, Louisville, v.13, p.261-267, 1999.

BOLAN, N.S.; NAIDU, R.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W. Surface change and solute interactions in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.67, p.87-140, 1999.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I-Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.543-555, 2004.

BOWEN, H.J.M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press, 1979.

BRASIL. Decreto N° 4.954, de 14 de Janeiro de 2004. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à Agricultura. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, Seção 1, p.2, 15 de janeiro de 2004.

BRASIL. Instrução Normativa N° 24, de 20 de Junho de 2007. Reconhece os métodos constantes do anexo desta Instrução Normativa, conforme o art. 71 do anexo do Decreto nº4954, de 14 de janeiro de 2004. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, Seção 1, p.23, 21 de junho de 2007.

BRASIL. Instrução Normativa N° 27, de 05 de Junho de 2006. Dispõe fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, Seção 1, p.15, 09 de junho de 2006.

BRECKLE, S.W.; KAHLE, H. Effects of toxic heavy metals (Cd, Pb) on growth and mineral nutrition of beech (*Fagus sylvatica* L.). **Vegetatio**, Den Haag, v.101, p.43-53, 1992.

BRIERLEY, C.L. Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. **Geomicrobiology Journal**, Philadelphia, v.8, n.3, p.201-233, 1990.

BROOKES, P.C. The use of microbial parameters in soil pollution by heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v.19, p.269-279, 1995.

BROOKES, P.C.; MACGRATH, S.P. Effects of metal toxicity on the size of the soil microbial biomass. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.35, p.341-346, 1984.

BULMER F.M.R.; MACKENZIE E.A. Studies in the Control and Treatment of "nickel rash". **Journal of Industrial Hygiene**, Cambridge, v.8, p. 517-27, 1926.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de (Eds.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. cap.5, p.89-124.

CAMARGO, O.A.; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S. Adsorção de níquel em latossolos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.13, p.125-129, 1989.

CAMPOS, M.L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília (DF), v.40, p.361-367, 2005.

CANELLAS, L. P., SANTOS, G. A., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., MORAES, A. A., RUMJAMEK, V. M. Adsorção de Cu e Cd em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. *Rev. Ciência Rural*, Santa Maria, v.29, p.21-26, 1999.

CARDOSO, E.J.B.N.; FORTES NETO, P. Aplicabilidade do bio-sólido em plantações florestais: alterações microbianas no solo. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Orgs.) **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 197-202.

CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; DE CAMARGO, O.A.; ARNONE, A.D. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.35, p.2087-2095, 2004.

CASTILHOS, D.D.; VIDOR, C.; CASTILHOS, R.M.V. Atividade microbiana em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.6, n.1, p. 71-76, 2000.

CHANDER, K.; JOERGENSEN, R.G. Decomposition of ¹⁴C glucose in two soils with different amounts of heavy metal contamination. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.33, p.1811-1816, 2001.

CHANG, T.W.; WANG, M.K.; LIN, C. Adsorption of copper in the different sorbent/water ratios of soil systems. **Water, Air and Soil Pollution**, Ottawa, v.138, p.199-209, 2002.

CHEN, S.L.; KAO, C.H. Glutathione reduces the inhibition of rice seedlings root growth caused by cadmium. **Plant Growth regulation**, Dordrecht, v.16, p.249-252, 1995.

CHEN, W. KRAGE, N.; WU, L. Arsenic, Cadmium and Lead in California Cropland Soils: Role of Phosphate and Micronutrient Fertilizers. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.37, 689-695p., 2008.

CHEN, Z.S.; LEE, G.J.; LIU, J.C. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. **Chemosphere**, New York, v.41, p.235-342, 2000.

CHEW, I.; OBBARD, J.P.; STANFORTH, R.R. Microbial cellulose decomposition in soils from a rifle range contaminated with heavy metals. **Environmental Pollution**, Barking, v.111, p.367-375, 2001.

