



**HENRIQUE GUALBERTO VILELA PENHA**

**TEORES E COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO  
DE ELEMENTOS-TRAÇO EM LATOSSOLO  
ADUBADO COM DEJETOS LÍQUIDOS DE  
SUÍNOS**

**LAVRAS – MG**

**2011**

**HENRIQUE GUALBERTO VILELA PENHA**

**TEORES E COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS-  
TRAÇO EM LATOSSOLO ADUBADO COM DEJETOS LÍQUIDOS DE  
SUÍNOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

PhD. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

**LAVRAS – MG  
2011**

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

Penha, Henrique Gualberto Vilela.

Teores e coeficientes de distribuição de elementos-traço em  
Latossolo adubado com dejetos líquidos de suínos / Henrique  
Gualberto Vilela Penha. – Lavras : UFLA, 2011.

100 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Biofertilizante. 2. Contaminação do solo. 3. Metal pesado. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.417

**HENRIQUE GUALBERTO VILELA PENHA**

**TEORES E COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS-  
TRAÇO EM LATOSSOLO ADUBADO COM DEJETOS LÍQUIDOS DE  
SUÍNOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de setembro de 2011.

Dr. June Faria Scherrer Menezes FESURV

Dr. Carlos Alberto Silva UFLA

PhD. Luiz Roberto Guimarães Guilherme  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2011**

*Aos meus pais, **João e Rogéria**, por  
serem meu exemplo de vida e por todo  
amor e carinho dedicados.  
À minha irmã, **Lívia**, pelo apoio!*

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida, oportunidades e realizações.

A toda minha família, pelo incentivo, amor e dedicação.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), em especial ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela orientação, ensinamentos, amizade e pela oportunidade concedida.

Aos membros da banca examinadora, Dra. June Faria Scherrer Menezes, Dr. Carlos Alberto Silva e Dra. Veridiana Cardoso Gonçalves (suplente), por aceitarem participar da banca e pelas sugestões para o enriquecimento deste trabalho.

A todos os professores do DCS/UFLA, pelos ensinamentos.

Aos funcionários do DCS, pela amizade e contribuição com o trabalho.

Ao Guilherme Lopes, Willian e Lucas por colaborarem para o desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

À Camila, pelo companheirismo, apoio, paciência, carinho e por ser meu “braço direito” no desenvolvimento do trabalho.

A todos os colegas da pós-graduação, pela agradável convivência.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

**Muito obrigado!**

## RESUMO

O crescimento acelerado da suinocultura no Brasil tem gerado acúmulo de dejetos nas propriedades, preocupando os órgãos ambientais, pois deposições indiscriminadas desses dejetos podem resultar em excessos de alguns elementos-traço no solo e sua possível transferência para plantas e águas subterrâneas. O uso dos dejetos líquidos de suínos (DLS) como biofertilizante tem sido estudado como uma estratégia para auxiliar no destino adequado desse subproduto. Entretanto, nota-se que existe ainda uma necessidade de pesquisas com o intuito de avaliar possíveis riscos ambientais acarretados por essa prática. Assim, torna-se relevante o conhecimento não somente dos teores, mas também dos coeficientes de distribuição (Kd) de elementos-traço (ETs), que é uma variável importante para subsidiar análises de risco à saúde e ecológicas. O objetivo deste estudo foi determinar os teores semitotais e os valores de Kd para As, Cd, Cu, Pb e Zn em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades, em área localizada no município de Rio Verde (GO), a qual possui histórico conhecido do uso de diferentes doses de DLS, há vários anos. Os solos foram caracterizados fisicamente e quimicamente, sendo os teores semitotais dos ETs determinados segundo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1998) e a sua concentração na solução do solo, determinada em extratos de pastas de saturação, conforme metodologia preconizada pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997). Em seguida, calculou-se o Kd pela relação entre os teores dos ETs na fase sólida e os da solução do solo. A aplicação até a dosagem de  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  não causou poluição do solo pelos elementos estudados a ponto de se proibir ou suspender as aplicações. Os maiores teores semitotais foram encontrados para o Zn, variando de 26,80 a 54,72  $\text{mg kg}^{-1}$ . Não foram observados aumentos, após a utilização do DLS, nos teores semitotais de Cu, Zn, Cd e Pb, a ponto de se atingirem os valores de prevenção estipulados pelo CONAMA. Entretanto, os teores de As em alguns tratamentos atingiram tal valor de prevenção. O Kd para Cd se correlacionou melhor com carbono total. Os teores de H+Al, carbono total e a CTC efetiva apresentaram correlações com o Kd para Zn. O Kd para Zn, na camada de 0-10 cm, foi estatisticamente maior ( $527 \text{ L kg}^{-1}$ ) que nas demais profundidades. Na mesma camada de solo, houve uma tendência das maiores doses de DLS causarem maiores valores de Kd para Cd. O Kd do Pb na superfície foi menor para as maiores doses aplicadas ( $75$  e  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), quando comparado à menor dose e ao tratamento controle. Em superfície (0-10 cm), o Kd para Pb foi 113 vezes maior que o do Cd. A mobilidade dos ETs estudados, avaliada pela ordem crescente de seus Kds, decresceu na ordem  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ .

**Palavras-Chave:** Biofertilizante. Contaminação do solo. Metal pesado.

## ABSTRACT

The accelerated growth of swine production in Brazil has led to an accumulation of waste on farms, raising concerns by environmental agencies, since indiscriminate waste deposition might result in excess of some trace elements in soils and its possible transfer to plants and the groundwater. The use of pig slurry (PS) as a biofertilizer has been studied as a strategy to assist in the proper destination of this byproduct. Yet, there is still a need for research aiming to assess the potential environmental risks posed by such practice. Under such circumstances, not only the total content but also an adequate knowledge of the distribution coefficient (Kd) of trace elements (TE) of concern is important to support human health as well as ecological risk assessments. The objective of this study was to evaluate the semitotal contents as well as to determine Kd values for As, Cd, Cu, Pb and Zn in soil samples collected at different depths in an area located in Rio Verde (GO), which has historical records of use of different doses of pig slurry during several years. The soils were characterized physically and chemically, and the semitotal levels of TEs determined by the 3051A method of the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1998). Soil solution concentrations of TE of concern were determined in saturation extracts, according to the methodology recommended by Embrapa (1997). Distribution coefficients (Kd) were then calculated as the ratio of TE concentrations in the solid phase to that in the soil solution. Increasing slurry application up to the dose of 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> did not cause pollution. The use of PS increased semitotal levels of Cu, Zn, Cd, and Pb, but all values remained smaller than regulatory levels set by the Brazilian Legislation as prevention values. However, for As the levels in some of the treatments reached such a prevention value. The Kd for Cd correlated better with total carbon. The contents of H + Al and total carbon, as well as the effective CEC correlated positively with Kd for Zn. The Kd for Zn in the 0-10-cm layer was significantly higher (527 L kg<sup>-1</sup>) than for bottom layers. In the same layer of soil, there was a tendency of higher doses of DLS to cause higher Kd values for Cd. The Kd for Pb on the surface was lower for higher doses (75 and 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) when compared to the lowest dose and the control treatment. The Kd for Pb at the surface (0-10 cm) was 113 times greater than that of Cd. The mobility of the studied ETs, evaluated in ascending order of their Kds, decreased as Cd > Zn > Cu > Pb.

