

**PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA E DE  
GRÃOS POR PLANTAS DE FEIJOEIRO  
(*Phaseolus vulgaris L.*) CULTIVADAS EM  
SOLOS TRATADOS COM METAIS PESADOS**

**ALEXANDRE VITOR SANTANA DE CARVALHO**

**2006**

**ALEXANDRE VITOR SANTANA DE CARVALHO**

**PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA E DE GRÃOS POR PLANTAS DE  
FEIJOEIRO (*Phaseolus vulgaris L.*) CULTIVADAS EM SOLOS  
TRATADOS COM METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Ruy Carvalho

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2006

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Carvalho, Alexandre Vitor Santana de

Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas em solos tratados com metais pesados / Alexandre Vitor Santana de Carvalho. -- Lavras : UFLA, 2006.

76 p. : il.

Orientador: Ruy Carvalho.  
Dissertação (Mestrado) – UFLA.  
Bibliografia.

1. Feijão. 2. Matéria seca. 3. Metal pesado. 4. Solo. 5. Contaminação. 6. Extrator. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-635.652891

**ALEXANDRE VITOR SANTANA DE CARVALHO**

**PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA E DE GRÃOS POR PLANTAS DE  
FEIJÃO (*Phaseolus vulgaris L.*) CULTIVADAS EM SOLOS  
TRATADOS COM METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 20 de fevereiro de 2006.

Prof. Dr. Antônio Eduardo Furtini Neto

DCS/UFLA

Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo

DQI/UFLA

Prof. Dr. Ruy Carvalho  
UFLA  
(Orientador)

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL

A Deus, por me dar força para vencer mais essa etapa.

## **DEDICO**

Aos meus pais , irmãs e  
minha querida noiva  
pelo apoio e carinho.

## **OFEREÇO**

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, por sempre estar ao meu lado.
- Aos meus pais, pela força e exemplo de vida e pela confiança depositada em mim.
- À Eliane Márcia Pereira, minha querida noiva e toda sua família, pelo incentivo e palavras de apoio nos momentos de dificuldade.
- Às minhas irmãs, Alessandra, Adriana e Danúbia.
- Aos amigos e colegas de curso, Lênin Piassarolo e Maraísa Gonçalves, pela amizade, incentivo, apoio e colaboração durante o decorrer do curso.
- À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização do Mestrado.
- À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.
- Ao professor Ruy Carvalho, pela orientação e ensinamentos transmitidos durante este trabalho.
- À professora Celeste Maria Patto de Abreu (DQI-UFLA), pela co-orientação e auxílio nas análises estatísticas.
- Aos professores Antônio Eduardo Furtini Neto (DCS-UFLA) e Walclée de Carvalho Melo (DQI-UFLA), membros da banca examinadora, pelas críticas e sugestões para a melhoria do presente trabalho.
- Aos professores Valdemar Faquin, João José G.S.M. Marques e Janice Guedes de Carvalho (DCS-UFLA), pelas sugestões e colaboração a esta pesquisa.
- Ao professor João Bosco (DBI-UFLA), pela cessão das sementes de feijoeiro.

- Aos funcionários Roberto e Cristina (DCS-UFLA), pelos ensinamentos e atenção durante a realização da parte experimental deste curso.
- A todos os funcionários do Laboratório de Análise Foliar (DQI-UFLA), que tanto colaboraram nesta pesquisa.
- Enfim, a todos que, diretamente ou indiretamente, participaram na execução deste trabalho.

**MUITO OBRIGADO**

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1 Conceito de metais pesados.....	4
2.2 Origem dos metais pesados no solo.....	5
2.3 Comportamento, características físico-químicas, contaminação ambiental e ocorrência de Cd, Pb, Cu e Zn.....	7
2.3.1 Cádmio.....	7
2.3.2 Chumbo.....	9
2.3.3 Cobre.....	12
2.3.4 Zinco.....	13
2.4 Solução extratora DTPA-TEA.....	15
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	19
3.1 Caracterização do solo.....	19
3.2 Incubação do solo, instalação e condução do experimento.....	21
3.3 Avaliação do experimento.....	25
3.4 Extração com DTPA.....	26
3.5 Delineamento experimental e estatístico.....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Cádmio.....	29
4.2 Chumbo.....	34
4.3 Zinco.....	38
4.4 Cobre.....	41
5 CONCLUSÕES.....	45

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
7 ANEXOS.....	60

## RESUMO

CARVALHO, Alexandre Vitor Santana de. **Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris L.*) cultivadas em solos tratados com metais pesados.** 2006 76 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica). Universidade Federal de Lavras, MG\*

A contaminação dos solos por metais pesados tem se tornado uma preocupação constante nas últimas décadas. Vários estudos têm sido realizados sobre os efeitos desses metais em plantas e métodos de remediação. Este estudo em casa de vegetação teve como objetivo avaliar os teores de Cd, Pb, Zn e Cu solúveis em solução extratora de DTPA e relacioná-los à produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro em dois tipos de solos contaminados. Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho distrófico e de um Latossolo Vermelho-Amarelo húmico contaminados com Cd, Pb, Cu e Zn. Foram aplicadas quatro doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) crescentes e individuais para cada metal, sendo: 0, 5, 10 e 20 para Cd ; 0, 125 , 250 e 500 para Pb; 0 , 1,5 ; 4,5 e 13,5 para Cu e 0 , 6 , 18 e 54 para Zn, com quatro repetições, totalizando 128 unidades experimentais. As amostras foram coletadas, preparadas e incubadas em sacos de polietileno por um período total de 60 dias, dos quais 30 dias somente com as doses dos metais e mantendo-se a umidade equivalente a 60% do volume total de poros e por mais 30 dias após feita a fertilização básica. Concluída a fertilização básica foram avaliados os teores de metais pesados por extrações simples pelo método do DTPA e cultivadas 5 plantas de feijoeiro por unidade experimental. Depois de germinadas, foi feito o desbaste restando apenas três plantas até o final do ciclo onde foram avaliadas a produção de matéria seca e a produção de grãos. Houve queda na produção de matéria seca em todos os tratamentos com exceção na dose 0 e a produção de grãos somente foi drasticamente afetada nos tratamentos que continham Cd, tendo Cu, Pb e Zn pouco afetado a produção de grãos. A solução de DTPA foi um bom extrator para os Latossolos contaminados com Cd, Pb, Cu e Zn.

---

\* Comitê Orientador: Ruy Carvalho – UFLA (Orientador), Celeste Maria Patto de Abreu - UFLA

## ABSTRACT

CARVALHO, Alexandre Vitor Santana de. **Production of dry material and grains through bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivated in soils treated with heavy metals.** 2006. 76 p. Dissertation (Master in Agrochemistry e Agrobiocchemistry) – Federal University of Lavras, MG.\*

The contamination of soil through heavy metals has become a stable preoccupation in last decades. Several studies have been accomplished upon the effects of these metals in plants an methods of relieving. This study in greenhouse had as goal to evaluate the contents of Cd, Pb, Zn and Cu solvable in DTPA (diethyleneaminopentacetic acid) extractor solution and to relate them to the production of dry material and grains through bean plants in two types of contaminated soils. Samples of distrofic-Red Latossol and humic-Yellow-Red Latossol contaminated with Cd, Pb, Cu and Zn were used. Four doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) increasing and individual were applied to each metal: 0, 5, 10 and 20 to Cd; 0, 125, 250 and 500 to Pb; 0, 1,5, 4,5 and 13,5 to Cu and 0, 6, 18 and 54 to Zn with four repetitions with amount of 128 experimental units. The samples were collected, prepared and incubated in polietileno bags for total period of 60 days, of wich 30 days only with the doses of metals and maintaining humidity equivalent to 60% of total volume of pores and for more 30 days after doing the basic fertilization. After concluding the basic fertilization contents of heavy metals were evaluated through simple extraction using the DTPA method and 5 plants of bean were cultivated for experimental unit of wich after germination the cut maintaining only 3 plants to the end of the cicle when the production of dry material and grains was evaluated. There was decrease in the production of dry material in all treatments with exception in dose 0, and the production of grains was only drastically affected in treatments containing Cd, and Cu, Pb, and Zn short affected the production of grains.

---

\* Guidance Committee: Ruy Carvalho – UFLA (adviser); Celeste Maria Patto de Abreu – UFLA.

## 1 INTRODUÇÃO

O solo é um componente muito específico da biosfera, pois, além de ser um depósito geoquímico de metais contaminantes, controla também o transporte das substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota. A contaminação dos solos, decorrente das altas concentrações de metais pesados, acontece principalmente onde há grande concentração de indústrias (Paim et al., 2006), já que estas destinam seus resíduos a soterramentos e sedimentação. Metais como Cu, Zn e Co desempenham importante papel na nutrição de plantas e animais, enquanto outros metais ou ametais, como Cd, Pb, As e Se, exercem efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Os metais pesados acumulam-se frequentemente na camada superficial do solo, (0 – 20cm), também chamadas camada “agricultável” dos solos, tornando-se assim acessíveis às raízes das plantas e, por conseqüência, acumuláveis em organismos vivos. Esta é a causa mais freqüente de intoxicação e envenenamento desses organismos, notadamente plantas, animais em pastoreio e seres humanos. A mobilidade desses elementos depende, fundamentalmente, das reações químicas de adsorção e dessorção que ocorrem entre eles e os componentes sólidos do sistema. Essas reações são influenciadas por vários fatores, merecendo destaque a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos (Alloway, 1990; McBride, 1994).

A disponibilidade de micronutrientes às plantas, incluindo a dos metais pesados, é influenciada por muitos fatores, sendo o pH do solo um dos mais importantes (Abreu et al., 2001). O efeito do pH na distribuição dos metais em suas diferentes formas no solo tem implicações importantes na retenção e na

mobilidade desses elementos, principalmente em solos contaminados (Sims, 1986; Zhu & Alva, 1993).

A acidez elevada (pH 4 a 5), por exemplo, é comum na classe dos solos muito intemperizados, pobres em sílica, denominados Latossolos, presentes em boa parte do território brasileiro e amplamente utilizados na produção agrícola. Nesses ambientes, é bastante significativa a atividade química dos metais em água, adsorção às partículas coloidais da fração argila e absorção pelas plantas.

Vários trabalhos estudaram a produção de matéria seca e de grãos em solos contaminados com metais pesados. Martins et al. (2003) avaliaram a produção de grãos em solos contaminados com Cu, Fe, Mn e Zn, pela adição de lodo de esgoto. Nascimento et al. (2004), à semelhança do presente trabalho, estudaram os efeitos deletérios da aplicação de doses crescentes de lodo de esgoto oriundo da Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA) sobre as características químicas de dois solos, inclusive quantidades de metais pesados adicionados e adsorvidos pelo solo, e produção de matéria seca de plantas de milho e de feijoeiro cultivadas em casa de vegetação.

Vários extratores vêm sendo utilizados para a determinação dos teores de metais pesados em solo. Merecendo destaque o Mehlich-1, que se trata de uma solução duplo-ácida entre HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup> e a solução DTPA-TEA, que se trata de agente quelatizante, que vem sendo testada e adaptada para a determinação dos teores de metais pesados em solo.

Há necessidade de ampliar as pesquisas relacionando a produção vegetal, principalmente de grãos, por plantas cultivadas em solos contaminados por metais pesados, especialmente Cd e Pb, que não apresentam quaisquer benefícios aos seres vivos. Assim, este trabalho objetivou: a) avaliar os teores de Cd, Pb, Cu e Zn em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico (LV<sub>d</sub>) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico (LVA<sub>h</sub>), solúveis em solução de DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético), um complexante de uso rotineiro

em análises de baixos teores de elementos de transição (Fe, Cu, Mn e Zn), micronutrientes essenciais às plantas em solos agrícolas e b) relacionar os teores de Cd, Pb, Cu e Zn à produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro cultivadas em casa de vegetação. Os dois solos foram contaminados com doses crescentes e individuais dos quatro metais estudados.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Conceito de metais pesados

São denominados “metais pesados” todos os elementos que apresentam massa específica maior que  $5\text{g cm}^{-3}$ , poluem o meio ambiente e podem provocar diferentes níveis de danos à biota. Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade. Os locais de fixação final dos metais pesados são os solos e os sedimentos. Metais como Cu, Zn, Mn, e Fe são considerados essenciais aos seres vivos, quando em pequenas concentrações e, como tais, são denominados micronutrientes. O Cu, por exemplo, tem papel importante na formação da melanina das plantas e da pigmentação da pele dos animais; o Zn participa da síntese do DNA e do RNA em plantas e animais (Malavolta,1994). Já com relação aos elementos Pb, Cd, Hg, As, Ti, U e Cr, esses são considerados não essenciais e tóxicos (Alloway,1990; Amaral Sobrinho,1993; McBride, 1994). Aqueles considerados importantes poluentes ambientais são As, Bi, **Cd**, Cr, **Cu**, Hg, Ni, **Pb**, Sb e **Zn** (Tiller,1989 ; Guilherme, 1999) e, segundo Chang et al (1984), Cd, Cu, Zn, e Pb são considerados como os mais perigosos pelo seu alto poder de toxicidade e bioacumulação, já que podem se concentrar nos solos e serem absorvidos pelas plantas em quantidades suficientes para afetar negativamente o seu desenvolvimento e ou a saúde dos consumidores (Chang et al.,1997). Os metais pesados como Hg, Pb, Cd, nas suas formas de elementos livres condensados, não são particularmente tóxicos. Porém, os quatro são perigosos nas suas formas catiônicas e também quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono (Baird, 2003).

Percebe-se que o termo “metais pesados” inclui elementos não metálicos, como é o caso do As, At, e Sb. Nesse caso, a elevada densidade e o potencial de toxidez os incluíram na definição adotada.

## **2.2 Origem dos metais pesados no solo**

Na maioria das vezes, felizmente, esses elementos estão presentes nos solos em concentrações que não oferecem risco para o ambiente. Além do intemperismo das rochas de origem, principalmente aquelas ricas em sulfetos, óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos (Lisak, 1972; Silva, 1994), os metais pesados podem ocorrer por ações antropogênicas, como resultado da deposição atmosférica e da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos e inorgânicos, urbanos e industriais, lodo de esgoto, fertilizantes e corretivos (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Amaral Sobrinho et al. 1992).

O uso de fertilizantes e corretivos para a melhoria das condições químicas e físicas do solo tem incorporado muito desses elementos, dentre eles Cd, Cu e Pb (Amaral Sobrinho et al., 1992; Lima, 2001). Adições globais de metais pesados ao solo por fertilizantes são da ordem de 30.000 a 250.000 kg ano<sup>-1</sup> de Cd, 50.000 a 580.000 kg ano<sup>-1</sup> de Cu, 30.000 a 380.000 kg ano<sup>-1</sup> de Cr, 200.000 a 550.000 Kg ano<sup>-1</sup> de Ni, 420.000 a 2.300.000 kg ano<sup>-1</sup> de Pb e 260.000 a 1.100.000 kg ano<sup>-1</sup> de Zn (Nriagu & Pacyna, 1988).

A preocupação com os metais pesados provenientes de fertilizantes minerais tradicionais ou de fontes alternativas torna-se muito maior quando se pensa na adubação de plantas utilizadas diretamente na alimentação humana, como as hortaliças e os grãos (Alcarde & Rodella, 2003). Essa preocupação leva em consideração elementos essenciais, como Fe, Cu, Zn e Mn, mas, principalmente, os elementos não essenciais às plantas, como Pb, Cr e Cd, que oferecem risco à saúde humana (ATSDR, 2002).

Os resíduos provenientes de minerações, siderúrgicas, metalúrgicas e indústrias petroquímicas merecem destaque por causarem grande impacto ambiental (Logan, 1992; Wallace & Wallace, 1994). Os prejuízos ambientais de Cd, Pb, Cu e Zn foram bem descritos e quantificados por Silva (2004) e Paim et al. (2006).