CHITOLINA, J. C.; SILVA, F. C. da; ABREU, M. F. de; PALMA, F. M. de S.; CARMO, J. B. do. **Decomposição da matéria orgânica de compostos de lixo urbano e posterior preparo de extratos nítrico-perclórico**. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2001. 12 p. (Embrapa Informática Agropecuária. Circular Técnica, 1).

CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentration: I. Effect of time cadmium load, pH and calcium. **Water, Air & Soil pollution**, Dordrecht, v. 21, p. 105-114, 1984.

COLODRO, G.; ESPÍNDOLA, C.R., CASSIOLATO; A.M.R.; ALVES, M.C. Atividade microbiana em um latossolo degradado tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campo Grande, v.11, p.195-198, 2007.

COOBET, G.P. et al. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. **Environmental Toxicology and chemistry**, Texas, v.19, p.600-607, 2000.

CORDEIRO, R. **Quando Começa o Saturnismo?** 1995. 200 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

COSTA, C.N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 110 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

COSTA, C.N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: **FUNDAMENTOS de Química do Solo**. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p.213-250.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A; TEDESCO, M.J. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.37, p.1323-1328, 2007.

COSTANZA, R.; D'ARGE, R.; DE GROOT, R.; FABER, S.; GRASSO, M.; HANNON, B.; LIMBURG, K.; NAEEM, S.; O'NEILL, R.V.; PARUELO, J.; RASKIN, R.G.; SUTTON, P.; BELT, M. van den. The value of the world's ecosystem services and natural capital. **Nature**, London, v.387, p.253-260, 1997.

COWAN, C.E.; ZACHARA, J.M.; RESCH, C.T. Cadmium adsorption on iron oxides in presence of alkaline-earth elements **Environment Science Technology**, Washington, v. 25, p.437-443, 1991.

DAS, P.; SAMANTARAY, S.; ROUT, G.R. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. **Environmental Pollution**, Massachusetts, v.98, n.1, p.29-36, 1997.

DIAS, M.P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.5, p.229-234, 2001a.

DIAS, N.M.P. et al. Adsorção de cádmio em dois Latossolos Ácidos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, p.297-304, 2001.

DIAS-JÚNIOR, H.E.; MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O.; SILVA, R. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, p.631-640, 1998.

DODSON, M.S.; CINTRA, A.A.D.; SILVA, E.T. Biomassa microbiana em Latossolo roxo tratado com lodo de esgoto contaminado com doses crescentes de cromo e cultivado com sorgo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Resumo expandido**. Rio de Janeiro: SBCS, 1997. CD ROM.

DONG, D; NELSON, Y.M.; SHULER, L.W.M.; GHIORCE, W.C. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. **Water Research**, Oxford, v.34, p.427-436, 2000.

DUBOIS C - (Nickel dermatitis) Schwiz Ivied Wochenschr, 12: 278-80, 1931. (Francês) Apud. NIOSH.

ECHEVERRÍA, J.C.; MORERA, M.T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J.J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, Massachusetts, v.101, p.275-284, 1998.

ELRASHID, M.A.; O'CONNOR, G.A. Influence of soil solution composition on sorption of zinc by soils. **Science Society of American Journal**, Madison, v.46, p.1153-1158, 1982.

EVANS, L.J.; LUNSDON, D.G.; BOLTON, K.A. The influence of pH and chloride on the relation of zinc, lead, cadmium and mercury by soil. In: TECHNOLOGY TRANSFER CONFERENCE THE MULT-MEDIA, 1991, Toronto. **Proceedings...** Toronto, Canadá, 1991. p.123-130. (Approach: Integrated Environmental Protection, vol 1 environment).

FILIUS, A.; STRECK, T.; RICHTER, J. Cadmium adsorption and desorption on limed topsoils as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. **Journal of Environment Quality**, Madison, v.27, p.12-18, 1998.

FLIEBBACH, A.; MARTENS, A.; REBER, H.H. Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage-sludge. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.26, p.1201-1205, 1994.

FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C., Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**. v.18, p.795-804, 2003.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; COSTA, L.M. & NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, p.2940-958, 2000.

FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, Newark, v.74, p. 41-62, 2001.