**Keywords:** Biofertilizer. Soil Contamination. Heavy Metal.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	12
<b>2.1</b>	<b>Elementos-traço em solos</b> .....	12
<b>2.2</b>	<b>Elementos-traço e a solução do solo</b> .....	20
<b>2.3</b>	<b>Elementos-traço em estudo</b> .....	23
<b>2.3.1</b>	<b>Chumbo</b> .....	23
<b>2.3.2</b>	<b>Arsênio</b> .....	27
<b>2.3.3</b>	<b>Cádmio</b> .....	28
<b>2.3.4</b>	<b>Zinco</b> .....	31
<b>2.3.5</b>	<b>Cobre</b> .....	33
<b>2.4</b>	<b>Dejetos Líquidos de suínos como biofertilizante</b> .....	36
<b>2.5</b>	<b>Legislação vigente para uso de resíduos orgânicos em solos</b> ...	39
<b>2.6</b>	<b>Coefficiente de distribuição (Kd)</b> .....	44
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	48
<b>3.1</b>	<b>Análise química de rotina</b> .....	50
<b>3.2</b>	<b>Determinação do carbono total (CT)</b> .....	50
<b>3.3</b>	<b>Determinação semitotal dos ETs em estudo</b> .....	51
<b>3.4</b>	<b>Determinação dos ETs em estudo na solução do solo</b> .....	52
<b>3.5</b>	<b>Determinação dos ETs em estudo no DLS</b> .....	52
<b>3.6</b>	<b>Cálculo dos valores de Kd</b> .....	53
<b>4</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÃO</b> .....	53
<b>4.1</b>	<b>Análise química do solo</b> .....	53
<b>4.2</b>	<b>Teores dos ETs em estudo no DLS</b> .....	62
<b>4.3</b>	<b>Teores semitotais dos ETs</b> .....	63
<b>4.4</b>	<b>Coefficiente de distribuição</b> .....	69
<b>4.4.1</b>	<b>Valores de Kd em função das profundidades e adubações avaliadas</b> .....	71
<b>4.4.2</b>	<b>Correlação entre Kd e atributos do solo</b> .....	78
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	81
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	82
	<b>APÊNDICE</b> .....	99

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a preocupação com o bem estar e com a qualidade de vida da população, bem como com o meio ambiente, tem sido constante. Assim, a poluição dos solos e corpos d'água, por oferecerem riscos à saúde do homem e ao ambiente, tem sido bastante estudada. As principais fontes dessa poluição são a queima de combustíveis fósseis, atividades de mineração e fundição de minérios metálicos, resíduos urbanos, fertilizantes, pesticidas e esgotos (WEI; ZHOU, 2008).

Neste contexto, surge também a preocupação com os resíduos e rejeitos orgânicos que vêm sendo reutilizados na agricultura se tornando, portanto, um subproduto agrícola. Esses subprodutos devem ser manejados com cuidado, pois apesar de serem economicamente vantajosas, aplicações sucessivas e indiscriminadas desses materiais podem desencadear impactos ambientais, comprometendo os ecossistemas e, conseqüentemente, a saúde humana.

Dessa forma, ao se utilizar os dejetos líquidos de suínos como biofertilizante deve-se atentar para a dosagem adequada às necessidades agronômicas, pois essas práticas de fertilização com adubos orgânicos devem ser feitas com critério, visto que, ao se adubar, pode-se estar aplicando involuntariamente alguns elementos com potencial de contaminação. Vale ressaltar que em algumas condições existem riscos de contaminação para todo o ecossistema, podendo, assim, chegar ao homem que se encontra presente na área. Estimativas mostram que 52 milhões de hectares são afetados por algum nível de contaminação no solo, representando mais de 16% da área total de terra (MEMON; SCHRODER, 2009).

Considerando esses elementos contaminantes, surge então, a preocupação com os elementos-traço (ETs), que são alguns metais catiônicos e

oxiânions normalmente encontrados em baixas concentrações (menor que  $0,1 \text{ g kg}^{-1}$ ) no ambiente (SPARKS, 1995).

Esses elementos estão presentes naturalmente em solos, por meio do intemperismo de rochas que os contêm, ou antropicamente, sendo essa última, a forma de deposição mais preocupante. As cinzas provenientes da queima de carvão mineral e o descarte de produtos comerciais são as principais fontes globais de contaminação de solos por esses elementos (GUILHERME et al., 2005).

Além disso, aplicações de diversos insumos agrícolas também podem adicionar, ao decorrer de anos ou até décadas (MCBRIDE; SPIERS, 2001), alguns ETs ao solo como produtos secundários indesejados ou como contaminantes. Entretanto, há alguns metais, por exemplo, zinco, ferro e cobre, que são incluídos intencionalmente em formulações de fertilizantes por serem nutrientes de plantas, além de serem utilizados em formulações de ração, o que pode resultar em elevadas concentrações desses elementos em esterco animal que são frequentemente utilizados como adubo orgânico.

Dessa maneira, nota-se a grande relevância desses elementos e também a importância dos estudos e do monitoramento dos mesmos, pois, em certas concentrações podem comprometer a sanidade dos ecossistemas em geral.

As instruções normativas que dispõem sobre a presença de elementos-traço nos solos, normalmente baseiam-se em teores totais desses, o que, segundo Soares (2004), é um meio impreciso de quantificar o potencial de risco ao ambiente e à saúde humana. Dessa forma, surge então a necessidade de validar métodos mais precisos e que considerem a fração móvel, ou biodisponível do metal.