Os metais pesados, quando aplicados aos solos, acumulam e persistem por longos períodos de tempo podendo, além de fitotóxicos, serem prejudiciais a processos microbianos vitais na ciclagem de nutrientes (McGrath et al., 1994). A entrada na cadeia alimentar tem sido também motivo de grande preocupação (Mesquita, 2002).

Segundo Malavolta (1994), a contaminação do solo por metais pesados provocada por adubação é irrelevante quando comparada com os resíduos industriais. Este autor comparou as diferentes formas poluidoras de metais pesados, principalmente aqueles considerados essenciais, e concluiu que a ação dos fertilizantes e corretivos não chega a 0,5% do total, sendo 28 vezes menor que a da precipitação atmosférica, 100 vezes menos que o da queima do carvão e 110 vezes inferior à contribuição do descarte de rejeitos de produtos industrializados.

Em relação aos níveis de metais pesados no solo, o Brasil ainda não possui leis que regulamentem os teores permitidos desses metais (Accioly & Siqueira, 1999). Prevaecem os níveis definidos pela Agência de Proteção Ambiental (USEPA), que considera tóxico, de maneira geral, o nível de metal que provoca queda de 50% no crescimento das plantas. Isso representa, em  $\text{mg dm}^{-3}$ , 1.400 de Zn, 750 de Cu, 150 de Pb e 20 de Cd (King, 1996). Mas, quando se trata desses elementos em solos agrícolas, leva-se em consideração, sobretudo, o risco potencial à saúde humana. Nesse aspecto, os teores descritos são aqueles definidos pela Comunidade Econômica Européia, que são, em  $\text{mg dm}^{-3}$ , 150 para Zn, 140 para Cu, 50 para Pb e 3 para Cd (Chander & Brookes,

1991 e 1993). Mas a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB), estabelece alguns valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, que são de 3 para Cd; 180 para Pb; 200 para Cu e 450 para Zn em  $\text{mg kg}^{-1}$  de solo (peso seco) (CETESB, 2005).

A remoção dos metais da solução do solo por meio da adsorção pelos colóides presentes na fração argila, a liberação do metal das partículas do solo por dessorção e a dissolução-precipitação do metal da matriz do solo, causadas geralmente por oscilação do pH são fatores preponderantes nas causas dos impactos ambientais provocados por esses metais (Pierangeli et al., 2005).

## **2.3 Comportamento, características físico-químicas, contaminação ambiental e ocorrência de Cd, Pb, Cu e Zn**

### **2.3.1 Cádmio**

O Cd, na natureza, é encontrado juntamente com os minérios de Zn, geralmente carbonatos, o que explica as várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao Zn como estrutura iônica e eletronegatividade (ILO,1998). Como no caso do Zn, o único íon comum do Cd é a espécie  $2+$ . A concentração de Cd em solos não contaminados por fontes antropogênicas é governada pelo teor na rocha de origem. Os solos derivados de rochas ígneas e metamórficas apresentam teores de Cd entre  $0,1-0,3\text{mg kg}^{-1}$  e  $0,1-1\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente, e naqueles provenientes das sedimentares o teor pode chegar a  $10\text{ mg kg}^{-1}$ .A concentração de Cd é muito mais alta, onde há mineradoras de Zn (Silva, 2004; Paim et al., 2006) que, além deste, contêm outros metais pesados, como Cu, Cd e Pb (Ponchio & Ballio, 1988).

Outras fontes de contaminação do solo com Cd são os compostos do lixo urbano e do lodo de esgoto, indústrias de plásticos e lubrificantes e a aplicação e

de fertilizantes fosfatados ricos em Cd, só que este último em menores proporções (Bergmann, 1992).

Solos com teores de Cd acima de  $3\text{mg kg}^{-1}$  são considerados tóxicos (Malavolta, 1994), ou seja, contaminados e impróprios para o cultivo de espécies vegetais destinadas à alimentação.

A facilidade de absorção e translocação do Cd deve-se à sua imensa capacidade de movimentação, pois, apesar de não ser um elemento essencial aos vegetais, sua semelhança com o Zn lhe garante essas qualidades.

No solo, a maior parte do Cd apresenta-se em forma trocável (Ribeiro Filho et al., 1999) sendo facilmente absorvido pelas plantas. As reações de adsorção/dessorção pela fase sólida do solo, a precipitação a partir da fase líquida e a complexação controlam a sua disponibilidade. A alta mobilidade é atribuída ao fato de o Cd ser adsorvido fracamente pela matéria orgânica, argilominerais e óxidos, em pH inferior a 6,0 (McBride, 1994). Essa última característica torna-se quimicamente muito importante, haja vista que a maioria dos solos brasileiros tem acidez na faixa de pH 4 a 5.

O Cd, juntamente com os micronutrientes Zn, Fe, Mn e Cu, é translocado para a parte aérea imediatamente após a absorção pelas raízes (Florijn et al., 1993). Vários tipos de plantas, como alface, aipo, espinafre e repolho apresentam grande habilidade em absorver, acumular e tolerar Cd (Ferguson, 1989). Segundo Faquin (1997), a cultura do fumo é uma espécie acumuladora de Cd. Clorose nas folhas, murchamento e redução do crescimento são sintomas de plantas intoxicadas com Cd (Alloway, 1990). Concentrações entre  $5\text{-}30\text{mg kg}^{-1}$  na matéria seca da parte aérea das plantas são consideradas como tóxicas para quase todas as espécies (Kabata-Pendias & Pendias, 1985).

Deficiente em elétrons d, como todo elemento de transição, o Cd tende a combinar-se facilmente em solução com espécies doadoras de elétrons para formar compostos (complexos) estáveis (Huheey et al., 1993). Assim, a reação

direta do  $\text{Cd}^{2+}$  com uma fase sólida doadora de elétrons, formando um complexo de superfície também estável, parece ter preferência em relação à adsorção de espécies já contendo Cd complexado presentes na fase líquida do solo (Regina, 2002).

Fatores como pH, potencial de oxirredução, força iônica, textura, presença de cátions competindo pelos mesmos sítios de adsorção e os teores de matéria orgânica e de óxidos de Fe e Al são fundamentais na adsorção-dessorção de Cd nos solos (Christensen, 1989; Boekhold et al., 1993; Naidu et al., 1994; 5Pombo, 1995). Destes, destaca-se o pH (Filius et al,1998; Salam & Helmke, 1998 Pierangeli, 2003), que atua na própria especiação do metal e em atributos relacionados com a sua adsorção, como o balanço de cargas na superfície dos colóides. Em pH ácido, a dessorção de Cd é favorecida, pois íons  $\text{H}^+$  podem deslocar uma fração do metal adsorvido em forma não-trocável (McBride,1989). Ma & Lindsay (1995) relatam que a atividade de  $\text{Cd}^{2+}$  em solução é altamente dependente do pH.

O Cd apresenta uma meia-vida nos solos entre 15 e 1.100 anos, fazendo com que o metal permaneça disponível por um longo período, mesmo que os níveis do elemento no solo não alcancem valores alarmantes (Alloway, 1990).

### **2.3.2 Chumbo**

O chumbo é um dos elementos não essenciais ou tóxicos causadores de grandes efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera. Também é encontrado em corretivos e fertilizantes e em outros materiais empregados na correção do solo, podendo essa prática elevar a concentração do elemento (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). De acordo com Cotter-Howells & Caporn (1996) e Paim et al. (2006), o uso de fosfatos em solos contaminados com Pb pode reduzir a sua biodisponibilidade graças à formação

de fosfato de Pb (por exemplo, a piromorfita). Na natureza, o metal é encontrado como  $Pb^{2+}$ , apesar de apresentar também o estado de oxidação +4 (Shriver e Atkins, 2003). Segundo WHO (1989), as atividades de mineração e fundição de Pb constituem importantes fontes emissoras do metal, pois, o impacto dessas atividades pode persistir por longo período de tempo no ambiente. A combustão da gasolina com Pb foi responsável por grande parte do metal emitido na atmosfera, mas, em 1988, essa porcentagem começou a cair devido às restrições em relação ao uso de Pb na gasolina.

A concentração natural de Pb no solo varia de 10 a 20  $mg\ kg^{-1}$ . As fontes naturais do metal são as emissões vulcânicas e o intemperismo geoquímico (Alloway,1990). Como acontece com outros tipos de metais pesados, o Pb também ocorre naturalmente no solo e depende do material de origem. As atividades antropogênicas são as grandes responsáveis pelos teores tóxicos desse metal no solo. Tanto a deposição seca quanto a úmida são importantes vias de contaminação (WHO,1995).

Quando as concentrações de Pb são muito elevadas, as plantas são afetadas, havendo uma relação bem próxima entre as concentrações de Pb nas plantas e no solo. Isso quer dizer que em solos com altas concentrações de Pb também ocorrem plantas com altas taxas do metal.

As altas concentrações de Pb interferem na divisão celular e inibem a extensão do sistema radicular, mas, concentrações abaixo do nível considerado tóxico podem estimular o crescimento radicular (Bergmann,1992; Baligar et al.,1998). A diminuição do processo respiratório, causada pela redução na assimilação de  $CO_2$ , provoca redução no crescimento; a interrupção do metabolismo do Ca e a inativação enzimática também são provocadas pela toxicidade de Pb nas plantas (Bergmann, 1992).

A habilidade do Pb em deslocar outros elementos, como K, Ba, S e Ca em minerais e sítios de adsorção, deve-se à sua semelhança com os metais

alcalinos terrosos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000), dando-lhe também a característica de ser um dos metais pesados menos móveis e que se acumulam naturalmente nos horizontes superficiais. Os minerais de argila, oxi-hidróxidos de Fe e Al, além da matéria orgânica, são os principais pontos de associação do Pb que pode ser encontrado, algumas vezes, concentrado em partículas de  $\text{CaCO}_3$  ou em fosfatos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Um processo que pode diminuir a ação do Pb nos solos é a calagem. Nessa prática, o calcário, por meio dos íons  $\text{CO}_3^{-2}$ , eleva o pH para uma faixa ligeiramente básica, precipitando o elemento como hidróxido, fosfato ou carbonato ou promovendo a formação de complexos Pb-matéria orgânica, de baixa solubilidade (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Quando a matéria orgânica do solo está acumulada superficialmente, concentrações elevadas de Pb estão próximas à superfície. Frequentemente, são encontradas altas concentrações de Pb também em horizontes de solos enriquecidos organicamente (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). A adição de adubos fosfatados a solos contaminados com Pb é a forma mais usual de remediação de eventuais problemas de toxidez, pois o Pb forma, com os fosfatos, precipitados de baixíssima solubilidade (Traina & Laperch, 1999) conforme demonstrado também por Paim et al. (2006) em solo contaminado com Pb oriundo de área de mineração.

Pierangeli et al., (2001a,b), trabalharam com diversos Latossolos brasileiros, concluindo possuem grande capacidade de retenção de Pb por adsorção. As quantidades adsorvidas dependem, principalmente, da acidez, em pH 4,5, considerado muito baixo em solos agrícolas, grande parte do Pb permanece adsorvida, mostrando que, mesmo nessas condições, a disponibilidade do metal em Latossolos pode ser reduzida.

Como acontece com Cd e Zn, o Pb apresenta afinidade com substâncias orgânicas (ligantes) doadoras de elétrons para a formação de complexos

estáveis, mas isso só ocorre quando o solo apresenta valores de pH ligeiramente básicos, condição essencial para a desprotonação dos grupos carboxilatos. Assim, produtos da decomposição da matéria orgânica deixada sobre o solo em sistema de plantio direto podem constituir um importante mecanismo, pelo qual esses metais seriam carregados até as camadas mais profundas do solo, particularmente em condições de alto pH geradas pela calagem superficial excessiva (excesso de íons  $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Franchini et al., 1999; 2001).

### **2.3.3 Cobre**

O cobre, em virtude de suas propriedades de condutividade, maleabilidade e ductibilidade, pode ser encontrado na composição de vários pigmentos, pesticidas e corantes, entre outros. É indispensável para o desenvolvimento de plantas superiores, sendo classificado como micronutriente que atua em praticamente todas as suas vias metabólicas. Em concentrações elevadas, na fase trocável do solo, observam-se efeitos tóxicos nos tecidos vegetais das plantas (Kabata-Pendia & Pendias, 1992).

Tanto a deficiência (Haque et al. 1993; Marschner, 1995) quanto a toxidez de cobre (Lidon & Henriques, 1991 e Mocquot et al., 1996) ocasionam redução da taxa fotossintética. A dinâmica do cobre no solo é complexa, sendo reconhecida por sua baixa mobilidade e, conseqüentemente, baixa disponibilidade, ambas afetadas por inúmeros fatores, entre os quais as composições química, física e mineralógica, a quantidade de matéria orgânica e o pH do solo (McBride, 1997) ou a competição entre íons pelas superfícies adsorventes (Bibak, 1997; Mesquita, 1998; Echeverria et al., 1998).

As plantas absorvem o cobre que está dissolvido na solução do solo, principalmente na forma iônica  $\text{Cu}^{2+}$  (Van raij, 1991). O cobre é também o elemento que forma complexos mais fortes com os materiais húmicos do solo

(McBride, 1994), como pode ser observado em estudos de determinação de metais pesados da matéria orgânica por extrações seqüenciais (Couturas et al., 2000).

O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do cobre no solo (Lindsay, 1972). Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis favorecem a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, em que os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes (oxi-hidróxidos de ferro e alumínio).

Segundo Martinez & Motto (2000), o valor de pH 5,5 é limiar à sua toxidez em solos; abaixo do referido valor, torna-se mais móvel (solúvel) e disponível biologicamente.

Ainda que fertilizantes e corretivos possam ser fontes potenciais de contaminação no solo, a análise de amostras de 10 solos representativos do estado do Paraná, em condições naturais e sob exploração agrícola, mostrou que os teores de metais pesados nos horizontes A e B dos diferentes ambientes não apresentaram diferenças (Souza et al., 1996). Mas quando foram avaliados os teores num solo com freqüente aplicação de fungicidas, durante 24 anos, a concentração de Cu aumentou significativamente (Matos, 1995). O mesmo aconteceu em um solo cultivado com cafeeiro tratado com fungicida à base de cobre por mais de oito anos (Pavan et al., 1994) e em ambientes que receberam dejetos da mineração de zinco (Silva, 2004 ; Paim et al., 2006).

#### **2.3.4 Zinco**

O Zn é o quarto elemento mais utilizado na natureza, perdendo apenas para Fe, Al e Cu. Predomina para o metal o estado de oxidação +2 (Shriver e Atkins, 2003).

A crescente atividade humana em todo o mundo, notadamente a mineração, tem aumentado muito a concentração de Zn nos solos, principalmente em países industrializados.

O teor natural de Zn presente em solos depende diretamente da sua concentração na rocha de origem, mas também é muito dependente de fatores como pH e conteúdo de matéria orgânica. As interações químicas de Zn nos solos dependem de parâmetros, como concentrações do cátion  $Zn^{2+}$  e de outros íons na solução do solo, quantidade de sítios de adsorção da fase sólida do solo, concentração de todos os ligantes em potencial capazes de formarem complexos com o metal, pH e potencial redox do solo (Alloway, 1990).

A concentração de Zn na solução do solo é muito baixa quando comparada ao conteúdo médio total de Zn nos solos ( $\sim 50 \text{ mg kg}^{-1}$ ), variando de 4 a  $240 \mu\text{g L}^{-1}$ , dependendo do solo (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

O pH tem forte influência na adsorção do Zn, já que, junto com o potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas iônicas hidrolisadas dos metais (Lindsay, 1979).