FORTES, P.N.; SELBACH, P.A.; CAVALLET, L.E. Avaliação de microrganismos do solo em função da incorporação de lodo de curtume com cromo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 23.,1991, Porto Alegre. **Resumos...** Porto Alegre: SBCS, 1991. p.321.

FOWLER, B.A. Toxicology of environmental arsenic. In: Advances in Modern toxicology-Toxicology of trace elements. GOYER, R.A.; MEHLMAN, M.A. (eds). Hemisphere Publishing Corporation, v.2, p.79-121, 1980.

FOWLER, B.A. Toxicology of environmental arsenic. In: TOXICOLOGY of trace elements. Washington : Hemisphere Publishing, 1977. p.79-121 (Advances in Modern toxicology, v.2)

FU, G.; ALLEN, H.E.; COWAN, C.E. Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. **Soil Science**, Filadélfia, v.152, p.72-81, 1991.

GABE, U.; RODELLA, A. Trace elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.30, n.5/6, p.605-620, 1999.

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

GALLEGO, S.M.; BENAVIDES, M.P.; TOMARO, M.L. Oxidative damage caused by cadmium chloride in sunflower (*Helianthus annuus* L.) plants. **Phyton-International Journal of Experimental Botany**, Buenos Aires, v.58, p.41-52, 1996.

GARCÍA-GIL, J.C.; PLAZA, C.; SOLER-ROVIRA, P.; POLO, A. Long-term effects of municipal solid waste compost application on soil enzyme activities and microbial biomass. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.32, p.1907-1913, 2000.

GARGIA-MIRAGAYA, J.; PAGE, A.L. Sorption of trace quantities of cadmium by soil with different chemical and mineralogical composition. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v.9, n.3, p.289-299, 1978.

GERRITSE, R. G.; VAN DRIEL, W. The relationship between adsorption of trace-metals, organic-matter, and pH in temperate soils. **Journal for Environment Quality**, Madison, v.13, p.197-204, 1984.

GIMENO-GARCIA, E.; ABREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilisers and pesticide to rice farming soils. **Environmental Pollution**, London, v.92, p.19-25, 1996.

GOLDMAN L. Nickel eczema. **Archives of Dermatology and Syphilology**, Chicago, v. 28, n.5, p. 688-696, 1933.

GOMES, P.C., FONTES, M.P.F., COSTA, L.M.; MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *Rev. Bras. Ci. Solo*. v.21, p.543–551, 1997.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; R. NETTO, A. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, p.1115-1121, 2001.

GONÇALVES Jr., A.C.; PESSOA, A.C.S. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Argissolo Vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agraria**, Curitiba, v.3, p. 19-23, 2002.

GRAY, C.W.; McLAREM, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON, L.M. Sorption of cadmium from New Zealand soils: effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, Collington, v. 36, p. 199-216, 1998.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A. (Ed.) Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego, Academic Press, 1998. p.209-228.

GUILHERME, L.R.G.; MARCHI, G. Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos - ANDA, 2007. 147 p.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S. M.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do solo**, Viçosa, v. 4, p. 345-390, 2005.

HAMELINK, J.L; LANDRUM P.F.; BERGMAN H.L.; BENSON W.H. (Eds.) **Bioavailability** : physical, chemical and biological interactions. Boca Raton: CRC Press, 1994. 239 p.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, p.597-612, 2001.

HARTWING, A. Carcinogenicity of metal compounds: possible role of DNA repair inhibition. **Toxicology Letters**, Washington, p.235-239, 1998.

HEINRICHS, H.; SCHUTS-DOBRICK, D.; WEDEPOHL, K.H. Terrestrial geochemistry of Cd, Pb, Tl, Zn and Rb. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.44, p.1519-1532, 1980.

INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION (IFA). 2005. Disponível em : <http://www.ertilizer.org/ifa/statistics/indicators/ind_products.asp> Acesso em: 20 jun. 2009

IPCS (International Programme on Chemical Safety). **Inorganic lead**. Geneva : International Programme on Chemical Safety/WHO, 1995. (Environmental Health Criteria, 165).