Neste contexto, destaca-se a determinação do coeficiente de distribuição (Kd) dos elementos-traço, pois esse método permite a quantificação dos metais

que se encontram biodisponíveis, bem como a sua previsão de mobilidade, permitindo-se visualizar se será absorvido pela planta, podendo assim, entrar para cadeia trófica e chegar aos humanos, ou ainda, se será lixiviado para o lençol freático, causando dessa maneira problemas de contaminação desse.

Assim, o objetivo deste estudo foi determinar os teores e os valores de  $K_d$  para As, Cd, Cu, Pb e Zn em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades, em área localizada no município de Rio Verde (GO), a qual possui histórico conhecido de uso de diferentes doses de DLS há vários anos. Com isso, espera-se conhecer não somente os teores no solo e em solução dos ETs de interesse, mas também inferir sobre sua maior ou menor mobilidade no ambiente.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

Nesse tópico, encontram-se informações a respeito dos elementos-traço (ETs) e a presença destes em solos, soluções do solo, plantas e humanos. Encontram-se, ainda, informações a respeito de todos os ETs em estudo, além de alguns aspectos relevantes sobre o uso dos dejetos líquidos de suínos como biofertilizante e normativas existentes.

### **2.1 Elementos-traço em solos**

Com as inovações tecnológicas e o desenvolvimento da agricultura e das atividades industriais, a produção por área tem aumentado muito, o que resulta em um maior volume de resíduos produzidos. O descarte ou a reutilização desses resíduos são fatores preocupantes no âmbito ambiental, visto que, muitos desses materiais têm em sua constituição muitos elementos químicos com potencial de contaminação.

Nesse contexto, surge então, a preocupação com a poluição dos solos e corpos d'água, que tem como uma das principais causas o descarte ou a reutilização de produtos e resíduos de forma incorreta. Dentre os elementos químicos encontrados nesses resíduos (que muitas vezes são reutilizados, tornando-se assim, um subproduto), estão presentes os elementos-traço, que são importantes do ponto de vista ambiental e de saúde pública (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

O termo elementos-traço tem sido utilizado para definir elementos que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, ou em concentrações não detectadas, por isso o termo “traço”. Porém, diversos autores têm adotado o termo “metal pesado” para elementos como As, Cd, Pb, Cu, Zn,

dentre outros. No presente trabalho, os metais pesados serão denominados elementos-traço.

Os elementos-traço (ETs) estão presentes em solos, sedimentos e em sistemas aquáticos (GUILHERME et al., 2005). Como já foi mencionado, podem estar presentes no meio devido à perturbações antrópicas, ou mesmo sem elas. Quando disponibilizados naturalmente, os teores de ETs nos solos são geralmente baixos, porém, no âmbito mundial são bastante variáveis. Uma provável causa dessas variações, é que os solos se originam de rochas diferentes, e os teores de ETs variam de uma rocha para outra (Tabela 1). Nota-se ainda, pela mesma tabela, as grandes diferenças nos teores para solos de cerrado devido à variação na rocha de origem.

No entanto, vale lembrar que tanto a presença dos ETs que são considerados essenciais quanto os que não o são, na atmosfera, solo e água, em altas quantidades, pode causar sérios problemas aos organismos em geral (BENAVIDES; GALLEGOS; TOMARO, 2005).

Neste contexto, diversas pesquisas têm sido publicadas englobando estudos relacionados à poluição dos solos por ETs. Kabata-Pendias e Pendias (2001), por exemplo, relatam que as concentrações de Cd, Pb e Cu no ambiente podem ser aumentadas devido às atividades industriais, deposições de resíduos contaminados e por meio de insumos agrícolas. Teores de Cd em solos cultivados, podem se tornar elevados devido à práticas agrícolas, como aplicações de fertilizantes, lodo de esgoto, irrigação e também aplicações de pesticidas (CHANG; PAGE; KRAGE, 2004; MEEUS; EDULJEE; HUTTON, 2002).

Pesquisadores descrevem ainda, que fontes de As para o ambiente podem provir do uso contínuo de seus compostos como agroquímicos, preservativos da madeira, da sua emissão durante a mineração e fundição de

ouro, chumbo, cobre e níquel, da produção de ferro e aço e da combustão de carvão, do qual é um contaminante (SAKUMA; CAPITANI; TIGLEA, 2003).

Desse modo, as deposições de elementos-traço em solos devem ser controladas pelo fato de esses elementos serem, quando em elevadas concentrações, altamente tóxicos para humanos e animais. Esse controle deve ser ainda mais intenso nos locais onde os níveis de ETs são altos e em situações em que eles possam estar presentes em formas altamente móveis no solo, podendo vir a ser biodisponíveis, pois assim o risco gerado pela presença desses elementos se eleva (GUILHERME et al., 2005).

Tabela 1 Conteúdo médio natural de elementos-traço nos principais tipos de rochas, em solo do cerrado e na solução do solo

Elemento	Crosta terrestre	Rocha Ígnea			Rocha Sedimentar			Solo do Cerrado			Solução do Solo
		Ultramáfica	Máfica	Granítica	Calcária	Arenito	Pelítica	Sedimentar	Basalto	Gnaisse	
----- mg kg <sup>-1</sup> -----											
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	-	-	-	mmol L <sup>-1</sup> 0,01
Cd	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	-	-	-	0,04
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	3 ± 1	8 ± 9	13 ± 8	0,08
Cr	100	2980	200	4	11	35	90	118 ± 76	85 ± 41	109 ± 42	0,01
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	10 ± 8	159 ± 54	34 ± 15	1
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	-	-	-	0,0005
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68	8 ± 5	38 ± 11	22 ± 13	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	9 ± 6	14 ± 3	134 ± 320	0,005
Se	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	-	-	-	0,06
Zn	75	58	100	52	20	30	120	9 ± 8	12 ± 8	13 ± 9	0,08

Adaptado de Alloway (1990), Marques et al. (2004) e Wolt (1994)

Contudo, controlar a deposição de ETs em solos é uma tarefa difícil, pois esses elementos compõem diversos produtos e subprodutos que são utilizados na agricultura. Na Tabela 2, estão dispostas algumas formas de adição de ETs ao solo.

Tabela 2 Adições globais de elementos-traço ao solo

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

Fonte: Adaptado de Nriagu e Pacyna (1988) por Guilherme et al. (2005)

Além da deposição de elementos-traço em solos, torna-se interessante entender a dinâmica desses elementos no solo. Uma série de testes e pesquisas vem sendo realizada com o intuito de avaliar a retenção dos ETs aos colóides do solo. Pierangeli et al. (2007) relataram que o efeito poluente de elementos-traço no ambiente depende, principalmente, da capacidade dos colóides do solo em sorvê-los e mantê-los retidos com alta energia. Diversos estudos demonstram que pH, concentração do metal, CTC e os constituintes orgânicos e inorgânicos do solo afetam a retenção dos ETs pelo solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A dinâmica dos ETs é influenciada não apenas pela fase sólida do solo, mas também pela líquida e gasosa. Portanto, a concentração dos ETs na solução do solo é dependente da sua interação com as diversas fases do solo (Figura 1).