O Zn pode ser adsorvido em argilas e matéria orgânica, comandado por dois mecanismos: quando em condições ácidas, relaciona-se a sítios de troca catiônica; a quimiossorção prevalece em condições alcalinas, sendo afetada pelos ligantes orgânicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Os grupos funcionais  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$  e  $-\text{CO}$ , presentes nas substâncias húmicas, possuem grande afinidade com os cátions  $Zn^{2+}$ . Os aminoácidos com grupos carboxilatos e nitrogenados doadores de elétrons são complexantes (agentes quelantes) especiais para Zn, contribuindo ainda mais para a solubilidade e a mobilidade do elemento nos solos.

Como micronutriente para as plantas, o Zn é ativador enzimático de diversos processos metabólicos, como a produção do triptofano e precursor das

auxinas responsáveis pelo crescimento de tecidos vegetais (Mengel & Kirkby, 1987).

Solos com teores de Zn abaixo de 10 a 20mg kg<sup>-1</sup> são considerados deficientes, enquanto aqueles com níveis entre 25 a 150mg kg<sup>-1</sup> apresentam o metal em quantidades ideais à nutrição das plantas. Quando a concentração atinge patamares maiores que 400mg kg<sup>-1</sup>, passa a ser tóxico às plantas (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

De maneira geral, os sintomas de toxidez de Zn em plantas são caracterizados por redução no crescimento e clorose de folhas, semelhantes à deficiência de Fe (Fontes & Cox, 1998). Não se sabe a causa da deficiência induzida de Fe provocada pelo excesso de Zn, mas, a similaridade entre os raios iônicos desses elementos tem sido apontada como mecanismo deste fenômeno (Woolhouse, 1983).

Percebe-se, da descrição dos quatro metais pesados estudados nesta pesquisa, que a ação antropogênica de mineração de Zn é a principal causadora da poluição localizada de solos por esses metais, já que Cd, Cu e Pb ocorrem naturalmente associados aos minérios de Zn. Resíduos industriais empregados como corretivos de acidez, fertilizantes e alguns pesticidas também contribuem para a contaminação ambiental de forma mais lenta, acumulativa, porque são adicionados ao solo em menor escala.

## **2.4 Solução extratora DTPA**

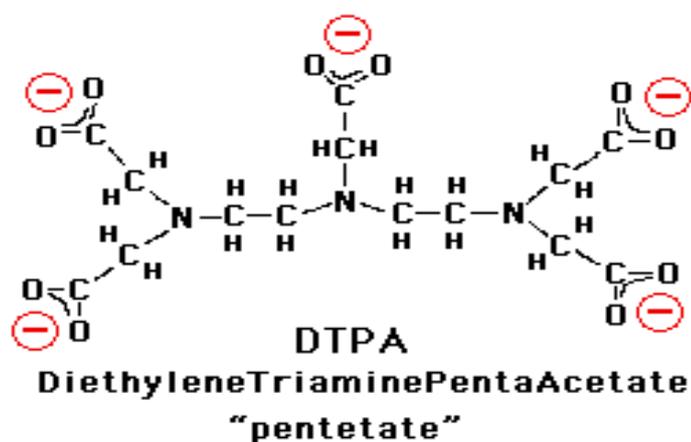
Estudos de disponibilidade de cátions e ânions de interesse nutricional para as plantas em solos nativos ou naqueles que receberam fertilizantes e corretivos, em geral têm utilizado extratores ácidos, principalmente o Mehlich-1, uma mistura duplo-ácida de soluções de HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>. Alguns autores (Petruzelli, 1989; Singh et al., 1994; Oliveira, 1995;

Bertoncini, 1997), obtiveram também bons resultados com o Mehlich-1, em áreas contaminadas por metais pesados. Embora amplamente utilizado em solos muito intemperizados, como é o caso dos Latossolos, apresenta como desvantagem o fato de também solubilizar minerais adsorvidos à fase sólida do solo, superestimando sua disponibilidade às plantas (Van Raij, 1991; Paim, 2002).

A solução do agente quelatizante DTPA-TEA (ácido dietilenotriaminopentácético-trietanolamina) vem sendo adaptada em diversos trabalhos de extração de metais pesados (Silva, 2004; Paim et al, 2006). Até meados dos anos 1990 era apenas utilizada para solubilizar baixos teores de Cu, Mn e Zn em solos agrícolas, visando auxiliar os programas de adubações para reposição dos elementos em áreas com deficiência dos mesmos. Estudos realizados em solos do estado de São Paulo, por exemplo, mostraram que os valores de correlação obtidos entre os teores de Zn ou de Cu no solo extraídos pelo DTPA e seus teores na planta foram iguais ou melhores que aqueles obtidos usando métodos comumente empregados no Brasil, tais como Mehlich-1 e HCl (Abreu et al.1995), ou seja, a extração química de metais pelo DTPA foi a que melhor assemelhou-se com o extrator biológico, a planta. Existe também uma tendência de o DTPA ser mais eficiente que o Mehlich-1 naquelas situações em que a disponibilidade de Zn e de Cu é alterada pela calagem.

O princípio do método utilizando a solução de DTPA pH 7,3 (DTPA  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  + trietanolamina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + cloreto de cálcio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  + 5mL de HCl, corrigido a pH 7,3) é a complexação dos metais. O agente quelatizante reage com os íons livres de Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb em solução formando complexos solúveis, o que resulta em redução da atividade dos metais livres em solução. Em resposta, íons desses metais desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para reabastecer a solução do solo. A quantidade de metais quelatizados que acumula na solução durante a

extração é função das atividades desses íons livres na solução do solo (fator capacidade), da estabilidade do quelato e da capacidade do quelatizante em competir com a matéria orgânica pelo íon. A capacidade de complexação de metais pelo DTPA é limitada por fatores como pH (Camargo et al., 1982; Bataglia & Raij, 1989), variações no teor de matéria orgânica (Morel & Guckert, 1984) e mineralogia do solo (Fagbami et al., 1985). Levando em consideração que em solos que apresentam pH máximo em torno da neutralidade, o DTPA necessita de pH um pouco mais elevado para desprotonar os íons  $H^+$  dos grupos carboxílicos e dos grupamentos amins para formar quelatos estáveis com os metais livres na solução por ser um ligante octadentado (Blaedel & Meloche, 1963), esta é uma aparente desvantagem do referido extrator.



Alguns trabalhos confirmam a eficiência do método DTPA-TEA na extração de Zn (Takkar & Mann, 1975; Ramendra & Moller, 1984), Cu, Fe, Mn e Zn (Soltanpour et al., 1976), Ni e Zn em solos tratados com lodo de esgoto (Wang et al., 1992) e de Cd, Cu, Pb e Zn, em solos contaminados por dejetos de

área de mineração de Zn (Silva, 2004; Paim et al., 2006). Comparando os espectros de absorção na região do infravermelho do DTPA puro com aqueles dos complexos DTPA-metals sintetizados em laboratório e dos complexos DTPA-metals extraídos do solo contaminado, Silva (2004) mostrou, por meio dos deslocamentos das frequências de estiramento das ligações O-H, C=O, C-N e C-H, a alta eficiência quelatizante do DTPA nas cinco carboxilas e nos três grupamentos amínicos presentes na molécula.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Caracterização do solo

Foram utilizadas amostras de dois solos: Latossolo Vermelho distrófico (LV<sub>d</sub>) da região de Jaguará, município de São João Del Rei-MG e Latossolo Vermelho Amarelo húmico (LVA<sub>h</sub>) do município de Barroso, MG, coletadas na camada de 0 a 20cm de profundidade. Os atributos químicos, físicos e mineralógicos das amostras aparecem na Tabela 1.

Os solos, após secagem ao ar, foram passados em peneira de 2 mm de diâmetro. As análises químicas (pH em água, K, Ca, Mg, Al, H<sup>+</sup> + Al<sup>+3</sup>, P e carbono orgânico) foram realizadas conforme EMBRAPA (1979 e 1997). P e K foram extraídos por Mehlich-1 (Korcak & Fanning, 1985; Abreu et al., 1995) e Fe, Zn, Mn, Cu e por DTPA (Lindsay & Norvell, 1978) e quantificados por espectrometria de absorção atômica.

**TABELA 1.** Atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos utilizados nos experimentos.

<b>Atributos</b>	<b>LV<sub>d</sub></b>	<b>LVA<sub>h</sub></b>
pH em água	6,1	5,4
P <sub>Mehlich-1</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	0,4	2,3
P <sub>rem</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1,3	6,5
K (mg dm <sup>-3</sup> )	11,0	19,0
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,5	1,2
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,2	0,2
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,0	1,2
H + Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,7	7,9
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,7	1,5
S- SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )	6,2	16,6
t (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,7	2,7
T (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,4	9,4
m %	0,0	45,0
V %	30,0	15,5
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	2,5	3,1
B (mg dm <sup>-3</sup> )	0,1	0,2
Cd <sub>DTPA</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	0,01	0,01
Pb <sub>DTPA</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	0,5	1,8
Zn <sub>DTPA</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	0,12	0,33
Cu <sub>DTPA</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	0,13	0,12
Mn <sub>DTPA</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	0,5	1,0
Fe <sub>DTPA</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	11,5	36,1
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	13,0	44,0
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	20,0	7,0
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	67,0	49,0
pH em água – Relação 1:2,5	SB – Soma de bases trocáveis	
CTC (t) – Capacidade de troca catiônica efetiva	Ca – Mg – Al – Extrator KCl	
CTC (T) – Capacidade de troca catiônica a pH 7,0	P e K – Extrator Mehlich-1	
V – Índice de saturação de bases	B – Extrator água quente	
m – Índice de saturação de alumínio	P-rem – Fósforo remanescente	
MO – Matéria orgânica		
H + Al – Extrator SMP		
S-SO <sub>4</sub> – Extrator fosfato monocálcico acético		

### 3.2 Incubação do solo, instalação e condução do experimento

Os experimentos foram conduzidos nos laboratórios dos Departamentos de Ciência do Solo e de Química e em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo, da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

A unidade experimental constou de um frasco de polietileno com capacidade para 4 dm<sup>3</sup> de solo, passado em peneira de 2 mm de diâmetro. Todos os frascos contendo os tratamentos foram submetidos a duas incubações por um período total de sessenta dias, sob condição de umidade equivalente a 60% do volume total de poros (VTP) (Freire et al., 1980).

Na primeira incubação, as doses dos metais pesados utilizados neste experimento foram: Cd: 0, 5, 10 e 20 mg dm<sup>-3</sup>; Pb: 0, 125, 250 e 500 mg dm<sup>-3</sup>; Cu: 0, 1,5, 4,5 e 13,5 mg dm<sup>-3</sup>; Zn: 0, 6, 18 e 54 mg dm<sup>-3</sup>. As doses de Cd e Pb foram escolhidas levando-se em conta valores capazes de “intoxicar sem eliminar” as plantas durante o cultivo (Malavolta, 1994). Quanto ao Cu e ao Zn, elementos essenciais à nutrição das plantas, as doses utilizadas foram múltiplas dos teores que devem existir nos solos em geral para garantir uma perfeita nutrição dos vegetais: 1,5 mg dm<sup>-3</sup> de Cu e 5 mg dm<sup>-3</sup> de Zn (Malavolta, 1980). Foram utilizados sais p.a como fontes contaminadoras dos respectivos metais: Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O; Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O. Após a aplicação dos metais, as amostras foram incubadas em sacos de polietileno por um período de 30 dias, com o solo mantido sob nível de umidade equivalente a 60% do volume total de poros (VTP). Os teores dos metais pesados solúveis em solução DTPA-TEA obtidos após a primeira incubação, estão descritos na Tabela 2.

**TABELA 2** Teores dos metais pesados solúveis em solução DTPA-TEA obtidos após a primeira incubação

Teor de Cd (mg dm <sup>-3</sup> )			Teor de Pb (mg dm <sup>-3</sup> )		
Dose (mg dm <sup>-3</sup> )	LVd	LVAh	Dose (mg dm <sup>-3</sup> )	LVd	LVAh
0	0,01	0,01	0	0,48	1,88
5	1,13	1,82	125	47,04	21,34
10	1,79	3,78	250	115,41	161,57
20	5,85	8,42	500	221,62	207,52
Teor de Cu (mg dm <sup>-3</sup> )			Teor de Zn (mg dm <sup>-3</sup> )		
Dose (mg dm <sup>-3</sup> )	LVd	LVAh	Dose (mg dm <sup>-3</sup> )	LVd	LVAh
0	0,11	0,64	0	0,11	0,43
1,5	0,75	1,17	6	1,15	1,12
4,5	1,36	1,95	18	3,69	3,73
13,5	3,39	5,97	54	11,26	14,05

Decorridos trinta dias da primeira incubação, foi feita a fertilização básica das unidades experimentais, diferenciada para cada tipo de solo, de acordo com o teor individual de argila (Tabela 1). Para o LV<sub>d</sub> foram aplicados, em mg dm<sup>-3</sup>: 80 de N, 100 de K, 350 de P, 40 de S, 0,81 de B, 3,6 de Mn e 0,15 de Mo. Para o LVA<sub>h</sub> foram aplicados, em mg dm<sup>-3</sup>, 80 de N, 100 de K, 250 de P, 40 de S, 0,81 de B, 3,6 de Mn e 0,15 de Mo. Em ambos os solos foi aplicado calcário dolomítico suficiente para manter em 4:1 a relação Ca:Mg. Os sais p.a. usados nessa etapa foram: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O e calcário dolomítico calcinado e micropulverizado (CaO = 35% ; MgO = 14%, PRNT = 100%). Os cálculos referentes à fertilização básica foram feitos considerando 3,7 dm<sup>3</sup> dos solos, sendo em seguida iniciada a segunda incubação sob grau de umidade equivalente a 60% do VTP. Os

resultados analíticos das amostras compostas dos solos obtidos após essa etapa encontram-se na Tabela 3.

**TABELA 3.** Atributos químicos e físicos dos solos após a aplicação dos tratamentos e fertilização básica.

Características	Doses de Cd aplicadas (mg dm <sup>3</sup> )							
	Latossolo Vermelho distrófico				Latossolo Vermelho Amarelo húmico			
	0	5	10	20	0	5	10	20
pH em água	7,2	7,0	6,9	7,2	6,1	6,2	6,3	6,3
Pmehllich-1(mg dm <sup>3</sup> )	13,6	15,4	14,5	14,5	55,5	54,0	57,0	55,5
Prem (mg L <sup>-1</sup> )	2,2	2,7	2,6	2,2	13,6	12,9	13,2	12,9
Ca (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	3,2	3,4	3,2	2,2	1,9	2,0	2,0
K (mg dm <sup>-3</sup> )	106,0	100,0	98,0	72,0	89,0	90,0	90,0	92,0
Mg (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,9	0,7	0,7	0,9	0,5	0,6	0,6	0,5
Al <sup>3+</sup> (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	1,0	1,1	1,2	1,1	6,3	6,3	6,5	6,3
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	3,0	2,7	2,8	2,1	2,0	2,1	2,1
t (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	3,0	2,7	2,8	3,0	3,0	3,1	3,0
T (cmolc dm <sup>-3</sup> )	4,2	4,1	3,9	3,9	8,4	8,3	7,7	8,4
V %	76,0	72,9	68,8	71,6	25,3	24,4	27,6	25,4
m%	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	4,0	3,0	3,0
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	1,9	2,0	1,8	1,8	2,6	3,0	2,9	3,0
Cd (mg dm <sup>-3</sup> )	0,01	0,36	1,26	3,73	0,01	1,1	3,2	8,1

Características	Doses de Pb aplicadas (mg dm <sup>3</sup> )							
	Latossolo Vermelho distrófico				Latossolo Vermelho Amarelo húmico			
	0	125	250	500	0	125	250	500
pH em água	7,2	7,2	7,1	6,6	6,4	6,1	6,3	6,0
Pmehllich-1(mg dm <sup>3</sup> )	13,6	14,1	14,1	15,0	55,5	57,0	65,4	60,2
Prem (mg L <sup>-1</sup> )	2,2	2,4	2,2	2,6	13,6	13,6	14,0	11,8
Ca (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	3,2	3,0	3,2	2,1	1,9	2,0	2,0
K (mg dm <sup>-3</sup> )	106,0	103,0	106,0	108,0	89,0	84,0	97,0	105,0
Mg (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,9	0,7	0,7	0,9	0,5	0,5	0,4	0,5
Al <sup>3+</sup> (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	1,0	1,1	1,1	1,1	6,3	6,3	6,3	6,3
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,0	3,0	3,0	3,2	2,1	2,2	2,3	2,5
t (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	3,0	3,0	3,2	3,0	3,2	3,2	3,5
T (cmolc dm <sup>-3</sup> )	4,2	4,1	4,1	4,2	8,4	8,5	8,6	8,8
V %	76,0	72,9	73,0	76,0	25,3	26,2	26,3	28,2
m%	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	3,0	4,0
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	1,9	2,0	1,8	2,1	2,6	3,0	3,0	2,9
Pb (mg dm <sup>-3</sup> )	0,43	63,94	184,46	311,67	2,81	58,31	222,69	322,5

...continua...