JI, G.L.; LI, H.Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. p.65-79.

JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELIATE, C.R. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. **Química Nova**, São Paulo, v.23, p.5-11, 2000.

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, CRC Press, 1984, 315p.

KING, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.17, p.239-246, 1988.

KONRAD, E.E.; CASTILHOS, D.D. Atividade microbiana em um planossolo após a adição de resíduos de curtume. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.7, p. 131-135, 2001.

LAEGREID, M. et al. **Agriculture fertilizers and environment**. Wallingford: CAB, 1999. 294p.

LANGENBACH, T.; SARPA, M. Teor de cádmio nos fertilizantes fosfatados brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.9, p.179-181, 1985.

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; OLIVEIRA, C.V.; BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília (DF), v.44, n.3, p.291-299, mar. 2009.

LOGANATHAN, P. et al. Effect of phosphate fertilizer type on the accumulation and plant availability of cadmium in grassland soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, Dordrecht, v.47, p.169-178, 1997.

MALAVOLTA, E.; MORAIS, M.F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. In: POTAFOS. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, v.114, p.10-14, 2006.

MANN, S.S.; RATE, A.W.; GILKES, A.J. Cadmium accumulation in agricultural soils in Western Australia. **Water Air Soil Pollution**. Dordrecht, v.141, p.281-297, 2002.

MARACEK, L. et al. Residues of heavy metals in cow reproductive organs and morbidity of cattle in the fallout region of metallurgical plant. **Veterinary Medicine - Czech**, Praga, v.9, p. 283-287, 1998.

MARÇAL, W.S.; GOMES, G.P.; NASCIMENTO, M.R.L.; MORENO, A.M. Avaliação de fontes de fósforo para nutrição mineral de bovinos. **Arquivos do Instituto Biológico**. São Paulo, v.70, p.255-258, 2003.

MARCHIORI Jr., M. **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no Estado de São Paulo**. 2003. 138 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

MARQUES, M. A importância da mineração para a economia do Brasil. **Revista Brasil Mineral**. São Paulo, p.7, set. 1993.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.20, p.379-386, 1996.

MATSUDA, A.; SOUZA, F.M. de; OSWALDO, J. Tolerância de rizóbios de diferentes procedências as zinco e, cobre e cádmio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, p.343-355, 2000.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 1994.

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

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

McBRIDE, M.B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.32, p.139-156, 2001.

McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.18, p.61-73, 1980.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper II: the specific adsorption of copper by soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.24, p.443-452, 1973.

McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. **Cadmium in soil and plants**. Dordrecht: Kluwer, 1999. 269p.

MELLIS, E. V.; CRUZ, M.C.P.; CASAGRANDE, J.C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.61, p.190-195, 2004.

MELLIS, E.V.; CASAGRANDE, J.C. Adsorção de níquel em solos ácidos do Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 28., Londrina, 2001. **Anais**. Londrina: UEL: SBCS, 2001. p.135.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 1997. p. 28

MEURER, E.J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C.A. Fenômenos de sorção em solos In: FUNDAMENTOS de Química do Solo. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p.117-162.

MILNEROWICZ, H. et al. Levels of cadmium and lead in blood, and zinc, copper, cadmium and lead in amniotic fluid of tobacco smoking women during pregnancy complicated oligohydeamnions or premature rupture of membranes. **Ginekol Pol**, New York, v.71, p.311-316, 2000.

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. Piracicaba: ESALQ, 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 1, p. 167-181, 2004.

MORENO-CASSELES, J.; MORAL, R.; PEREZ-ESPINOSA, A.; PEREZ-MURCIA, M.D. Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant. **Journal of Plant Nutrition**, Filadélfia, v.23, p.243-250, 2000.

NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S.; TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.45, p.419-429, 1994.

NOLAN, A.L.; LOMLI, E.; McLAUGHLIN, M.J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation? **Australian Journal of Chemistry**, Oxford, v.56, p.77-91, 2003.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, London, v.333, p.134-139, 1988.