Fonte: Adaptado de Lindsay (1979)

Figura 1 Equilíbrio dinâmico em solos

Pela Figura 1, nota-se a influência de diversos fatores no equilíbrio dinâmico dos elementos em solos. Esses fatores serão brevemente discutidos a seguir:

Absorção pelas plantas: Ocorre absorção de íons da solução do solo pelas raízes das plantas, retirando assim, determinados elementos desse compartimento. No entanto, o inverso pode ocorrer, visto que a planta pode exsudar algum composto retirando o elemento da raiz e depositando-o na solução.

Adsorção e dessorção: Adsorção de cátions ou ânions por colóides do solo. Uma vez adsorvidos, esses podem sofrer dessorção da superfície dos colóides ou participarem de reações de troca.

Fase sólida e minerais: Envolve a precipitação de minerais em fase sólida e a dissolução de minerais, que nada mais é que a disponibilização de alguns elementos para a solução do solo, “solubilização”.

Transporte de solutos, evaporação e escoamento superficial: Consiste no movimento de determinado elemento para a solução do solo, disponibilizando-o. Ocorre, por exemplo, após se fazer adubação. Pode acontecer também o contrário, ou seja, movimento do elemento para fora da solução do solo, levado para o lençol freático ou perdido por erosão e escoamento superficial.

Matéria orgânica e microrganismos: Ocorre a mineralização ou imobilização de íons pelos microrganismos. Na mineralização, acontece a decomposição da matéria orgânica e conseqüentemente a disponibilização de íons para solução do solo. Já na imobilização, ocorre a retirada de íons da solução por microrganismos.

Fase gasosa do solo: Pode haver dissolução de gases na solução do solo ou então, a volatilização de elementos na fase gasosa. Ainda observa-se a passagem do elemento da solução do solo para a fase gasosa por difusão.

Diante do equilíbrio dinâmico dos elementos, é possível perceber que os solos possuem características únicas quando comparados aos demais componentes da biosfera (ar, água e biota), pois além de atuarem como um dreno para contaminantes, funcionam também como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Contudo, dentre as fases do solo mencionadas, a fase sólida é tida como a mais importante em termos de disponibilidade dos ETs em solos. A sorção de íons da solução do solo é um processo que influi fortemente na sua disponibilidade para as plantas. Diz-se sorção quando ocorre remoção do íon da solução por meio de processos desconhecidos. Entretanto, o que normalmente ocorre são os mecanismos de adsorção, processo no qual os íons são removidos e retidos a uma superfície sólida.

Existem dois tipos de adsorção, a não específica que é um processo no qual a carga dos íons balanceiam as cargas das partículas do solo através da atração eletrostática e a adsorção específica que envolve a formação de ligação química entre os íons na solução e aqueles presentes na superfície do solo (SPOSITO, 1984). No caso da adsorção específica, a liberação ou dessorção tende a ser mais lenta e incompleta do que para a não específica.

Diversos são os trabalhos que ressaltam a importância e os fatores que envolvem a adsorção dos ETs em solos. Sua importância se deve principalmente ao fato de as reações de adsorção e dessorção nos colóides orgânicos e inorgânicos dos solos controlarem as concentrações dos elementos-traço na solução do solo, além de sua biodisponibilidade e mobilidade (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). De acordo com McLaren (2003), o cobre, por exemplo, pode ser retido por adsorção não específica e interações específicas,

além de ser indisponibilizado também, devido à reações de precipitação com hidróxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfetos.

Portanto, deve-se enfatizar que a adsorção de elementos químicos é fortemente dependente da natureza dos constituintes minerais e orgânicos, a qual é o fator determinante final do acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo (SOARES, 2004).

## **2.2 Elementos-traço e a solução do solo**

O solo pode ser entendido como um sistema trifásico, composto basicamente pelas fases sólida, líquida e gasosa. A fase gasosa ocupa o espaço poroso do solo, sendo constituída principalmente por gás carbônico e oxigênio. A fase sólida é uma mistura heterogênea de compostos orgânicos e minerais, os quais estão em equilíbrio com os íons componentes da solução do solo. É a fase sólida do solo que irá determinar o ambiente químico às raízes das plantas, afetando a composição dos íons na solução do solo através do princípio de produto de solubilidade e reações de troca (ADAMS, 1974).

A fase líquida ou solução do solo é a água que ocupa os espaços vazios presentes no solo e que tem, prontamente disponíveis, elementos essenciais (nutrientes) para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Pérez e Campos (2003) escolheram como a melhor definição para solução do solo aquela feita por Sposito (1989), que a considerou como sendo “a fase líquida e aquosa cuja composição é influenciada pelos fluxos de matéria e energia que ocorrem dentro dela e na sua vizinhança, além da ação do campo gravitacional da Terra”. Segundo Brady (1983), essa solução é mutável, variando tanto no volume existente, quanto na proporção e quantidade de seus componentes solúveis, dependendo do tipo de solo e das condições de drenagem e umidade.

A importância de se estudar a solução do solo está relacionada ao fato de as plantas somente absorverem os íons que estão presentes em solução. Ainda, a solução pode fornecer indicadores de fertilidade e de acidez local (BRANDÃO; LIMA, 2002), além de ser o meio onde as principais reações químicas do solo ocorrem (GOETZ et al., 1986; TAN, 1993).

Existem, no entanto, várias reações que controlam a disponibilidade dos íons para as raízes das plantas e conseqüentemente a sua absorção, dentre as quais se destacam as de equilíbrio entre ácido e base, complexação iônica, precipitação e dissolução de sólidos, oxidação, redução e trocas iônicas (MIRANDA et al., 2006). Ressalta-se, porém, que além dessas reações, a taxa de absorção biológica também controla a concentração do íon na solução do solo (CHAVES; PAVAN; MIYAZAWA, 1991).

De acordo com Lindsay (2001), a quantidade do elemento na solução e a capacidade da fase sólida do solo repor esse elemento quando extraído, servem como parâmetros para inferir a respeito da capacidade suporte do solo para uma dada cultura. A capacidade de reposição de determinado elemento na solução do solo pela fase sólida, como já mencionada, é determinada principalmente pelos fenômenos de adsorção e dessorção. Uma boa discussão sobre esse assunto pode ser obtida em Agbenin e Olojo (2004), Jing, He e Yang (2008) e Liao e Selim (2009).