TABELA 3, Cont.

Características	Doses de Cu aplicadas (mg dm <sup>3</sup> )							
	Latossolo Vermelho distrófico				Latossolo Vermelho Amarelo húmico			
	0	1,5	4,5	13,5	0	1,5	4,5	13,5
pH em água	7,2	7,3	7,3	7,2	6,2	6,1	6,3	6,2
Pmehlich-1(mg dm <sup>3</sup> )	13,6	13,6	15,4	14,1	55,5	51,1	51,1	57,0
Prem (mg L <sup>-1</sup> )	2,2	2,0	2,0	2,0	13,6	13,2	12,9	14,3
Ca (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	3,4	3,5	3,4	2,1	2,0	2,2	2,0
K (mg dm <sup>-3</sup> )	106,0	95,0	105,0	106,0	89,0	94,0	92,0	83,0
Mg (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,9	0,8	0,9	1,0	0,5	0,5	0,6	0,6
Al <sup>+3</sup> (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	0,5	0,4
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	1,0	1,1	1,1	1,1	6,3	6,3	6,3	6,3
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,0	2,9	3,2	3,2	2,1	2,1	2,1	2,1
t (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	2,9	3,2	3,2	3,0	3,1	3,0	3,1
T (cmolc dm <sup>-3</sup> )	4,2	4,0	4,3	4,3	8,4	8,4	8,4	8,4
V %	76,0	72,8	74,2	74,2	25,3	25,4	25,4	25,1
m%	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	4,0	4,0	3,0
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	1,9	2,2	2,1	2,2	3,0	2,9	3,0	3,0
Cu (mg dm <sup>-3</sup> )	0,12	0,25	0,47	1,61	0,15	0,26	0,54	2,38

Características	Doses de Zn aplicadas (mg dm <sup>3</sup> )							
	Latossolo Vermelho distrófico				Latossolo Vermelho Amarelo húmico			
	0	6	18	54	0	6	18	54
pH em água	7,2	7,4	7,4	7,2	6,1	6,2	6,2	6,3
Pmehlich-1(mg dm <sup>3</sup> )	13,6	13,6	13,6	16,4	55,5	58,6	63,6	58,6
Prem (mg L <sup>-1</sup> )	2,2	2,2	2,0	2,2	13,6	14,3	15,6	13,2
Ca (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	3,0	3,2	3,5	2,2	2,0	2,1	2,0
K (mg dm <sup>-3</sup> )	106,0	95,0	103,0	108,0	89,0	103,0	97,0	98,0
Mg (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,9	0,8	0,8	1,0	0,6	0,6	0,5	0,5
Al <sup>+3</sup> (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,5	0,5
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	1,0	1,0	1,1	1,1	6,3	6,3	6,3	6,3
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,0	2,9	3,0	3,2	2,1	2,2	2,2	2,3
t (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,2	2,9	3,0	3,2	3,0	3,1	3,1	3,2
T (cmolc dm <sup>-3</sup> )	4,2	3,9	4,1	4,3	8,4	8,5	8,4	8,6
V %	76,0	74,6	72,9	74,3	25,3	25,5	25,4	26,3
m%	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	3,0	4,0	3,0
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	1,9	2,2	2,1	2,0	2,6	3,0	2,9	3,0
Zn (mg dm <sup>-3</sup> )	0,13	0,67	2,84	9,55	0,33	1,32	4,01	10,18

pH em água: relação 1:2,5

P e K – Extrator Mehlich-1

MO = matéria orgânica

SB = soma de bases trocáveis

Ca, Mg e Al – Extrator kCl 1mol L<sup>-1</sup>

CTC(t) - Capacidade de troca catiônica efetiva

CTC (T) - Capacidade de troca catiônica a pH 7,0

V – índice de saturação de bases

M = índice de saturação de alumínio

H + Al – extrator SMP (Schomacker MClean Pratt)

Prem = fósforo remanescente

Encerrada a segunda incubação, o material dos solos foi transferido definitivamente para os vasos e, em cada um, foram plantadas cinco sementes de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris*, Linhagem ESAL 693) fornecidas pelo Departamento de Biologia da UFLA. Após o desbaste, três plantas por vaso.

Na condução do experimento, e de acordo com as necessidades das plantas, foram realizadas quatro coberturas, decorridos vinte dias do plantio, de N, P e K via líquida. Na primeira cobertura, foram aplicados 300 mg de P, 150 mg de N e 120 mg de K, na segunda cobertura, aplicaram-se 150 mg de N e 90 mg de K, na terceira cobertura, 150 mg de N e 120 mg de K e, na quarta, 150 mg de N, 150 mg de K e 120 mg de S, perfazendo, assim, um total de 300 mg de P, 600 mg de N, 480 mg de K e 120 mg de S, por vaso.

A pesquisa foi conduzida sob as mesmas condições: bancadas adjacentes igualmente distanciadas e com umidade dos vasos controlada por pesagens diárias (60% do VTP), conforme Freire et al., 1980).

### **3.3 Avaliação do experimento**

Ao final do ciclo vegetativo, as plantas foram colhidas, separadas em parte aérea, vagens e sistema radicular, secas em estufa (65°C a 70°C), pesadas e moídas. Os teores de Cu, Zn, Pb e Cd foram dosados na matéria seca da parte aérea (MSPA) e nos frutos, em um espectrofotômetro de absorção atômica - Carl Zeiss Jena AAS 4, com chama de gás acetileno e lâmpada de cátodo oco: Cd (228,8 nm, fenda de 0,5), Pb ( 217 nm, fenda de 1,0), Cu (324,8 nm, fenda de 0,5) e Zn (213,9 nm, fenda de 0,5). Nesta pesquisa, a produção de MSPA e a produção de grãos foram comparadas com os teores de Cd, Pb, Cu e Zn presentes nos solos após a segunda incubação, extraídos pela solução DTPA-TEA, utilizando-se uma relação solo-extrator igual a 1:5. Sendo que o método proposto por Lindsay & Norwell (1978) utiliza-se a relação 1:2.

### **3.4 Extração com DTPA**

Foram transferidos 10 cm<sup>3</sup> de terra fina seca ao ar (TFSA) para frascos de vidro, juntamente com 50 mL da solução extratora (DTPA 0,005mol L<sup>-1</sup> + trietanolamina 0,1 mol L<sup>-1</sup> + cloreto de cálcio 0,01 mol L<sup>-1</sup> + 5 mL de HCl e corrigido a pH 7,3) (adaptado de Lindsay e Norwell, 1978) . Após agitação mecânica (velocidade de 240rpm) por duas horas, decantou-se a solução e procedeu-se à análise por espectrofotometria de absorção atômica no sobrenadante.

### **3.5 Delineamento experimental e estatístico**

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), disposto em esquema fatorial (2 x 4), sendo dois solos (Latossolo Vermelho distrófico e Latossolo Vermelho-Amarelo húmico) e quatro doses para cada metal: Cd: 0, 5, 10, 20 mg dm<sup>-3</sup>; Pb: 0, 125, 250, 500 mg dm<sup>-3</sup>; Cu: 0, 1,5 , 4,5 , 13,5 mg dm<sup>-3</sup> e Zn: 0, 6, 18, 54 mg dm<sup>-3</sup>, com quatro repetições para cada tratamento. Os resultados foram submetidos à análise de variância e regressão polinomial, utilizando-se o programa SANEST (Zonta & Machado, 1991). Os resumos da análise de variância dos teores dos metais extraídos pelo DTPA, produção de MSPA e de grãos encontram-se nos anexos. As figuras de respostas, com base nas regressões, foram produzidas no aplicativo Sigma-Plot.



(a)



(b)



(c)



(d)

**FIGURA 1.** Imagens parciais do experimento: (a) unidades experimentais logo após o plantio, (b) unidades experimentais 30 dias após o plantio (c) plantas cultivadas no  $LV_d$  contaminado com Cd após 40 dias do plantio (d) plantas cultivadas no  $LVA_h$  contaminado com Cd após 40 dias do plantio.

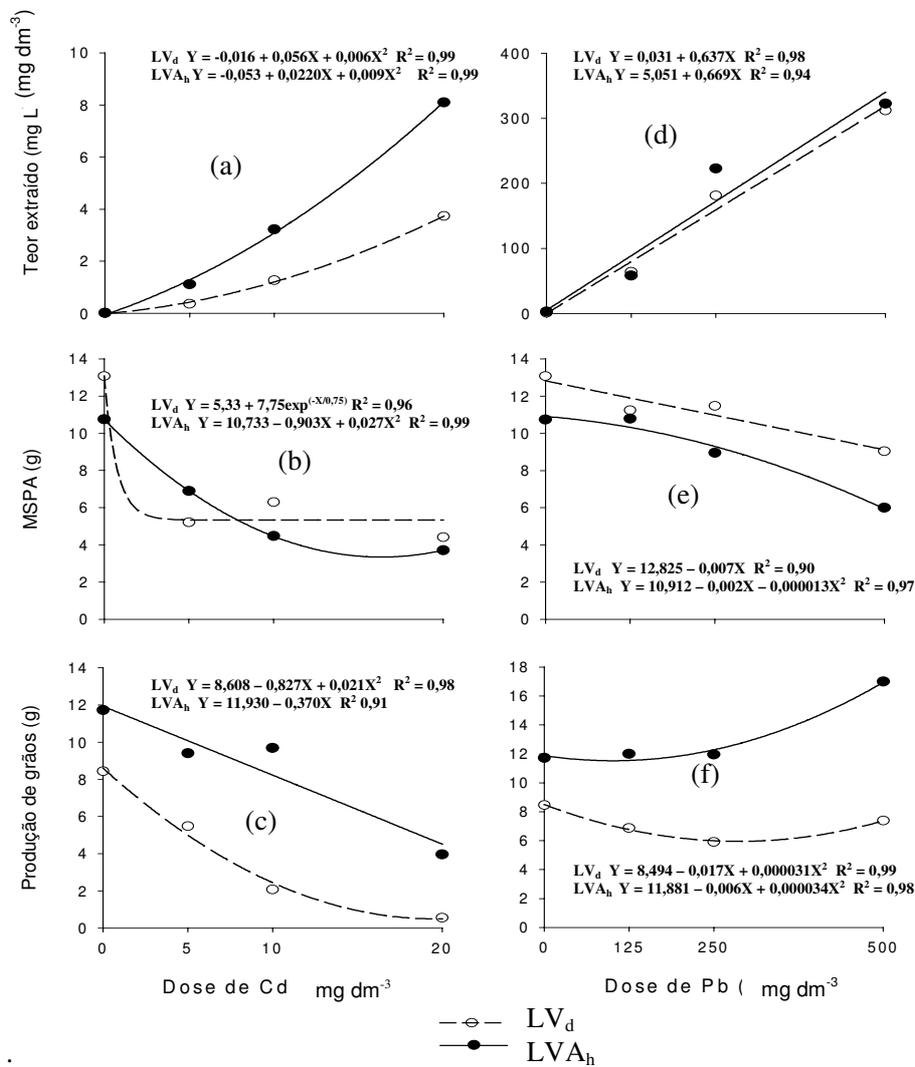
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As equações de regressão da Figura 2 relacionam os teores de Cd extraídos no  $LV_d$  e no  $LVA_h$  (a) com a produção de MSPA (b) e de grãos (c) pelas plantas de feijoeiro. Representação semelhante compara Pb-DTPA (d) com MSPA(e) e produção de grãos (f).

### 4.1 Cádmio

Em relação aos teores de Cd solúveis no DTPA (Figura 2a), houve um ajuste quadrático, tanto para  $LV_d$  quanto para o  $LVA_h$ . Para o  $LVA_h$  ocorreu um maior teor extraído em relação ao  $LV_d$ . O teor máximo extraído no  $LV_d$  foi de  $3,50 \text{ mg dm}^{-3}$  e, para o  $LVA_h$ , foi de  $7,94 \text{ mg dm}^{-3}$ , considerando a maior dose aplicada que foi de  $20 \text{ mg dm}^{-3}$ , correspondendo a 17,52% e 39,70% do metal extraído para  $LV_d$  e  $LVA_h$ , respectivamente. Essa maior extração do Cd no  $LVA_h$  pode ser atribuída ao fato, muito comum em Latossolos, do Cd ser adsorvido fracamente pela matéria orgânica, argilominerais e óxidos de Fe e Al em pH inferior a 6,0 (McBride, 1994), conforme os resultados obtidos de pH dos solos estudados, que foram de 6,1 para  $LV_d$  e 5,4 para  $LVA_h$ , (Tabela 1).

O pH afeta diretamente a dinâmica do Cd no solo. Existem trabalhos que apontam a faixa de pH 5 a 7 como de máxima mobilidade. (Naidu et al., 1994). O pH da solução do solo tem marcante influência na adsorção de Cd em solos altamente intemperizados como é o caso dos Latossolos usados nesta pesquisa, manifestando-se pela mudança na densidade da carga elétrica superficial dos minerais da fração argila.



**FIGURA 2** Teores de metais solúveis no extrator DTPA, produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro cultivadas em dois solos, em função das doses de Cd (a,b,c) e de Pb (d,e,f) aplicadas

A elevação do pH provoca um aumento das cargas negativas das superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico  $\text{Cd}^{2+}$  (Garcia-Miragaya & Page, 1978). Dependendo do pH, e ainda de outros íons em solução, o metal pode formar íons complexos, tais como:  $[\text{CdCl}]^+$ ,  $[\text{CdOH}]^+$ ,  $[\text{Cd}(\text{HCO}_3)]^+$ ,  $[\text{CdCl}_3]^-$ ,  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$  e  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Mas, na solução do solo a espécie predominante é  $\text{Cd}^{2+}$ , provavelmente o mais adsorvido à superfície dos sólidos. Isso explica porque apesar de uma alta dose de Cd ser aplicada, menos de 50% está disponível para as plantas, conforme mostram os teores extraídos (Figura 2a).

Consultando os valores de pH dos solos nativos (Tabela 1) e relacionando-os àqueles que contêm material ao qual foram aplicados os tratamentos experimentais e a fertilização básica (Tabela 3), verifica-se que parece haver um predomínio da espécie  $\text{Cd}^{2+}$ . Isso porque, como relatado anteriormente, em pH entre 5 e 7, ocorre uma maior mobilidade do metal, de acordo, portanto, com a oscilação dos teores mostrada na Figura 2a. O papel primordial do pH em controlar o processo adsorptivo do Cd foi amplamente relatado em diversos outros trabalhos (Naidu et al., 1994; Gray et al., 1998, 1999; Krishnamurt & Naidu, 2003).