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

ODUM, E. P. Trends expected in stressed ecosystems. **BioScience**, Londres, v. 35, p. 419-422, 1985.

OLIVEIRA JÚNIOR. J.A. **Adubos fosfatados como fonte de metais pesados – efeito na composição do solo e do arroz**. 2001. 81 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2001.

OLIVEIRA, R.C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário**. 2002. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2002.

OLIVEIRA, S.C. **Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e metais pesados tóxicos em fertilizantes comercializados no Brasil**. 2003, 156 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luíz Queiroz, Piracicaba, 2003.

OLIVER, M. A. Soils and human health: a review. **European Journal Soil Science**, Oxford, v.48, p.573-592, 1997.

OSCARSON, D.W.; HUANG, P.M.; LIAW, W.K.; HAMMER, U.T. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.47, p.644-648, 1983.

PAGE, A.L.; BINGHAN, F.T.; NELSON, C. Cadmium absorption and growth of various plant species as influenced by solution cadmium concentration. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.1, p.288-292, 1979.

PETRUZZELLI, G. et al. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Community Soil Science Plant Analysis**, New York, v.16, p.971-986, 1985.

PHILLIPS, I.R. copper, lead, cadmium and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. **Journal of Soil Contamination**, Boca Raton, v.8, p.343-364, 1999.

PIERANGELI, M.A.P. et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília (DF), v.38, p.737- 745, 2003.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, p.523-532, 2005.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília (DF), v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M.; FIGUEIREDO, L.F.P.. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, p.819-826, 2007.

PIERCE, M.L.; MOORE, C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxides. **Water Research**, Oxford, v.16, p.1247-1253, 1982.

POMBO, L.; SALGADO, V.; VOLKWEISS, S.; KLAMT, E. Adsorção de níquel por dois solos: terra bruna estruturada similar e podzólico vermelho-amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.24, p.593-598, 1989.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, p.19-24, 1995.

PRASAD, M.N.V. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, 1995, v.35, p.525-545.

PROCHNOW, L.I. et al. Bioavailability of cadmium contained in single superphosphates produced from different Brazilian raw materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.32, n.1/2, p.283-294, 2001.

QUITÉRIO, S. L. et al. Uso da poeira e do ar como indicadores de contaminação ambiental em áreas circunvizinhas a uma fonte de emissão estacionária de chumbo. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.17, n. 3, p. 501-508, 2001.

RAVEN, K. P.; LOEPPERT, R. H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 551-557, 1997.

REDDY, G.N.; PRASAD, M.N.V. Heavy metal binding proteins/peptides: Occurrence, structure, synthesis and functions: a review. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v.30, p.251-264, 1990.

REED, R.L. et al. Growth and cadmium accumulation in select switchgrass cultivars. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.30, p.2655-2667, 1999.

RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Eds). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. p. 555-576.

ROELS, H.A.; HOET, P.; LINSON, D. Usefulness of biomarkers of exposure to inorganic mercury, lead, or cadmium in controlling occupational and environmental risks of nephrotoxicity. **Renal Failure**, New York, v. 21, p. 251-262, 1999.

ROJAS, E.; HERRERAS, L.A.; POIRIER, L.A.; OSTROSKY, P.W. Are metals dietary car WAALKES, M.P. Cadmium carcinogenesis in review. **Journal Inorganic Biochemistry**, Columbia, v. 79, p. 241-244, 2000.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.) **Toxic Metals in Soil-Plant Systems**. New York: Wiley, 1994. p.63-152.

SANITÀ di TOPPI, L.; GABBRIELLI, R. Response to cadmium in higher plants. **Environmental Experimental Botany**, Paris, v.41, p.105-130, 1999.

SARKAR, B. Heavy metals in the environmental. New York, Marcel Dekker Incorporated, 2002. 725p.

SAS Institute Inc. 2004. **SAS@ Learning Edition 2.0**. Cary, NC: SAS Institute Inc.Sauerbeck, 1984.

SASTRE, I. et al. Behavior of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. **Land degradation and development**, Chinchester, v.12, p.27-33, 2001.