Neste contexto, fica evidente a importância da solução do solo no transporte de água e nutrientes, porém, vale lembrar que nessa também podem estar disponíveis para as plantas alguns elementos que são considerados tóxicos (As, Cd e Pb, por exemplo) ou mesmo nutrientes de planta em altas concentrações, que atingem assim níveis tóxicos para as plantas.

Dessa forma, com a atual e crescente preocupação com o meio ambiente, diversos estudos têm sido dirigidos com o intuito de avaliar a presença

de ETs na solução do solo e sua possível transferência para corpos d'água, a exemplo de rios, riachos, córregos dentre outros. Kabata-Pendias e Pendias (1992) relatam que a solução do solo pode atuar como meio de transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos do solo para grandes mananciais de água potável. Dados sobre as concentrações de elementos-traço na solução do solo podem ser úteis para a previsão da sua disponibilidade, dos efeitos tóxicos nas culturas e nas atividades biológicas nos solos (KABATA-PENDIAS, 2004). Para exemplificar, estão dispostas na Tabela 1, as concentrações de alguns ETs na solução do solo.

Vários fatores influem na retirada desses elementos, da solução do solo, pelas plantas. Existem, por exemplo, evidências de que a complexação com cloreto, sulfato e ligantes orgânicos de baixo peso molecular presentes na solução do solo influencia na absorção de metais e sua toxicidade (SMOLDERS et al., 1998).

Enquanto tenta-se esclarecer se as plantas predominantemente absorvem os metais da solução do solo como íons metálicos livres ou como espécies complexadas, observa-se que a fração de íons metálicos livres ainda é extremamente importante na determinação da absorção do metal pela planta (VULKAN et al., 2000).

Portanto, vale ressaltar que as concentrações dos ETs na solução do solo são controladas e influenciadas por uma série de mecanismos, haja vista aqueles apresentados na Figura 1. Entretanto, a fase sólida é que tem participação mais ativa, influenciando fortemente a composição final da solução do solo (LINDSAY, 2001).

Além dos parâmetros que envolvem a disponibilidade do elemento em solução, é importante também avaliar a atividade iônica da solução do solo para

constatar a efetiva participação do íon na nutrição das plantas ou até mesmo numa possível fito contaminação no caso de um solo poluído.

Neste contexto, ressaltam-se os estudos relacionados à força iônica que além de influenciar alguns atributos do solo, como pH, densidade de cargas, potencial eletrostático e espessura da dupla camada difusa (SPOSITO, 1984) interfere ainda na atividade dos íons na solução do solo. Pierangeli et al. (2003) ao avaliarem o efeito da força iônica da solução do solo na adsorção de cádmio em 17 Latossolos de diferentes regiões do Brasil, concluíram que o aumento da força iônica decresce a adsorção de cádmio.

### **2.3 Elementos-traço em estudo**

Encontram-se em seguida informações a respeito dos ETs em estudo, as quais justificam a importância de se avaliar a presença desses elementos no ambiente.

#### **2.3.1 Chumbo**

O chumbo (Pb) é um elemento metálico, cuja densidade é de 11,35 g cm<sup>-3</sup> e que possui número atômico e peso atômico 82 e 207,19, respectivamente. Esse elemento encontra-se no grupo 14 da classificação periódica dos elementos químicos. É um elemento amplamente distribuído no meio ambiente (NRIAGU, 1998), porém sua biodisponibilidade é fortemente dependente da sua forma química.

De acordo com Bosso, Enzweiler e Angélica (2008), a estabilidade dos minerais e sólidos que contêm Pb é afetada pela solubilidade da fase individual, mas também por outras condições, como pH, presença de outras espécies e

tempo. Para exemplificar esse fato, o autor menciona que o principal minério de chumbo, galena (PbS), é muito insolúvel, mas sob condições atmosféricas, se transforma com o tempo em anglesita (PbSO<sub>4</sub>), que se mostra várias ordens de grandeza mais solúvel que o PbS.

Atualmente, discute-se muito na poluição do ambiente por meio desse elemento. As emissões atmosféricas de Pb despertam atenção, pois Nriagu e Pacyna (1988) estimaram que anualmente um total de 330.000 toneladas de chumbo são diretamente despejadas na atmosfera. Da mesma forma, merece atenção a contaminação de solos por esse elemento, pois o chumbo pode ser disposto naturalmente e antropicamente. O teor de chumbo nos solos varia muito, sendo bem mais elevado em regiões próximas às vias de tráfego intenso e de indústrias que em áreas isoladas (LARINI, 1993).

Nos EUA, foram constatadas diversas fontes de contaminação do solo por Pb, resultante da extração desse elemento, da fundição e uso industrial, bem como fontes urbanas, tais como solo residual e contaminação por pó ligado ao histórico de uso de chumbo em tintas, gasolina e solda (KILGOUR et al., 2008).

No entanto, o que torna esse elemento realmente preocupante é o fato de esse ser altamente tóxico para os seres humanos e outras formas de vida (FINSTER; KIMBERLY; HELEN, 2004), estando por isso, na segunda posição da lista de prioridade de substâncias tóxicas de 2007 (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2007). Na maioria dos locais contaminados com chumbo, a ingestão de solo contaminado é o maior risco, principalmente para as crianças (SALATAS et al., 2004), que quando expostas a esse elemento, têm alto risco de desenvolverem problemas neurotóxicos (FINSTER; KIMBERLY; HELEN, 2004).

Contudo, Hettiarachchi e Pierzynski (2002) ressaltam que o chumbo pode entrar no corpo humano por várias vias, e que essa entrada se dá

principalmente por meio de inalação e ingestão de poeira de solo. Inúmeras são as fontes potenciais de exposição humana ao Pb, variando de fontes industriais reconhecidas, até exposições inadvertidas, por meio do consumo alimentar e de bebidas alcoólicas, uso de cosméticos, brinquedos, medicamentos herbáceos, e de terapêuticas tradicionais chinesas e indianas (CAPITANI; PAOLIELLO; ALMEIDA, 2009).