Os dados obtidos neste estudo parecem coincidir com aqueles do trabalho realizado por Pierangeli et al. (2005), que avaliaram a adsorção e a dessorção de Cd em Latossolos brasileiros e demonstraram que a elevação do pH resulta em um aumento da capacidade de adsorção do Cd. Pode-se verificar que os valores de pH da Tabela 3 estão entre 7 e 7,2 para o  $\text{LV}_d$ , coincidindo com os menores teores extraídos (Figura 2a), enquanto que para o  $\text{LVA}_h$ , com pH entre 6,1 e 6,3 (Tabela 3), ocorreu uma maior extração.

Quando aumenta-se o pH do solo a capacidade de adsorção também aumenta. Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato das superfícies de troca sofrerem desprotonação com a conseqüente geração de cargas negativas

(Alloway, 1990; Salam & Helmke, 1998). Esse é o caso dos Latossolos, um material cujas superfícies de troca são dependentes de pH.

Para o LVA<sub>h</sub>, pH entre 6,1 e 6,2 (Tabela 3), parece que a matéria orgânica (MO) não influenciou a retenção do Cd, já que no mesmo houve uma maior extração (Figura 2a). Pierangeli et al., (2005), também não observaram correlações entre a matéria orgânica e a adsorção de Cd. Fato semelhante também ocorreu em diversas pesquisas realizadas na década passada (Yuan & Lavkulich, 1997; McBride et al., 1997; Gray et al., 1999). Vale ressaltar ainda as observações de McBride et al (1997) e de Dias et al (2001), segundo as quais o efeito do pH pode mascarar os efeitos de outros atributos do solo que poderiam influenciar na adsorção de Cd e de outros metais pesados.

Com relação à influência da MO na retenção de metais de um modo geral, cabe ressaltar a dificuldade de comparação entre os vários trabalhos existentes na literatura. Isso porque, como é sabido, a MO apresenta diversos grupamentos funcionais reativos, isto é, com diferentes capacidades de doar elétrons e, como tais, responsáveis pela retenção diferenciada de metais, como é o caso das aminas, iminas, carboxilas, fenóis, álcoois e sulfidrilas. Assim, é razoável admitir que o comportamento da MO na adsorção de metais será distinto quando for estudado em diferentes tipos de solo, com diferentes tipos de MO. Além do tipo, outro fator importante refere-se ao estágio de decomposição da MO, gerando diferentes substâncias que podem se coordenar aos metais pesados.

Outros fatores que também podem explicar a alta mobilidade do Cd em solos e a baixa adsorção do metal é a competição com outros íons metálicos, de Ca, Co, Cr, Cu, Ni e Pb. Christensen (1984) observou que, com o aumento da concentração de Ca<sup>+2</sup> por um fator de 10 (10<sup>-3</sup> para 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>), a capacidade de adsorção de Cd de um solo arenoso ficou reduzida em 67%. Esse fato pode ser assim adaptado a este trabalho: o LVA<sub>h</sub> apresenta um maior teor de areia (Tabela

1) e, portanto, um maior teor de Cd extraído pelo DTPA, quando comparado ao LV<sub>d</sub>.

Em relação à produção de matéria seca da parte aérea pela plantas cultivadas (Figura 2b), esta teve um ajuste exponencial para LV<sub>d</sub> e quadrático para o LVA<sub>h</sub>. Observou-se também que a produção de MSPA foi fortemente afetada a partir da dose 5mg dm<sup>-3</sup>: baixa e constante da menor dose aplicada, que foi de 5mg dm<sup>-3</sup> até a maior, de 20mg dm<sup>-3</sup> para a plantas cultivadas no LV<sub>d</sub>. Houve, para o LVA<sub>h</sub>, um decréscimo da produção de MSPA.

Comparou-se o tratamento controle (dose zero de Cd) e a dose máxima aplicada do metal observou-se o seguinte: para LV<sub>d</sub>, no tratamento controle, houve uma produção de 12,88g, caindo para 5,87g no tratamento que recebeu a dose máxima, ou seja, 20mg dm<sup>-3</sup>, variando em torno de 45% a queda na produção de MSPA. Para o LVA<sub>h</sub>, o tratamento controle (dose 0) apresentou uma produção de 10,73g, enquanto que, para aquele que recebeu a maior dose (20mg dm<sup>-3</sup>), caiu para 3,47g, variando em 32,30% a queda de produção (Figura 2b). Esse comportamento não foi observado por Oliveira et al. (2005), em seus estudos sobre aplicação no solo de lodo de esgoto enriquecido com Cd e Zn para a cultura de arroz, quando houve um aumento na produção de MSPA. Por outro lado, decréscimos de até 50% na produção de matéria seca de diversas espécies de plantas foram relatadas por Page et al. (1972).

Consultando a Figura 2c, tem-se a relação das doses aplicadas e a produção de grãos. Observa-se que há queda na produção de grãos à medida em que aumentam-se as doses aplicadas. Para a produção de grãos no LV<sub>d</sub>, o tratamento-controle apresentou uma produção de 8,61g, tendo a queda de produção sido acentuadamente negativa à medida que as doses aplicadas foram maiores. Para as dose 5, 10 e 20mg dm<sup>-3</sup>, o decréscimo na produção foi de 41,94%, 71,68% e 94,56%, respectivamente. Já no LVA<sub>h</sub>, comparando-se o teor extraído de Cd pelo DTPA (Figura 2a) que foi maior do que no LV<sub>d</sub>, a produção

de grãos decresceu linearmente, de 11,93g no tratamento-controle, para 4,30g na dose de  $20\text{mg dm}^{-3}$ , uma redução de 62%. No  $\text{LV}_d$ , com ajuste quadrático, a queda da produção de grãos, comparando-se os dois extremos das doses foi de 94%. Percebe-se que, embora altamente nocivo às plantas nos dois solos, os efeitos do Cd foram muito mais drásticos nas plantas cultivadas no material mais pobre em matéria orgânica e mais rico em argila.

#### 4.2 Chumbo

Os teores de Pb solúvel pelo DTPA apresentaram acréscimos lineares e significativos com o aumento da dose de chumbo aplicada (Figura 2d), sendo bem semelhantes em relação aos dois solos. Analisando-se cada solo separadamente, percebe-se que o  $\text{LV}_d$  apresentou um teor extraído de  $79,65\text{mg dm}^{-3}$  para a dose aplicada de  $125\text{mg dm}^{-3}$ , um teor de  $159,28\text{ mg dm}^{-3}$  para a dose de  $250\text{mg dm}^{-3}$  e  $318,53\text{mg dm}^{-3}$  para a dose de  $500\text{ mg dm}^{-3}$ . Para as três diferentes doses aplicadas, o DTPA extraiu cerca de 64% do Pb aplicado. Para o  $\text{LVA}_h$ , os teores extraídos foram muito próximos, quando comparados com o  $\text{LV}_d$ ; que foram de  $88,67\text{mg dm}^{-3}$ ,  $172,30\text{mg dm}^{-3}$  e  $339,55\text{mg dm}^{-3}$ , correspondendo, respectivamente, às doses de  $125\text{mg dm}^{-3}$ ,  $250\text{mg dm}^{-3}$  e  $500\text{mg dm}^{-3}$  de Pb aplicadas e ficando em torno de 68% a 70% do metal disponível às plantas. Esses resultados demonstram que a maior parte do metal, independente da dose aplicada, pode estar disponível para as plantas, apesar do Pb ser considerado um dos metais pesados menos móveis no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Pode-se deduzir que a maior disponibilidade do Pb no  $\text{LVA}_h$  se deve ao fato de que o solo é mais arenoso, “ficando” nele menos Pb que no  $\text{LV}_d$ , não importando, neste caso, o teor e tipo de matéria orgânica presente no solo. Já no  $\text{LV}_d$ , por ser um solo mais argiloso (Tabela 1) “reteve mais chumbo .

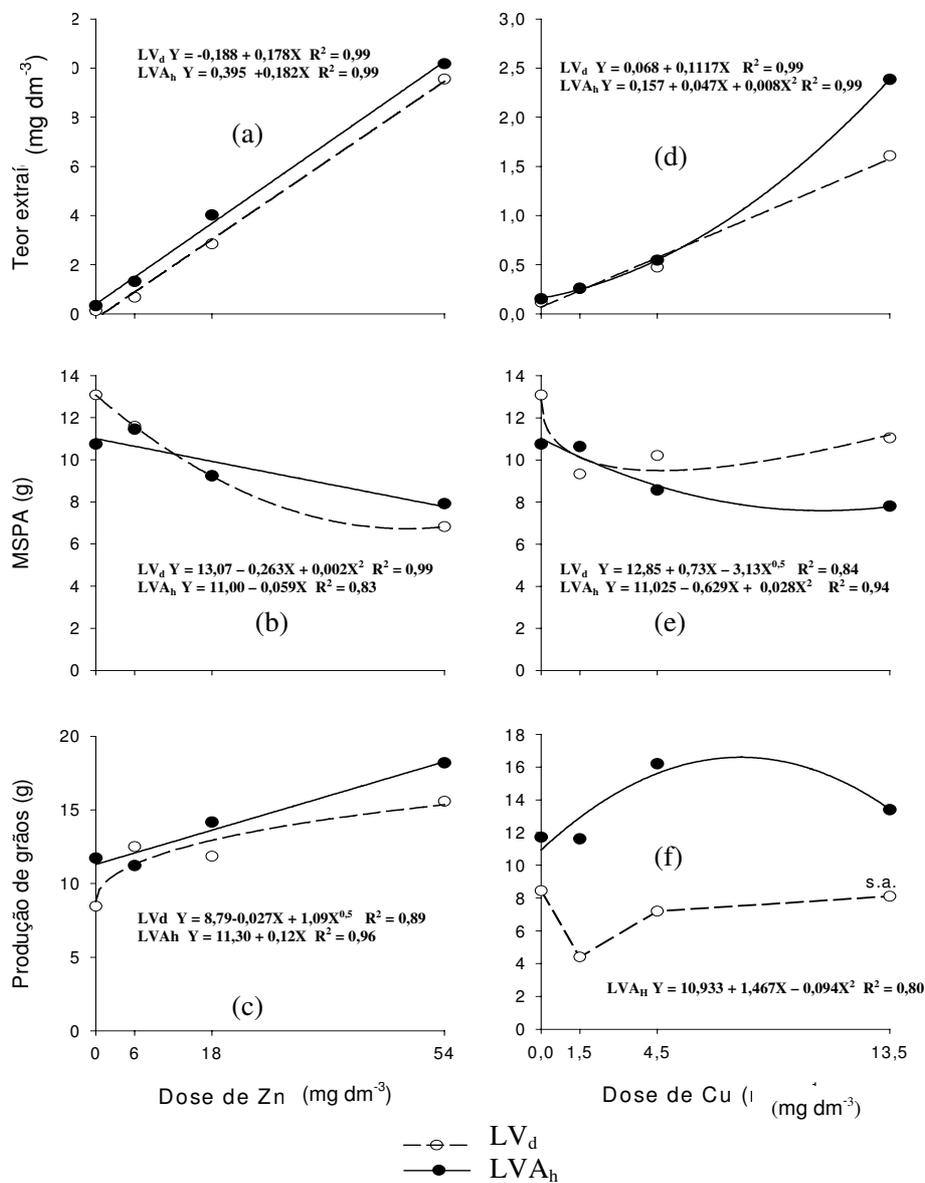
Em geral, o pH deve exceder 6,5 a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade de metais pesados (Ellis & Knezek, 1977). Tanto no LV<sub>d</sub> nativo (Tabela 1) quanto naquele que recebeu fertilização básica (Tabela 3) o pH oscilou de 6,1 a 7,2, tendendo à neutralidade ou baixa basicidade. Nesse contexto, o pH também parece justificar a menor mobilidade (ou menor disponibilidade) do Pb no LV<sub>d</sub> que no LVA<sub>h</sub>.

Uma análise mais detalhada da Tabela 3 confirma as observações anteriores: à medida que se aumenta a dose de Pb aplicada, o pH decresce, tanto no LV<sub>d</sub> quanto no LVA<sub>h</sub>, com pH mais baixo no LVA<sub>h</sub>, podendo, nesse último, ter aumentado a mobilidade do Pb. Some-se a isso a maior quantidade de areia no LVA<sub>h</sub>, inibindo a ação da MO, pois em solos arenosos há pouca ação da MO e assim aumentando a disponibilidade de Pb. No LV<sub>d</sub>, a grande quantidade de Pb extraído pode ser devido ao fato deste solo apresentar baixa CTC (capacidade de troca de cátions) e baixo pH (Tabela 1). Afinal, em “condições de vaso”, onde não existem as perdas por percolação, não só o Pb, mas qualquer elemento permanece mais na solução do solo, estando desse modo mais disponível às plantas (Miller, 1976). No LV<sub>d</sub>, pode-se deduzir que, por esse apresentar maior CTC, o metal estará menos móvel e, por conseqüência, menos disponível.

Para a produção de MSPA no LV<sub>d</sub>, obteve-se um ajuste linear (Figura 2e) queda de matéria seca à medida que se aumentou a dose do metal aplicada. Para o tratamento controle, a produção foi de 12,82g caindo para 11,95g, na dose 125mg dm<sup>-3</sup>; 11,07g na dose 250mg dm<sup>-3</sup> e 9,3g na dose 500mg dm<sup>-3</sup>, com uma variação de 27,3% entre o tratamento controle e a maior dose aplicada (500mg dm<sup>-3</sup>). Essa queda de MSPA também foi constatada por Andrade et al. (2003), quando estudaram o comportamento de uma variedade de soja em solo contaminado com Pb. Para o LVA<sub>h</sub> na dose 125mg dm<sup>-3</sup> parece ter afetado pouco a produção de MSPA, enquanto as doses 250mg dm<sup>-3</sup> e 500mg dm<sup>-3</sup>

provocaram decréscimos de 12% e 38,96% respectivamente na produção de MSPA.

Pelo gráfico da Figura 2f, observa-se que o ajuste para a produção de grãos pelas plantas de feijoeiro foi quadrático em relação aos dois tipos de solo. O efeito do Pb sobre esse parâmetro não foi tão significativo como era de se esperar; somente na dose 125mg dm<sup>-3</sup> houve uma queda de 19,3% na produção para LV<sub>d</sub> e apenas 1,85% para LVA<sub>h</sub>. Na dose 250mg dm<sup>-3</sup>, o LV<sub>d</sub> apresentou uma queda de 27,3%, enquanto, no LVA<sub>h</sub>, a mesma dose aplicada não afetou a produção de grãos, ocorrendo exatamente o contrário, com um aumento de 5,26% em relação ao tratamento controle. Para a maior dose de Pb aplicada, o gráfico da Figura 2f mostra que, no LV<sub>d</sub>, ocorreu queda de 8,83%, em comparação ao tratamento controle sendo observada também queda em relação às doses 125mg dm<sup>-3</sup> e 250mg dm<sup>-3</sup>. Pode-se notar, contudo que, entre as doses 250mg dm<sup>-3</sup> e 500mg dm<sup>-3</sup>, houve um aumento da produção da grãos. No LVA<sub>h</sub>, ocorreu queda na produção somente na dose 125mg dm<sup>-3</sup>. Nas demais doses, houve acréscimo, na dose de 250mg dm<sup>-3</sup>, o aumento foi de 5,26%, e na dose de 500mg dm<sup>-3</sup>, o aumento foi de 46,3%, comparados ao tratamento controle. Apesar dos teores de Pb extraídos pelo DTPA serem bastante elevados, parece razoável admitir que o metal estivesse pouco disponível às plantas ou que suas raízes atuaram como um filtro natural, limitando a translocação deste elemento para parte aérea. Este fato foi constatado por Oliveira et al. (2005), em estudos semelhantes realizados em plantas cultivadas em solos que receberam do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco. Nesses estudos, os teores de metais pesados nas folhas e nas raízes foram superiores aos dos grãos.



**FIGURA 3.** Teores de metais solúveis no extrator DTPA, produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro cultivadas em dois solos, em função das doses de Zn (a, b, c) e Cu (d, e, f) aplicadas.