SAVIOZZI, A.; BUFALINO, P.; LEVI-MINZI, R.; RIFFALD, R. Biochemical activities in a degraded soil restored by two amendments: a laboratory study. **Biology & Fertility of Soils**, Berlin, v. 35, p. 96-101, 2002.

SHAW, A.J. **Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects**. New York, CRC Press, 1989. 355p.

SILVA, L.S.; CAMARGO, F.A.O.; CERETTA, C.A. Composição da fase sólida do solo In: FUNDAMENTOS de Química do Solo. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p.63-90.

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

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v.46, p.529-536, 2003.

SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.43, p.77-98, 1992.

SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; GRISI, B.M.; HUNGRIA, M.; ARAUJO, R.S. **Microrganismos e processos biológicos no solo: perspectiva ambiental**. Brasília, EMBRAPA-SPI, 1994. 142p.

SMITH, E.; NAIDU, R. & ALSTON, A.M. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *J. Environ. Qual.*, 28:1719-1726, 1999.

SMITH, P.F.; SPECHT, A.W. Heavy-metal nutrition and iron chlorosis of citrus seedlings. *Plant Physiology*, v.28, n.3, p.371-382, 1953.

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 23-51p.

SPARKS, D.L. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface In: SPARKS, D.L. **Soil physical chemistry**. 2 ed. New York: CRC Press, 1999. p.135-192

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

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

STEVENSON, F.J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J. et al. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1991. p.145-186.

STRAWN, D. & SPARKS, D.L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. *Soil Science Society American* v.64, p.144-156, 2000.

SWAINE, D. J.; MITCHELL, R. L. Trace elements distributions in soil profile. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 11, n.2, p.347-367, 1960.

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174p. (Boletim técnico, 5)

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Washington, v.51, n.7, p.844-851, 1979. Disponível em : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50043a017> Acesso em 27 jun. 2009

TRANNIN, I.C.B.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Características biológicas do solo indicadoras de qualidade após dois anos de aplicação de biossólido industrial e cultivo de milho. *Revista Brasileira de Ciência Solo*, Viçosa, v.31, p.1173-1184, 2007.

TREVIZAM, A.R. **Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e elementos contaminantes em fertilizantes**. 2005. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

UEMURA, T. Experimental reproduction of “Itai-itai” disease: a chronic cadmium poisoning of humanus in rats and monkeys. **Journal Veterinary Research**, Queensland, v.48, p.15-28, 2000.

UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.48, p.141-203, 1992.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) **SW-846**: Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 3050B**. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sam/pdfs/EPA-3050b.pdf>> Acesso em: 10 out. 2005.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, n.3, p.655-662, jul./set. 2002.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, n.2, p.441-451, abr./jun. 1999.

VALSECCHI, G.; GIGLIOTTI, C.; FARINI, A. Microbial biomass, activity and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v.20, n.4, p.253-259, 1995.

VEITH, J.A.; SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of “adsorption” phenomena. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.41, p.697-702, 1977.

VIEIRA, L.M. **Penas de Aves como indicadores de mercúrio no Pantanal**. Corumbá, MS: Embrapa Pantanal, 2006. 3p. (ADM – Artigo de Divulgação na Mídia, n.097) Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/ADM097.pdf>> Acesso em: 26 Jan. 2007.

WAALKES M. Cadmium carcinogenesis in review. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v.79, n.1-4, p.241-244, 2000.

WOLT, J.D. **Soil solution chemistry**: applications to environmental science and agriculture. New York: John Wiley & Sons, 1994. p. 95-120.

YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. **Principles of contaminant transport in soils**. Columbia: Elsevier, 1992. 342p.

ZACHARA, J.M. et al. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.56, p.1974-1084, 1992.

ZIBILSKI, M.L.; WAGNER, G.H. Bacterial growth and fungal general distribution in soil amended with sewage sludge containing cadmium, chromium and copper. **Soil Science**, Baltimore, v.134, n.6, p.364-369, 1982.

ZIPER, C.; KOMARNENI, S.; BAKER, D.E. Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.52, p.49-53, 1988.