Assim, a atenção deve ser redobrada, pois além da contaminação direta de humanos, existe também o risco de contaminação de forma indireta, como, por exemplo, por meio de alimentos contaminados. Um risco potencial de toxicidade foi identificado para ovinos em pastagens de várzea, no País de Gales, através da ingestão de altas concentrações de Pb, tanto nas plantas da pastagem, como também em partículas de solos contaminados (SMITH et al., 2009). Mais de 90% da ingestão diária desse elemento por esses animais pode ser feita na forma de ingestão de solo contaminado, nos meses de inverno, quando o consumo direto do solo é mais prevalente (SMITH; DAGLEISH; ABRAHAMS, 2010). Vale ressaltar que dessa maneira, o elemento pode entrar para a cadeia alimentar humana e desencadear possíveis doenças.

Devido a isso, diversos estudos relacionados ao Pb em solos têm sido publicados. O Pb apresenta comportamento típico em solos contaminados, sendo caracterizado por alta retenção, baixa mobilidade e biodisponibilidade (ALLOWAY, 1995). Esse comportamento foi também constatado por Costa et al. (2007), que ao avaliar o fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos, encontraram predominância de Pb nas frações orgânica e residual em todos os solos, concentrando-se principalmente na fração residual. Foram encontradas ainda, pequenas porcentagens do elemento nas frações solúvel em água e trocável em todos os tratamentos, indicando pequena contribuição da adsorção não específica para este elemento.

O entendimento desse comportamento do elemento em solos torna-se imprescindível para o desenvolvimento de estudos visando à redução de sua biodisponibilidade em solos. Dentro dessa premissa, estudos têm apontado a imobilização de Pb por reações com fosfato como um método promissor e bem aceito para remediação de solos contaminados (BOSSO; ENZWEILER; ANGÉLICA, 2008; MIRETZKY; FERNANDEZ-CIRELLI, 2008).

A formação de fosfatos de Pb é altamente interessante para imobilização desse elemento em solos contaminados, pois tem baixa solubilidade, sendo que são várias ordens de grandeza menos solúveis que os carbonatos e sulfatos análogos (NRIAGU, 1984). Esse mesmo autor relata ainda, que os fosfatos de metais são estáveis com relação ao pH, Eh e diagênese mineral.

A utilização do P na redução da mobilidade de metais em áreas já contaminadas é amplamente relatada na literatura, tendo o P a capacidade de amenizar os efeitos tóxicos de Cu, Pb e Cd, dentre outros elementos, tanto por aumentar a adsorção, quanto por possibilitar a formação de compostos insolúveis (PIERANGELI et. al., 2004). Dessa forma, a estabilidade dos produtos, o baixo custo dos materiais de fosfato e a possibilidade de aplicá-los *in situ* para remediação em longo prazo têm sido apontados como os principais benefícios dessa abordagem (BOSSO; ENZWEILER; ANGÉLICA, 2008).

No entanto, por outro lado deve-se ter atenção em relação aos ETs que simultaneamente estão presentes no solo. Kilgour et al. (2008) mencionam que em solos contaminados com Pb, e que contêm ao mesmo tempo os elementos arsênio e antimônio, embora o P possa auxiliar na redução da biodisponibilidade de Pb ligada ao solo, pode também ocasionar uma significativa liberação de antimônio e arsênio do solo, aumentando dramaticamente sua mobilidade e, em menor medida, a sua biodisponibilidade.

### 2.3.2 Arsênio

O arsênio (As) é um semimetal de ocorrência natural, cuja densidade corresponde a  $5,72 \text{ g cm}^{-3}$ . É considerado, segundo McBride (1989), mediana a altamente tóxico para as plantas e altamente tóxico para mamíferos, podendo causar impactos negativos no solo e na água. Encontra-se distribuído por vários ecossistemas sendo considerado, segundo Řezanka e Sigler (2008), o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre. Assim como o nitrogênio (N) e o fósforo (P), o As pertence ao grupo V da Tabela Periódica, apresentando estes elementos algumas semelhanças entre si (ADRIANO, 1986).

Elevadas concentrações de As no solo podem acontecer devido ao intemperismo de diversas rochas que o contêm em sua composição, sendo a maior fonte natural desse elemento, a meteorização dessas rochas (WANG; MULLIGAN, 2006). O mineral mais abundante contendo As é a arsenopirita (FeAsS) (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002), o qual normalmente ocorre junto com outros minerais, especialmente nos depósitos e minérios sulfetados (FIGUEIREDO, 2000).

Porém, vale ressaltar que as formas geoquímicas naturais do As geralmente são pouco nocivas ao homem. Entretanto, as atividades antrópicas, especialmente a de mineração e a de beneficiamento de bens metálicos, expõem o elemento que pode então, transformar-se em formas nocivas. De acordo com a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR), o As é considerado o elemento químico mais perigoso da lista de prioridade de substâncias tóxicas de 2007 da “Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act” (ATSDR, 2007), o que o torna um elemento realmente preocupante.

O As causa diversos efeitos nocivos à saúde humana quando em contato por um longo período, como por exemplo, disfunções cardiovasculares, desordens neurológicas, diabetes, desordens hematológicas, câncer em diferentes órgãos, arteriosclerose (CHIU et al., 2004). Outras consequências à saúde devido à exposição ao As, além de uma interessante discussão a respeito da importância da especiação do elemento em diferentes sistemas hidrológicos, são encontradas em Markley e Herbert (2009).

As principais formas de contaminação com As são a ingestão de água, alimentos e solo e, em alguns casos, a inalação (BARRA et al., 2000; BASU et al., 2001). Crianças que estão frequentemente em contato com o solo podem ingeri-lo involuntariamente, sendo esta considerada a principal via de exposição ao As (RODRIGUEZ et al., 1999).

De acordo com a United States Environmental Protection Agency - USEPA (2000), a toxicidade do As decresce da seguinte maneira: Compostos de  $As^{3+}$  inorgânico > compostos de  $As^{5+}$  inorgânico > compostos de  $As^{3+}$  orgânico > compostos de  $As^{5+}$  orgânico, sendo o  $As^{3+}$  inorgânico cerca de 60 vezes mais tóxicos que o  $As^{5+}$  inorgânico. Por fim, vale lembrar que o ciclo do As é influenciado por numerosos processos geoquímicos e biológicos que controlam a especiação do elemento, distribuição e potencial toxicidade (MARKLEY; HERBERT, 2009).

### 2.3.3 Cádmio

O cádmio (Cd) é um elemento que possui densidade  $8,64 \text{ g cm}^{-3}$ , número atômico 48 e massa atômica igual a 112,4. Encontra-se no grupo 12 da Tabela Periódica e ainda não se conhecem funções biológicas para o elemento. É normalmente encontrado em áreas de mineração de zinco.