As equações de regressão da Figura 3 relacionam os teores de Zn extraídos no LV<sub>d</sub> e no LVA<sub>h</sub> (a) com a produção de MSPA (b) e de grãos (c) pelas plantas de feijoeiro. Representação semelhante compara Cu-DTPA (d) com MSPA (e) e produção de grãos (f).

### 4.3 Zinco

Há uma resposta linear para os teores de Zn solúveis no DTPA (Figura 2a), em função das doses nos dois solos estudados, com discreta vantagem para o LVA<sub>h</sub>, conforme se deduz da observação das duas curvas ajustadas. Os teores máximos extraídos, 9,4mg dm<sup>-3</sup> e 10,2mg dm<sup>-3</sup> de Zn do LV<sub>d</sub> e do LVA<sub>h</sub>, respectivamente, embora próximos, demonstram a acentuada capacidade de retenção do metal pelos dois tipos de solos, já que foram estimados a partir da dose máxima aplicada, 54mg dm<sup>-3</sup>. Esses números indicam que apenas cerca de 18% da maior dose foram extraídos pelo DTPA, permanecendo a maior parte do Zn aplicado retida nos dois solos.

A retenção do Zn parece estar associada à matéria orgânica e à natureza da fração argila dos solos (Tabela 1). Os valores 3,1 e 2,5 g kg<sup>-1</sup> de MO para o LVA<sub>h</sub> e o LV<sub>d</sub>, respectivamente, parecem indicar, não importando a estágio de decomposição do material vegetal de origem, a presença de radicais orgânicos carboxilados, sulfurados e nitrogenados, potenciais doadores de elétrons ao Zn em reações ácido-base de Lewis de formação de quelatos. Estes, devido à estabilidade, permanecem adsorvidos às superfícies sólidas dos solos utilizados neste trabalho, tanto nas amostras naturais de campo (Tabela 1) quanto no material que recebeu os tratamentos experimentais e a fertilização básica para plantio (Tabela 3). Há um predomínio de espécie Zn<sup>2+</sup> no solo desde que o pH seja menor que 8, enquanto que, em valores maiores, prevalecem íons do tipo [ZnOH]<sup>+</sup>, [Zn(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> e [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Alloway, 1990). Além disso, segundo

Oliveira (2003), em pH 5, muito comum em solos ácidos, como é o caso dos Latossolos utilizados nesta pesquisa, a atividade do  $Zn^{2+}$  em solução está ao redor de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), enquanto que, em pH 8, esta decresce para cerca de  $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,007 \text{ mg L}^{-1}$ ). Quando o pH do solo aumenta, o Zn é mais adsorvido pelos óxidos e oxi-hidróxidos de Fe e de Al (Cavallaro & McBride, 1984; Okazaki et al., 1986; Stahl & James, 1996a) e de manganês (Stahl & James, 1991b).

Quanto à fração argila, sabe-se que, em solos muito lixiviados, com elevada concentração de óxidos de Fe e de Al, caso dos Latossolos, esses materiais podem adsorver Zn fortemente em condições ácidas por troca catiônica ou por adsorção específica (complexação) (McBride, 1994).

Esperava-se uma maior retenção de Zn no  $LVA_h$ , devido ao maior teor de MO (Tabela 1). Entretanto, é razoável admitir ter havido nesse solo uma preferência maior do Zn pelo DTPA como ligante do que pelos radicais complexantes do material orgânico. A preferência parece advir do fato da molécula do complexante ser octadentada e, assim, melhor doadora de elétrons que quaisquer outros grupos funcionais da matéria orgânica.

Segundo Hue (1995), em ampla revisão bibliográfica, o Zn, dentre todos os metais pesados, é o que apresenta maior potencial de lixiviação. Esse fato também foi observado e comprovado por Carvalho et al. (2001), em estudos com um Latossolo tratado com lodo de esgoto.

Welch & Lund (1989) observaram, em colunas de solo tratadas com lodo de esgoto, que a lixiviação do metal aumentou em função do aumento da acidez do meio.

Foi linear a redução da produção de MSPA pelas plantas cultivadas no  $LVA_h$ , oscilando de 13,07g no tratamento controle (zero de Zn) para 7,80g quando aplicaram-se  $54 \text{ mg dm}^{-3}$  de Zn no solo, correspondendo a uma variação de 29%. Quanto ao  $LV_d$ , o percentual de redução da MSPA, com ajuste

quadrático, foi de 63,9%, comparando-se as doses máximas e mínimas de Zn aplicadas (Figura 3b). Desses números, parece lógico deduzir prejuízos às plantas provocados por um excesso de Zn no solo, entretanto, pode-se considerar insignificante a perda de MSPA com a dose de  $6\text{mg dm}^{-3}$  de Zn, valor próximo do teor ideal no solo desse elemento essencial às plantas (Figura 3b) (Malavolta, 1980).

A redução de MSPA também foi observada por Soares et al. (2001), em estudos com eucalipto e por Marsola et al. (2005), tendo o feijoeiro como planta pesquisada. O mesmo não aconteceu com Shukla & Mukhi (1985) e Thind et al. (1990) que registraram incrementos na produção de matéria seca, em função de doses de zinco aplicadas ao solo.

Os dados da Figura 3c, relacionando as doses crescentes de Zn nos solos com a produção de grãos pelo feijoeiro, confirmam que a redução da MSPA das plantas pelo incremento das doses do metal não correspondeu a uma diminuição da produção de grãos, como era esperado. Pelo contrário, os ajustes matemáticos para os dois solos, muito semelhantes entre si, mostram aumento da produção de grãos, apesar da diminuição da MSPA.

Comparando-se os resultados desta pesquisa com os de Accioly et al. (2004), que estudaram o efeito do calcário na toxidez de uma espécie de eucaliptos, percebe-se que uma boa parte de Zn pode ter ficado retido nas raízes, já que estas são as primeiras a entrar em contato com o metal no solo tendo uma baixa produção de matéria seca em comparação com a observada na parte aérea. Neste contexto parece que as raízes são mais sensíveis ao Zn (Barceló & Poschenrieder, 1992), o que pode ser um indicativo de que a planta limitou a translocação de metais das raízes para a parte aérea e, posteriormente, para os grãos. O argumento parece razoável para explicar a baixa produtividade de MSPA, não afetando a produção de grãos pelas plantas de feijoeiro.

#### 4.4 Cobre

Para o cobre (Figura 3d), observa-se que ocorre um aumento linear dos teores extraídos pelo DTPA, em função do aumento das doses aplicadas para o  $LVA_d$  e um ajuste quadrático para o  $LVA_h$ . Entre a dose 0 (tratamento controle) e a dose  $4,5\text{mg dm}^{-3}$ , a extração foi muito semelhante nos dois solos, estando disponível para as plantas somente 15,67%, na dose  $1,5\text{mg dm}^{-3}$  e 12,67%, para a dose  $4,5\text{mg dm}^{-3}$ , em relação ao  $LVA_d$ . No  $LVA_h$ , a disponibilidade do metal ficou em torno de 16,3% para dose  $1,5\text{mg dm}^{-3}$  e 11,7% para dose  $4,5\text{mg dm}^{-3}$ , permanecendo o restante do Cu aplicado retido no solo. Como acontece com a maioria dos metais pesados, pH, CTC (capacidade de troca de cátions), MO, além da composição física, química e mineralógica do solo parecem ter contribuído decididamente para a dinâmica dos metais no solo. Conforme a Tabela 1 (solo nativo), o pH era de 6,1 para  $LVA_d$  e 5,4 para  $LVA_h$ ; após fertilização básica (Tabela 3), o pH teve um acréscimo, alcançando um patamar ligeiramente básico de 7,3 para o  $LVA_d$  e de 6,2 para o  $LVA_h$ .

O comportamento do pH parece concordar com as observações de Martinez & Motto (2000), segundo os quais o pH em torno de 5,3 é um indicador de limiar de toxidez do Cu para as plantas. Abaixo desse valor, o Cu torna-se muito móvel e, portanto, bastante disponível à absorção. Os pHs mais elevados decorrentes da fertilização básica (Tabela 3) podem, portanto, ter contribuído para imobilizar o Cu por precipitação, fato que, aparentemente, explica os baixos teores extraídos pelo DTPA nos dois solos (Figura 3d).

O incremento do pH pode, inclusive, favorecer a precipitação do Cu como  $Cu_3(OH)_3PO_4$ ,  $CuNH_4PO_4$  ou  $CuOHPO_4$  (Ayati & Madson, 2001). Para Matos et al. (2001), até o  $Ca^{2+}$  pode substituir o Cu nos fosfatos anteriormente citados, liberando-o para precipitar como  $Cu(OH)_2$ . Comprovação recente da alta afinidade do  $Cu^{2+}$  pelos fosfatos foi feita também por Accioly et al. (2004). A

afinidade do Cu por solos, de modo geral, foi atribuída, por McBride (1994), à sua forte tendência à hidrólise, que gera complexos carregados, fortemente atraídos por superfícies de troca ou por ligantes solúveis na fase líquida dos solos.

A CTC efetiva do  $LV_d$  aumentou consideravelmente quando o solo nativo (Tabela 1) recebeu a fertilização básica (Tabela 3), passando de  $0,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  para valores em torno de  $3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ . A mesma comparação (Tabelas 1 e 3) feita para o  $LVA_h$  mostra que a fertilização básica pouco alterou o referido parâmetro. Portanto, parte do baixo poder extrativo do DTPA, em ambos os solos, parece estar ligada às suas elevadas CTCs verificadas após a fertilização básica.

A complexação do cobre pela MO do solo é mais forte entre os metais de transição divalentes (McBride, 1994), como é o caso do  $\text{Cu}^{2+}$ . Nos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio presentes nos Latossolos, os grupos funcionais de superfície são originados pela dissociação de grupamentos hidroxila. Nesses sítios, a adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pode ocorrer por meio de formação de ligações covalentes ou eletrostáticas (HSU, 1989). Esse fenômeno é muito importante em solos tropicais, onde a elevada quantidade de oxi-hidróxidos determina uma grande capacidade de retenção do metal (McBride, 1994), como é o caso dos dois solos usados nesta pesquisa.

A imobilidade do Cu normalmente é atribuída à formação de complexos orgânico-metálicos estáveis (Willian et al., 1980; Taylor et al., 1995) e de baixa solubilidade. Além da complexação por substâncias orgânicas, mencionadas neste texto, Matos et al. (1996) salientaram que a imobilidade do Cu pode ser também devida à sua ligação com frações não-trocáveis do solo, fato comprovado por Amaral Sobrinho (1998). Eles constataram, em solo Podzólico Vermelho-Amarelo com baixos teores de MO, que o Cu adicionado via resíduo

siderúrgico estava quase que totalmente ligado a esse resíduo, portanto, indisponível e a óxidos de Fe e de Mn.

Na Figura 3e observa-se o comportamento da MSPA, em função das doses de Cu aplicadas. O que se pode perceber é que, no LV<sub>d</sub>, a produção MSPA teve uma queda do tratamento controle para aquele que recebeu a dose 1,5mg dm<sup>-3</sup>. A partir da dose 4,5mg dm<sup>-3</sup>, nitidamente, houve um aumento na produção de MSPA, que pode ter ocorrido por estar o elemento pouco disponível para as plantas em relação às doses aplicadas. Infere-se, daí, que a baixa disponibilidade ou teor extraído pelo DTPA (dados da Figura 3d) foi suficiente para suprir as necessidades de Cu das plantas. Esse fato parece só ter sido válido para as doses 4,5mg dm<sup>-3</sup> e 13,5mg dm<sup>-3</sup>, já que, na dose 1,5mg dm<sup>-3</sup>, o teor disponível foi muito baixo, por se tratar, provavelmente, de uma dose baixa. Para o LVA<sub>h</sub>, em todas as doses aplicadas, observou-se uma queda na produção de MSPA. Apesar de ser um solo com maior quantidade de MO, trata-se de um material que apresenta uma maior quantidade de areia, o que interfere em sua absorção.

Comparando-se os gráficos 3d, 3e e 3f, da Figura 3, observa-se que os baixos teores extraídos pelo DTPA afetaram negativamente a produção de MSPA e positivamente a produção de grãos. Comportamento semelhante foi constatado por Bertoni et al. (2000), em cultivo de arroz e por Marsola et al. (2005), com feijoeiro.

No tratamento controle (dose 0) do LVA<sub>h</sub>, a produção de MSPA foi de 11,03g, tendo queda de 8% para dose 1,5mg dm<sup>-3</sup>, 20,5% para dose 4,5mg dm<sup>-3</sup> e 30,7% para dose 13,5mg dm<sup>-3</sup>, o que não foi constatado para produção de grãos. A partir do tratamento controle, houve um aumento da produção de grãos em todas as doses aplicadas, variando de 10,93g no tratamento controle para 12,92g na dose 1,5mg dm<sup>-3</sup>. O maior incremento na produção, cerca de 43%, ocorreu em relação à dose 4,5mg dm<sup>-3</sup>, aumentando para 15,63g. O aumento de 24,5%, verificado para a dose 13,5mg dm<sup>-3</sup>, em comparação ao tratamento

controle, foi menor quando comparado com a produção na dose  $4,5\text{mg dm}^{-3}$ . A baixa absorção do Cu pela planta também foi observada por Sloan et al. (1997), em plantas de alface e por Marsola et al. (2005), em plantas de feijoeiro, ambas cultivadas em solo contaminado com Cu. O fenômeno foi atribuído, pelos autores, à alta afinidade do metal com a matéria orgânica do tecido da raiz.

Esse fato aparentemente discrepante do Cu afetar a produção de grãos apesar de reduzir a MSPA, também foi observado por Martins et al. (2003) e Berton et al. (1989), em estudos com plantas de milho.

Com relação ao  $LV_d$ , não houve um ajuste matemático para a produção de grãos, em função das doses aplicadas de Cu.

## 5 CONCLUSÕES

Os teores de Zn, Cu, Cd e Pb extraídos pelo DTPA aumentaram com o aumento das doses aplicadas nos solos.

Como contaminantes, Cu, Zn, Cd e Pb reduziram a produção de matéria seca da parte aérea de plantas de feijoeiro.

O Cd reduziu drasticamente a produção de grãos pelo feijoeiro, nos dois solos.

Cu, Pb e Zn, como contaminantes de solos, pouco afetaram a produção de grãos pelo feijoeiro.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A. et al. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, n.3, p.463-468, set./dez. 1995.

ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E.; BORKET, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M.E. et al. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/PAPESP/POTAFOS, 2001. p.125-141.

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. **Tópicos em ciência do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999.

ACCIOLY, A.M.A. et al. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, n.4, jul./ago 2004.

ANDRADE, S. A. L.; ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; SILVEIRA, A.P. D. Interação de chumbo, da saturação por bases do solo e de micorriza arbuscular no crescimento e nutrição mineral da soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n.5, set/out 2003.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE CONTROL. **CERCLA priority list of hazardous substances**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/clist.HTML>>. Acesso em: 23 nov. 2006.

ALCARDE, J.C.; RODELLA, A.A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In: CURI, N. et al. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3, p.291-334.

ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: J. Wiley, 1990. p.100-121.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. **Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos em um solo podzólico vermelho amarelo**. 1993. 163p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. et al. Heavy metals in fertilizers and liming materials in the state of Minas Gerais. In: ANNUAL CONFERENCE ON TRACE SUBSTANCES IN ENVIRONMENTAL HEALTH, 25., 1991, **Proceedings...** [S.1] : [s.n], 1991. p.95-103.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. et al. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, n.2, p.271-276, maio/ago. 1992.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M. Simulação de aterro de resíduos siderúrgicos: movimento de metais pesados em colunas de solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 21., 1993, Goiânia. **Resumos III...** Goiânia: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. p.295-296.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.345-353, 1998.

ANDREOTTI, M.; SOUZA, E.C.A.de.; CRUSCIOL, C.A.C. Componentes morfológicos e produção de matéria seca de milho em função da aplicação de calcário e zinco. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, n.2, abr./jun. 2001.

AYATI, M.; MADSON, H.E.L. Crystallization of some heavy metal phosphates alone and in the presence of calcium ion. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v.208, n.1/4, p.579-591, jan. 2001. Disponível em : <<http://www.periódicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 28 nov. 2005.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

BALIGAR, V.C.; FAGERIA, N.K.; ELRASHIDI, M.A. Toxicology and nutrient constraints on root growth. **Hortscience**, Alexandria, v. 33, n.6, p. 960-965, Oct. 1998.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C.H. Respuestas de lãs plantas a la contaminacion por metales pesados. **Suelo Planta**, v.2, p.345-361, 1992.

BATAGLIA, O.C.; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.13, n.2, p.205-212, maio/ago. 1989.

BERGMANN, W. **Nutritional disorders of plants:** development, visual and analytical diagnosis. New York: Gustav Fischer, 1992. 741p.

BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, p.187-192, 1989.

BERTONCINI, E.I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto.** Piracicaba. 1997, 90p. Dissertação (Mestrado em solos e nutrição de plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

BERTONI, J.C. et al. Efeito do cobre no crescimento do arroz irrigado por inundação e eficiência do extrator DTPA na predição da disponibilidade de cobre. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.24, n.1 , p.62-73, jan./mar. 2000.

BIBAK, A. Competitive sorption of copper, nickel and zinc by an oxisol. **Comm.Soil.Sci.Plant.Anal.**, v.28, p.927-937, 1997.

BLAEDEL, W.J.; MELOCHE, V.W. **Elementary quantitative analysis.** 2.ed. New York: Harper & Row, 1963. 964p.

BOEKHOLD, A.E.; TEMMINGHOFF, E.J.M., van der , ZEE, S.E.A.T.M. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. **Journal Soil Science**, v.44, p.85-96,1993.

CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S.; DECHEN, R.A. Efeitos do pH e da incubação na extração de manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.6, n.2, p.83-88, maio/ago. 1982.

CAVALLARO, N., Mc BRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. **Soil Science Society American Journal**, v.48, p.1050-1054, 1984.

CHANDER, K.; BROOKES, P.C. Effects of heavy metals from past applications of sewage sludge on microbial biomass and organic matter accumulation in a sandy loam and silty loam U. K. soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.23, n.10, p.927-932, Oct. 1991.

CHANDER, K.; BROOKES, P.C. Residual effects of zinc, copper and nickel in sewage sludge on microbial biomass in a sandy loam. **Soil Biology Biochemistry**, Oxford, v.25, n.9, p.1231-1239, Sept. 1993.

CHANG, A.C. et al. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.13, n.1, p.33-38, 1984.

CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations. **Water Air, Soil Poll.**, v.44, p.71-82, 1989.

CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations: In Effect of time, cadmium load pH and calcium. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.21, n.1/4, p.105-114, 1984.

COTTER-HOWELLS, J.; CAPORN, S. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. **Applied Geochemistry**, v.11, p.335-342, 1996.

DAVIES, B.E. Lead . In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: J. Wiley, 1990. p.17-193.

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

ECHEVERRIA, J.C. et al. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environ.Poll**, v.101, p.275-284, 1998.

ELLIS, B.G.; KNEZEK, B.D. Adsorptions reactions of micronutrients in soils. In: DINAUER, R.C. **Micronutrients in agriculture**. Madison: ASA/SSSA, 1977, 566p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Manual de métodos de análise do solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e Abastecimento, 1997. 212p.

FAGBAMI, A.; AJAYI, S.O.; ALL, E.M. Nutrient distribution in the basement complex soils of the tropical, dry rainforest of southwestern Nigeria: 2 Micronutrients zinc and copper. **Soil Science**, Baltimore, v.139, n.6, p.531-537, June 1985.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: UFLA/FAEPE, 1997. p.227.

FERGUSON, J.E. **The heavy elements: chemistry environmental impact and health effects**. Oxford: Pergamon, 1989. 614p.

FILIUS, A.; STRECK, T.; RICHTER, J. cadmium sorption and desorption in limed top soils as influenced by pH: isotherm and simulated leaching. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.27, n.1, p.12-18, Jan./Feb. 1998.

FLORIJN, P.J.; DE KNECHT, J.A.; VAN BEUSICHEM, M.L. Phytochelatin concentrations and binding state of Cd in roots of maize genotypes differing in shoot/Root partitioning. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v.142, n.5, p.537-542, Nov. 1993.

FONTES, R.L.F.; COX, R. Iron deficiency and zinc toxicity in soybean grown in nutrient solution with different levels of sulfur. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.21, n.8, p.1715-1722, 1998.

FRANCHINI, J.C. et al. Dinâmica de íons em solo lixiviado com extratos de resíduos de adubo verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, n.12, p.2267-2776, dez. 1999.

FRANCHINI, J.C. et al. Potencial de extratos de resíduos vegetais na mobilização do calcário no solo por método biológico. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.58, n.2, p.357-360, abr./jun. 2001.

FREIRE, J.C. et al. Resposta do milho cultivado em casa de vegetação a níveis de água em solos da região de Lavras (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.4, n.1, p.5-8, jan./abr. 1980.

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

GRAY, C.W. et al. Sorption of cadmium from some New Zealand soils effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, Collington, v.36, n.2, p.199-216, 1998.

GRAY, C.W. et al. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. **Eur. Journal Soil Science.**, v.50, p.127-137, 1999.

GUILHERME, L.R.G. Poluição do solo e qualidade ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIROS DE CIÊNCIA DO SOLO, 27., 1999, Brasília. **Anais...** Brasília: SBCS, 1999. CD-ROM.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxid rich soils (oxisols): Effect of phosphate pre-treatment. In: JENNE, E.A. (Ed.). **Adsorption of metals by geoderma: variable mechanisms, and model application.** San Diego: Academic, 1998. p.209-228.

HAQUE, I.; ADUAYI, E.A.; SIBANDA.S. Copper in soils, plants and ruminants animal nutrition with special reference to sub-Saharan Africa. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.16, n.8, p.1449-1464, 1993.

HSU, P.H. In: DIXON, J.B.; WEED, B. (Ed.). **Minerals in soil environments:** book 1. Madison: SSSA, 1989.

HUHEEY, J.E.; KEITER, E. A.; KEITE, R.L. Inorganic chemistry, principles of structure and reactivity. 4 ed. Harper Collins College Publishers, 1993, 964p.

HUE, N.V. Sewage sludge In: RECHCIGL, J.E (Ed.). **Soil amendments and environmental quality.** Boca Raton: Lewis, 1995. p.199-247.

INTERNATIONAL LABOR OFFICE. **Encyclopaedia of occupational health and safety.** Geneva, 1998. CD-ROM.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** Boca Raton, Flórida: CRC, 1985. 315p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** Boca Raton: Flórida, CRC, 1992.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 3.ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press , 2000. 331p.

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

KABATA-PENDIAS, A.J.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 4.ed. Boca Raton, Flórida: CRC, 2002. p.331.

KING, L.D. Soil heavy metal. In LAVREZ, V.H.; FONTES, L.E FONTES, M.P.F. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: UFV, 1996. p.823-836.

KORCAK, R. F.; FANNING, D.S. Extractability of Applied heavy metals as a function of type of soil material and metal source. **Soil Science**, Baltimore, v. 140, n.1, p.23-34, July 1985.

KRISHNAMURTI, G.S.R.; NAIDU, R. Solid solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**, v.113, p.17-30, 2003.

LI, Z.; SHUMAN, L.M. Mehlich-1 and DTPA extractable lead in soils in relation to soil properties. **Communication of soil Science in Plant Analysis**, New York, v.28, n.3/5, p.351-363, 1997.

LIDON, F.C.; HENRIQUES, F.S. Effects of increasing concentration of Cu on metal uptake kinetics and biomass yields. **Soil Science**, Baltimore, v.154, n.1, p.44-49, July 1992.

LIDON, F.C.; HENRIQUES, F.S. Limiting step on photosynthesis of rice plants treated with varying copper levels. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v.138, p.115-118, 1991.

LIMA, G.J.E de O. **Biodisponibilidade de cádmio, zinco e chumbo presentes em calcário comercial para o feijoeiro cultivado em três solos de Minas do Noroeste de Minas Gerais**. 2001. 148p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

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

LINDSAY, W.L.; NORWELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science of America Journal**, v.42, p.421-428, 1978.

LINDSAY, W.L. **Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils**. In: Micronutrients in agriculture. J.J Mortvedt, P.M & W.L Lindsay. 1ed. Soil Science Society. America. Madison. 66p. 1972.

LISAK, D.J. Trace metals in soils, plants and animals. **Advances in Agronomy**, New York, v.24, p.267-325,1972.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O. C.; CAMARGO, O. A.; CANTARELLA, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.3, Viçosa, maio/jun. 2003.

LOGAN, T.J. Reclamation of chemically degraded soils. **Advances in Soil Science**, New York, v.17, p.13-35, 1972.

MA, Q. Y.; LINSAY, W. L Estimation of Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> activities in soils by chelation. **Geoderma**, Amsterdam, v. 68, n. ½, p. 123-133, Sept. 1995.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 1980. 251p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994.

MARCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. San Diego: Academic, 1995. 889p.

MARQUES, T.C.L.L.S.M.; MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Crescimento e teores de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.35, n.1, p.121-132, jan. 2000.

MARSOLA, T.; MYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Acumulação de cobre e zinco em tecidos do feijoeiro em relação com o extraído do solo. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, Campinas, v.9, n.1, jan./mar. 2005.

MARTINS, A.L.C. et al. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.3, maio/jun. 2003.

MARTINEZ, C.E.; MOTTO, H.L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Pollution**, London, v.107, n.1, p.153-158, 2000. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 15 out. 2005.

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

MATOS, A.T. et al. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, London, v.111, n.3, p.429-435, 2001. Disponível em : <<http://www.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 28 nov. 2005.

MATTIAZZO-PREZZOTO, M.E. **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH.** 1944. 197p. Tese (Livro Docência) -Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba-Sp.

Mc BRIDE, M.D. **Environmental Chemistry of soils.** New York: Oxford University, 1994. 406p.

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

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

McGRATH, S.P.; CHAUDRI, A.M.; GILLER, K.E. Long term effects of land application of sewage sludge: Soils, microorganisms and plants. In: **WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE**, 15., 1994, Acapulco. **Proceedings...** Acapulco, México: 1994. p.517-533.

MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principles of plant nutrition.** Bern: International Potash Institute, 1987. p.525-536.

MESQUITA, M.E. Copper and zinc competitive adsorption in schistic granitic acid soils. *Agrochimica*, 17: 235-244, 1998.

MILLER, J.E. **Journal Environ. Qual.**, v.5, p.157, 1976.

MOCQUOT, B. et al. Copper toxicity in young maize (*Zea mays* L.) plants: effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities. **Plant and Soil**, Netherlands, v.182, n.2, p.287-300, May 1996.

MOREL, J.L.; GUCKERT, A. Evolution in plein champ de la solubilité dans DTPA des métaux lourds du sol introduits par des boues urbaines chaudes. **Agronomie**, v.4, p.337-386, 1984.

NAIDU, R. et al. Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford. v.45, n.4, p.419-429, Dec. 1994.

NASCIMENTO, C.W.A., FONTES, R.L.F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, n.6. nov./dez. 2004.

NASCIMENTO, C.W.A. et al. Alteração químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, n.2, mar./abr. 2004.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J. Saturation of ecosystems with toxic metals in Sudbury basin, Ontario, Canada. **Nature**, v.33, p.134, 1988.

OKAZAKI, M.; TAKAMIDOH, K., YAMANE, I. Adsorption of heavy , metal cátions on hidratated oxides and oxides of iron and aluminium with different crystallinities. **Soil Science Plant Nutr.**, v.32, p.523-533, 1986.

OLIVEIRA, C. et al. Efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, n.1, jan./fev. 2005.

OLIVEIRA, F.C. **Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto**. 1995. 90p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, São Paulo, v. 58, n. 4, p. 807-812, out/dez 2001.

OLIVEIRA, R.C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário**. 2002. 85p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PAGE, A.L.; BINGHAM, F.T.; NELSON, C. Cadmium adsorption and growth of various plant species as influenced by solution cadmium concentration. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.1 , n.3, p.288-291, 1972.

PAIM, L.A. **Contaminação dos solos por metais pesados: silício e fósforo como agentes amenizadores.** 67p. 2002 Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PAIM, L.A. et al. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de mineração. **Química Nova**, São Paulo, V.29, n.1, p.28-33, jan./fev. 2006.

PAVAN, M.A.; CHAVES, J.C.D.; KAISER, A.A.P.G. Acúmulo de cobre no solo em cafeeiro tratados com fungicidas cúpricos. **Arquivo de Biologia Tecnologia**, Curitiba, v.37, p.409-415, 1994

PETRUZELLI, G. Recycling wastes in agricultures: heavy metal bioavailability. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.27, p.493-503, 1989.

PIERANGELI, M.A.P. et al. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, n.4, jul./ago. 2005

PIERANGELI, M.A.P. et al. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, n.2, p.269-277, abr./jun. 2001a.

PIERANGELI, M.A.P. et al. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, n.2, p.279-288, abr./jun. 2001b.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos de estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, n.1, p.19-24, jan./mar. 1995.

PONCHIO, C.O.; BALLIO, L.C. Fontes de enxofre e micronutrientes para a agricultura brasileira. In: BORKET. C.M.; LANTMANN, A.F. **Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira.** Londrina: EMBRAPA-CNPS/IAPAR/SBCS, 1988.

RAMENDRA, S.; MOLLER, M.R.F. Disponibilidade de micronutrientes em classes dominantes de solos do trópico úmido brasileiro. 1. zinco. Boletim de Pesquisa, EMBRAPA, v.55, 194. 43p. 1984.

RIBEIRO FILHO, M.R. et al. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, n.2, p.453-464, abr./jun. 1999.

SALAM, A.K.; HELMKE, P.A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. **Geoderma**, Amsterdam, v.83, n.3/4, p.281-291, May 1998

SHUKLA, V.C.; MUKHI, A.K. Ameliorative role of zinc on maize growth (*Zea mays* L.) under salt affects soil conditions. **Plant and Soil**, v.87, p.423-432, 1985.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química inorgânica**. 3.ed. Tradução de Maria Aparecida Gomes. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816p.

SILVA, A.J. **Metais pesados em plantas de milho (*Zea Mays* L.) cultivadas com diferentes fontes e doses de fósforo, formas de localização de fertilizantes e níveis de calagem**. 1994. 135p. Tese (Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

SILVA, J.G. **Complexos DTPA-metais pesados: uso de espectrofotometria no infravermelho**. 2004. 49p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SILVEIRA, M.L.A. et al. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Comm. Soil.Sci.Plant.ANI.**, v.33, p.3581-3592, 2002.

SIMÃO, J.B.P. **Mitigação da fitotoxidez de metais pesados no solo, através do uso de materiais orgânicos e inorgânicos**. 1999. 135p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SIMS, J.J. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. **Soil Science Society American Journal**, v.50, p.367-373, 1986.

SINGH, R.S.; SINGH, R.P.; RAI, R.K. Relationship between soil test methods and uptake of copper and zinc by grasses on polluted soils. Communication. **Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.1313-1320, 1994.

SLOAN, J.J. et al. Long term effects of biosolids applications on heavy metal bioavailability in agricultural soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.26, p.966-974, 1997.

SOARES, C.R.F.S et al. Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de eucalyptus maculata e Eucalyptus europila em solução nutritiva com concentração crescente de cobre. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, n. 2, fev. 2001.