Esse elemento é raro, sendo encontrado em baixas concentrações na crosta terrestre, em média  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  (ALLOWAY, 1990). Nos solos agrícolas, o Cd tende a se acumular na camada superficial, devido à aplicações de fertilizantes fosfatados em longo prazo (LOGANATHAN et al., 1995), além de deposições atmosféricas e da reciclagem de plantas (ALLOWAY, 1990). Dentre os ETs, o Cd é considerado um dos principais contaminantes do ambiente e um dos mais tóxicos (CHEN; KAO, 1995).

Dessa maneira, mesmo em baixas concentrações, esse elemento pode causar efeitos negativos às plantas, tais como, na germinação de sementes, pois causa inibição do eixo embrionário e da radícula (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), variados efeitos na atividade enzimática (SHAW; SAHU; MISHRA, 2004), dentre outros, e também à saúde humana. Dentre as 275 substâncias mais perigosas aos seres humanos listadas pela ATSDR (2007), o Cd ocupa a sétima posição.

São diversos os efeitos do Cd à saúde humana, sendo alguns deles descritos a seguir: más formações fetais (POND; WALKER JUNIOR, 1975), alterações no sistema nervoso (VIAENE et al., 1999), manifestação de doenças como osteoporose, osteomalácia e a doença "itai-itai" (HAMADA et al., 1991; ABRAHAMS, 2002). O Cd está ainda associado com o aparecimento de neoplasias no pulmão, próstata e testículo (WAALKES; OBERDORSTER, 1990) e pode causar também doenças cardiovasculares (ABRAHAMS, 2002; SATARUG et al., 2005).

O Cd é disponibilizado naturalmente e, ou, antropicamente no ambiente, sendo essa última, ocasionada principalmente pelo descarte de baterias, aplicação de fertilizantes e resíduos orgânicos. Em solos, esse elemento normalmente se encontra biodisponível para plantas, pois possui alta mobilidade. A retenção de Cd em solos, por ser um elemento catiônico, ocorre

na sua maior parte em partículas negativamente carregadas, por meio de forças eletrostáticas, o que torna esse processo altamente dependente da CTC dos solos (MCBRIDE, 1994).

A absorção de Cd pelas plantas é influenciada basicamente por dois fatores: concentração total de Cd no solo e pH do solo (MCBRIDE, 2002). A acidificação do solo, por exemplo, causa aumento na disponibilidade e lixiviação de certos elementos como o Cd (ABRAHAMS, 2002). O Cd possui propriedades químicas semelhantes ao Zn, que é um elemento essencial. Assim, essa similaridade o faz potencialmente tóxico à maioria das plantas (CLEMENS, 2006).

Esse elemento é tóxico para as células vegetais, mesmo em baixas concentrações, sendo que os teores maiores do que 5 a 10 mg kg<sup>-1</sup> de Cd na MS são tóxicos para a maioria das plantas (WHITE; BROWN, 2010). No entanto, diversos pesquisadores determinaram teores de Cd em produtos agrícolas, sendo que Oliveira (2008) relata que esses teores encontram-se entre 0,03 e 3,0 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca. O autor ressalta ainda que os alimentos contaminados são uma importante rota de entrada de Cd no organismo humano.

Em solos, a poluição tem ocorrido através da mineração e refino de minérios metálicos e da aplicação de lodo de esgoto, compostos municipais e fertilizantes fosfatados contendo Cd (LUX et al., 2011). Neste contexto, as adubações fosfatadas têm sido mencionadas na literatura como fonte de Cd para os solos.

Gao et al. (2011) afirmam que em curto prazo, a aplicação de fertilizantes fosfatados pode aumentar a concentração de Cd nas culturas, independentemente da concentração de Cd do adubo, mas uma adubação fosfatada adequada, possivelmente em combinação com aplicação de Zn, pode oferecer uma importante estratégia para diminuição da concentração e acúmulo

de Cd nas culturas. Esse fato se dá pelos mesmos motivos descritos anteriormente para Pb, em que a formação de fosfato de metais, tais como Cu, Pb e Cd, pode diminuir a mobilidade e disponibilidade desses elementos, imobilizando-os, reduzindo dessa maneira, seus potenciais riscos para o ambiente.

Existem diversas formas de remediação de solos contaminados por Cd, sendo a fitorremediação muito comumente citada no estado da arte. Essa técnica envolve plantas tolerantes ao elemento e que se mostram capazes de se desenvolverem em solos com alta concentração do metal.

Lux et al. (2011) mencionam que a capacidade das plantas crescerem em solos com altas concentrações de Cd está relacionada com a capacidade das raízes em excluir o Cd da planta e, ou, de tecidos de plantas, de quelatar Cd como um composto não tóxico ou sequestrar o elemento em um compartimento celular não vital.

#### **2.3.4 Zinco**

O zinco (Zn), elemento que possui número atômico e massa atômica 30 e 65,4, respectivamente, encontra-se no grupo 12 da Tabela Periódica. É um elemento essencial tanto para as plantas, quanto para os animais, sendo necessário para o funcionamento de diversas rotas metabólicas atuando como cofator funcional, estrutural ou regulador de diversas enzimas (MARSCHNER, 1995).

O íon  $Zn^{2+}$  é exigido pelas plantas em pequenas quantidades, sendo dessa forma um micronutriente. Uma característica marcante dos micronutrientes é que o limite entre a essencialidade e a toxidez, no solo, é muito estreito, fato esse que torna necessária uma maior atenção nas deposições

desse elemento em solos. Uma boa revisão nesse sentido foi feita por Malavolta et al. (2006).

As principais formas de entrada do Zn no solo são através de fertilizantes, pesticidas, esterco, rejeitos e produtos galvanizados (ALLOWAY, 1990). A adsorção do Zn em solos é o principal fator que controla sua biodisponibilidade. São inúmeros os fatores que podem afetar a adsorção de zinco no solo. Se os mecanismos de retenção envolvidos forem reações de precipitação-dissolução, adsorção-dessorção ou complexação, sofrerão a influência do pH, da atividade microbiana, do potencial de oxirredução, da composição química e mineralógica do solo e da composição química de sua solução, entre outros fatores (CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994).

Nascimento e Fontes (2004), ao caracterizar a adsorção de Cu e Zn em amostras de seis Latossolos de Minas Gerais e as influências de características dos solos sobre os parâmetros de adsorção obtidos pelas equações de Langmuir e de Freundlich, concluíram que o teor de argila foi a característica melhor relacionada com a capacidade de adsorção de Zn pelos solos.