SOLTANPOUR, P.N.; KHAN, A.; LINDSAY, W.L. Factors affecting DTPA extractable Zn, Fe, Mn and Cu from soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.7, n.9 , p.797-821, 1976.

SOUZA, M.L.P. et al. Levantamento preliminary dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Revista Técnica da SANEPAR**, Curitiba, v.5, p.68-75, 1996.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1989. p.235.

STAHL, R.S.; JAMES, B.R. Zinc sorption by iron oxid coated sand as function of pH. **Soil Science American Journal**, v.55, p.1287-1290, 1991a.

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

TAKKAR, P.N.; MANN, M.S. Evaluation of analytical methods for extremating available zinc inm major soil series of Ludhiana, punjal (India). **Agrochemica**, v.19, p.420-430, 1975.

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

THIND, S.S.; TAKKAR, P.N.; BANSAL, R.L. Chemical pools of zinc and the critical deficiency level for predicting response of corn to zinc application in alluvium derived alkaline soils. **Acta Agronômca Hungarica**, v.39, p.219-226, 1990.

TILLER, K.G. Heavy metals in soils an d their environmental significances. **Advances in Soil Science**, New York, v.9, p.113-142, 1989.

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

VAN RAIJ, B. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba, SP: Agronômica Ceres, 1991. 343p.

WALLACE, G.A.; WALLACE, A. Lead and other potentially toxic heavy metals in soil. **Communications of soil science in plant analysis**, New York, v.25, n.1/2, p.137-141, 1994.

WANG, P.X.; QU, E.F.; PORTH, S. A preliminary study on the chemical forms and availability of nickel in manured loessial soil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE ROLE OF SULPHUR, AMMONIUM AND MICRONUTRIENTS IN BALANCED PLANT NUTRITION, 1992, Campinas. **Proceedings...** Campinas, 1992. p.306-313.

WELCH, J.E.; LUND, L.J. Zinc movement in sewage-sludge treated soil as influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level. **Soil Science**, v.147, p.208-214, 1989.

WILLIAMS, D.E. et al. Trace element accumulation, movement and distribution in the soil profile from massive application of sewage sludge. **Soil Science**, v.129, p.119-132, 1980.

WOOLHOUSE, H.W. Toxicity and tolerance in the responses of plant to metals. In: LANGE, O.L. et al. (Eds). **Encyclopedia of plant Physiology**. New series, v.12C, p.245-300, 1983.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. IPCS. **Environmental health criteria 85-inorganic**. Geneva, 1995. 300p.

YUAN, G.; LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to simulated changes in soil properties. **Comm. Soil Science Plant Anal.**, v.28, p.571-587, 1997.

ZHU, B.; ALVA, A.K. Distribution of trace metals in some sand soils under citrus production. **Soil Science American Journal**, v.57, p.350-355, 1993

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A. **Manual do SANEST**: sistema de análise estatística para micro computadores. Pelotas: UFP, 1991. 102p.

## 7 ANEXOS

<b>ANEXO A</b>	<b>Página</b>
TABELA 1A Resumo da análise de variância dos teores de Cd extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo extrator DTPA, produção de MSPA(g) e produção de grãos(g) no LVd e no LVAh em função das doses de Cd aplicadas.....	62
TABELA 2A Resumo da análise de variância dos teores de Pb extraídos( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo extrator DTPA, produção de MSPA (g) e produção de grãos(g) no LVd e no LVAh em função das doses de Pb aplicadas.....	63
TABELA 3A Resumo da análise de variância dos teores de Cu extraídos( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo extrator DTPA, produção de MSPA (g) e produção de grãos(g) no LVd e no LVAh em função das doses de Cu aplicadas.....	64
TABELA 4A Resumo da análise de variância dos teores de Zn extraídos( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo extrator DTPA, produção de MSPA (g) e produção de grãos (g) no LVd e no LVAh em função das doses de Zn aplicadas.....	65

**TABELA 1A.** Resumo da análise de variância para teor de Cd extraído ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo extrator DTPA, produção de MSPA (g) e produção de grãos (g), no LVd e no LVAh, em função das doses de Cd aplicadas.

Causa de variação	GL	Quadrado médio		
		Teor	MSPA	Produção de grãos
Solo	1	25,0631 **	4,9384 **	165,8475 **
Doses	3	55,2697 **	96,5551 **	85,1532 **
Solo x Doses	3	7,3144 **	6,3658 **	8,4579 **
Resíduo	24	0,0497	0,133	0,4078
Média Geral		2,224	6,845	6,413
CV%		10,03%	5,33	9,96%

\*\* significativo, a 1%, pelo teste de F.

**TABELA 2A.** Resumo da análise de variância para teor de Pb extraído ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo extrator DTPA, produção de MSPA (g) e produção de grãos (g) no Lvd e no LVAh, em função das doses de Pb aplicadas.

Causa da variação	GL	Quadrado médio		
		Teor	MSPA	Produção de grãos
Solo	1	1172,0069**	34,7569**	288,9006**
Doses	3	161078,3126**	28,6512**	16,5244**
Solo x Doses	3	844,1686**	2,5182**	14,2434**
Resíduo	24	9,1845	0,1328	0,7074
Média Geral		145,526	10,1628	10,1603
CV%		2,08%	3,58	8,28%

\*\* significativo, a 1%, pelo teste F

**TABELA 3A.** Resumo da análise de variância para teor de Cu extraído ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo extrator DTPA, produção de MSPA (g) e produção de grãos (g), no LVd e no LVAh em função das doses de Cu aplicadas.

Causa da variação	GL	Quadrado médio		
		Teor	MSPA	Produção de grãos
Solo	1	0,3938**	17,5378**	305,8484**
Doses	3	5,9484**	11,2734**	19,5923**
Solo x Doses	3	0,2760**	7,7015**	12,2420**
Resíduo	24	0,0066	0,2601	0,2252
Média Geral		0,724	10,174	10,132
CV%		11,25%	5,01	4,68%

\*\* significativo, a 1% ,pelo teste F

**TABELA 4A.** Resumo da análise de variância para teor de Zn extraído ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo extrator DTPA, produção de MSPA (g) e produção de grãos (g), no LVd e no LVAh, em função das doses de Zn aplicadas.

Causa da variação	GL	Quadrado médio		
		Teor	MSPA	Produção de grãos
Solo	1	3,4980**	0,9247NS	23,7015**
Doses	3	153,2017**	35,9549**	66,3364**
Solo x Doses	3	0,3160**	4,1207**	8,3801**
Resíduo	24	0,01052	0,2424	0,9203
Média Geral		3,63	10,006	12,955
CV%		2,82%	4,92	7,40%

NS, \*\*: não significativo e significativo, a 1%, pelo teste F

<b>ANEXOB</b>	<b>Página</b>
TABELA 1B	Teores Cd extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo DTPA de amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Cd após a fertilização básica..... 69
TABELA 2B	Teores de Cd extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo DTPA de amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Cd após a fertilização básica..... 69
TABELA 3B	Teores de Pb extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo DTPA de amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Pb após a fertilização básica..... 70
TABELA 4B	Teores de Pb extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo DTPA de amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Pb após a fertilização básica..... 70
TABELA 5B	Teores de Cu extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo DTPA de amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Cu após a fertilização básica..... 71
TABELA 6B	Teores de Cu extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo DTPA de amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Cu após a fertilização básica..... 71
TABELA 7B	Teores de Zn extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo DTPA de amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Zn após a fertilização básica..... 72
TABELA 8B	Teores de Zn extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) pelo DTPA de amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Zn após a fertilização básica..... 72
TABELA 9B	Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Cd..... 72

TABELA 10B	Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Cd.....	73
TABELA 11B	Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Pb.....	73
TABELA 12B	Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Pb.....	73
TABELA 13B	Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras De solo contaminado (LVd) em função das doses de Cu.....	74
TABELA 14B	Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Cu.....	74
TABELA 15B	Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras. De solo contaminado (LVd) em função das doses de Zn.....	74
TABELA 16B	Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras. De solo contaminado (LVAh) em função das doses de Zn.....	75
TABELA 17B	Produção de grãos (g) das amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Cd.....	75
TABELA 18B	Produção de grãos (g) das amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Cd.....	75
TABELA 19B	Produção de grãos (g) das amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Pb.....	76

TABELA 20B	Produção de grãos (g) das amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Pb.....	76
TABELA 21B	Produção de grãos (g) das amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Cu.....	76
TABELA 22B	Produção de grãos (g) das amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Cu.....	77
TABELA 23B	Produção de grãos (g) das amostras de solo contaminado (LVd) em função das doses de Zn.....	77
TABELA 24B	Produção de grãos (g) das amostras de solo contaminado (LVAh) em função das doses de Zn.....	77

**TABELA 1B.** Teores de Cd extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), pelo DTPA, de amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Cd, após a fertilização básica.

Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
0	5	10	20
0,01	0,34	1,09	3,65
0,01	0,44	1,20	4,13
0,01	0,33	1,22	3,40
0,01	0,33	1,53	3,73

**TABELA 2B.** Teores de Cd extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), pelo DTPA, de amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Cd, após a fertilização básica.

Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
0	5	10	20
0,01	1,21	3,51	7,68
0,01	1,10	3,24	8,42
0,01	0,96	2,92	7,75
0,01	1,15	3,22	8,54

**TABELA 3B.** Teores de Pb extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), pelo DTPA, de amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Pb, após a fertilização básica.

	Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
	0	125	250	500
1,02	63,90	182,75	311,67	
0,94	63,91	181,46	315,00	
0,73	64,62	181,65	312,50	
0,62	63,33	180,00	307,50	

**TABELA 4B.** Teores de Pb extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), pelo DTPA, de amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Pb, após a fertilização básica.

	Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
	0	125	250	500
3,53	58,68	227,5	322,50	
2,50	56,45	231,00	322,50	
2,90	59,00	215,00	322,50	
2,33	59,12	217,25	322,50	

**TABELA 5B.** Teores de Cu extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), pelo DTPA, de amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Cu, após a fertilização básica.

Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
0	1,5	4,5	13,5
0,12	0,26	0,47	1,50
0,12	0,27	0,47	1,68
0,11	0,26	0,46	1,61
0,12	0,23	0,49	1,64

**TABELA 6B.** Teores de Cu extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), pelo DTPA, de amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Cu, após a fertilização básica.

Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
0	1,5	4,5	13,5
0,14	0,24	0,53	2,57
0,14	0,28	0,59	2,10
0,15	0,24	0,59	2,52
0,18	0,27	0,52	2,35

**TABELA 7B.** Teores de Zn extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), pelo DTPA, de amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Zn, após a fertilização básica.

Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
0	6	18	54
0,12	0,65	2,73	9,53
0,13	0,67	3,10	9,65
0,14	0,72	2,64	9,54
0,12	0,65	2,89	9,51

**TABELA 8B.** Teores de Zn extraídos ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), pelo DTPA, de amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Zn, após a fertilização básica.

Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
0	6	18	54
0,34	1,23	3,86	10,13
0,32	1,43	4,24	10,20
0,33	1,35	3,91	10,19
0,34	1,26	4,05	10,19

**TABELA 9B.** Produção de matéria seca da parte aérea (g) das amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Cd.

Doses ( $\text{mg dm}^{-3}$ )			
0	5	10	20
12,58	5,15	6,39	4,25
13,27	5,2	6,29	4,38
13,07	5,61	6,16	4,28
13,36	4,82	6,29	4,63

**TABELA 10B.** Produção de matéria seca da parte aérea (g), das amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Cd.

	Doses (mg dm <sup>-3</sup> )			
	0	5	10	20
10,66	6,84	4,06	3,99	
11,85	6,88	4,48	3,56	
10,27	6,64	4,48	3,55	
10,19	7,16	4,89	3,74	

**TABELA 11B.** Produção de matéria seca da parte aérea (g), das amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Pb.

	Doses (mg dm <sup>-3</sup> )			
	0	125	250	500
12,58	11,32	11,46	9,25	
13,27	11,24	11,23	9,04	
13,07	10,67	11,46	9,04	
13,6	11,71	11,71	8,83	

**TABELA 12B.** Produção de matéria seca da parte aérea (g), das amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Pb.

	Doses (mg dm <sup>-3</sup> )			
	0	125	250	500
10,66	10,78	8,93	6,00	
11,85	10,47	9,10	5,87	
10,27	11,15	8,96	6,13	
10,19	10,71	8,85	6,00	

**TABELA 13B.** Produção de matéria seca da parte aérea (g), das amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Cu.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )				
	0	1,5	4,5	13,5
	12,586	8,86	9,52	10,99
	13,27	9,80	10,21	11,05
	13,07	9,33	10,21	11,09
	13,36	9,33	10,9	11,05

**TABELA 14B.** Produção de matéria seca da parte aérea (g), das amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Cu.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )				
	0	1,5	4,5	13,5
	10,66	11,83	8,55	7,80
	11,85	10,03	9,16	7,91
	10,27	10,18	8,55	7,71
	10,19	10,46	8	7,80

**TABELA 15B.** Produção de matéria seca da parte aérea (g), das amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Zn.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )				
	0	6	18	54
	12,586	11,97	8,53	6,82
	13,27	11,59	9,20	6,5
	13,07	11,2	9,2	7,14
	13,36	11,59	9,94	6,82

**TABELA 16B.** Produção de matéria seca da parte aérea (g), das amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Zn.

	Doses (mg dm <sup>-3</sup> )			
	0	6	18	54
10,66	10,94	9,24	7,58	
11,85	11,45	9,47	8,57	
10,27	11,95	8,67	7,2	
10,19	11,45	9,58	8,27	

**TABELA 17B.** Produção de grãos (g), das amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Cd.

	Doses (mg dm <sup>-3</sup> )			
	0	5	10	20
8,1	4,14	1,19	0,56	
8,4	6,82	2,97	0,56	
8,4	5,48	2,08	0,56	
8,81	5,48	2,08	0,56	

**TABELA 18B.** Produção de grãos (g), das amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Cd.

	Doses (mg.dm <sup>-3</sup> )			
	0	5	10	20
11,71	9,4	9,69	3,96	
11,71	9,66	10,98	3,42	
12,14	9,02	9,65	4,02	
11,28	9,51	8,44	4,45	

**TABELA 19B.** Produção de grãos (g), das amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Pb.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )			
0	125	250	500
8,1	6,63	5,91	7,58
8,45	7,19	6,04	7,39
8,45	6,31	5,91	6,13
8,81	7,36	5,78	8,45

**TABELA 20B.** Produção de grãos (g), das amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Pb.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )			
0	125	250	500
11,71	12,36	13,22	17,00
11,71	12,00	11,94	17,66
12,14	11,65	12,71	15,01
11,28	12,00	9,90	18,35

**TABELA 21B.** Produção de grãos (g), das amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Cu.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )			
0	1,5	4,5	13,5
8,1	3,87	7,5	7,45
8,45	5,35	7,64	8,10
8,45	3,99	6,45	8,80
8,81	4,4	7,20	8,10

**TABELA 22B.** Produção de grãos (g), das amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Cu.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )				
0	1,5	4,5	13,5	
11,71	10,89	16,15	13,02	
11,71	12,33	16,15	14,03	
12,14	11,61	16,24	13,10	
11,28	11,61	16,24	13,38	

**TABELA 23B.** Produção de grãos (g), das amostras de solo contaminado (LVd), em função das doses de Zn.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )				
0	6	18	54	
8,1	14,60	11,84	16,97	
8,10	12,50	11,66	14,59	
8,81	12,76	10,84	15,58	
8,81	10,15	13,03	15,18	

**TABELA 24B.** Produção de grãos (g), das amostras de solo contaminado (LVAh), em função das doses de Zn.

Doses (mg dm <sup>-3</sup> )				
0	6	18	54	
11,71	11,21	14,54	17,82	
11,71	11,21	15,21	18,18	
12,14	12,25	14,16	18,18	
11,28	10,17	12,74	18,55	