As concentrações de zinco nos solos de regiões tropicais são baixas e geralmente encontram-se em formas pouco móveis, pois esse elemento possui capacidade de ser fixado pela MOS, argilas silicatadas e óxidos e hidróxidos de Fe (DECHEN; NACHTIGALL, 2006). Elevados valores de pH reduzem ainda mais a disponibilidade de Zn para as culturas, pois a disponibilidade dos metais pesados, dentre eles o Zn, é baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7 (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1987). Nesse contexto, Sodré, Lenzi e Costa (2001) relatam que ambientes ácidos determinam maior mobilidade dos metais no solo, enquanto pH acima de seis favorece a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperismo, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, em grande parte, dependentes de pH.

Dessa maneira, nota-se que devido a essa baixa disponibilidade de Zn nos solos, os alimentos de origem vegetal acabam tendo baixos teores do elemento. Assim sendo, o Zn, da mesma forma que o Fe, representa um sério problema para a nutrição e conseqüentemente para a saúde humana. Porém, por outro lado deve-se lembrar que deposições indiscriminadas deste elemento em solos, por meio de fertilizantes químicos e/ou orgânicos podem, em longo prazo, comprometer a sanidade do meio ambiente.

Acúmulo de Zn em solo após aplicações sucessivas de lodo de esgoto na adubação da cultura do milho, foi constatado por Rangel et al. (2006). Os autores verificaram que o uso de lodo de esgoto proveniente de Barueri promoveu os maiores incrementos nos teores totais do elemento, além de Cu e Ni em solo, em três cultivos de milho. Eles atribuíram ainda o incremento de Zn e Cu ao elevado teor desses ETs no lodo de esgoto utilizado.

A alta concentração de Cu e Zn nos dejetos de suínos associada às aplicações sucessivas do mesmo, tende a causar acúmulos de Cu e Zn no solo, tornando os dejetos uma fonte poluidora com alto potencial de contaminação ambiental (GIROTTI, 2007), podendo assim, contaminar várias formas de vida, inclusive os seres humanos.

O Zn ocupa a posição 74 no ranking da ATSDR (2007). O excesso de Zn no organismo humano é preocupante, visto que causa várias anomalias, podendo-se citar, efeitos no desenvolvimento, problemas imunológicos, neurológicos, genotóxicos e cancerígenos e até a morte (ATSDR, 2005).

### **2.3.5 Cobre**

O cobre (Cu) tem densidade  $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ , possui número atômico 29 e massa atômica 63,3 e encontra-se no grupo 13 da Tabela Periódica. É

amplamente utilizado pela indústria na formulação de rações animais. Assim como o zinco, o Cu é essencial para a vida das plantas e animais. É considerado um micronutriente de plantas, sendo de suma importância para os processos metabólicos vegetais, pois atua como ativador ou componente de enzimas que participam de reações de oxirredução (DECHEN; NACHTIGALL, 2006).

Na agricultura, utilizam-se os sais de Cu (e.g., sulfato de cobre) como pesticidas, herbicidas e fungicidas. No entanto, o uso prolongado desses defensivos agrícolas com princípio ativo à base de sulfato de cobre, hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre e outros, podem promover o acúmulo do metal no solo (LÓPEZ-MOSQUERA; MOIRÓN; CARRAL, 2000).

Nos solos, o Cu normalmente está associado à forma  $\text{Cu}^{2+}$ , forma essa em que é absorvido pelas plantas. Esse elemento é encontrado em solos em quantidade traço (BURTON et al., 2005), tendo sua disponibilidade reduzida devido a sua forte interação com a matéria orgânica do solo (HOSSAIN; FURUMAI; NAKAJIMA, 2009), além da adsorção na fase mineral do solo.

Segundo Kunhikrishnan (2011), as propriedades eletrônicas de Cu e Pb resultam em uma afinidade muito forte com a matéria orgânica do solo e na formação de fortes complexos de esfera interna. Forte afinidade de matéria orgânica para o Cu em comparação com o Pb e Zn também foi verificada por Ngoc, Dultz e Kasbohm (2009), onde foi constatado, nas condições de seus estudos, que cerca de 9% de Cu foi encontrado associado com matéria orgânica, enquanto que o Pb e Zn foram de apenas 2,5 e 1%, respectivamente. Portanto, em solos com elevados teores de matéria orgânica, ocorre complexação do Cu, reduzindo assim a sua disponibilidade e possível toxicidade para as plantas e também de certa forma para os animais.

No caso das frações minerais, vale ressaltar que o Cu possui acentuada afinidade pela superfície reativa de óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio

(SILVEIRA et al., 1999). Existem, no entanto, diversos outros fatores que controlam a disponibilidade de Cu em solos, podendo-se citar como exemplo a umidade, a CTC e o pH do solo.

Sodré, Costa e Lenzi (1999) relatam que a CTC está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Os autores mencionam, ainda, que uma elevada CTC proporciona maior retenção do Cu no solo.

Trabalho avaliando a adsorção de Cd e cobre em amostras de horizontes superficiais e subsuperficiais de solos tropicais, permitiram constatar que a adsorção máxima de Cu foi positivamente correlacionada com a saturação por alumínio e com os teores de argila, de óxidos de alumínio total e mal cristalizado no horizonte A, e com pH e teores de argila e de óxido de alumínio mal cristalizado no horizonte B (ALLEONI et al., 2005).

A umidade do solo também influencia a adsorção de Cu nos solos, sendo que em condições de alta umidade a solubilidade desse elemento decresce, ao passo que a de Fe e Mn aumenta (BINGHAM et al., 1976). Em geral, Pb e Cu tendem a ser adsorvidos mais fortemente, e Zn e Cd mais fracamente, tornando estes metais mais lábeis e biodisponíveis (ALLOWAY; AYRES, 1997).

O Cu ficou em 128º na lista divulgada pela ATSDR no ano de 2007. A contaminação de humanos por cobre pode ocorrer devido ao consumo acidental de água e alimentos contaminados com tal elemento. Esse elemento é importante no metabolismo humano, pois é componente de várias metaloenzimas importantes no metabolismo das catecolaminas e do ferro, síntese da hemoglobina, colágeno e elastina e remoção de radicais livres (LEBRE et al., 2005). No entanto, a ingestão excessiva de Cu pode ocasionar toxicidade, sendo que em humanos pode levar a efeitos como a peroxidação lipídica de

membranas, que posteriormente pode provocar dano celular, oxidação proteica e danos ao DNA (LYNCH et al., 1997).

#### **2.4 Dejetos Líquidos de suínos como biofertilizante**

A produção brasileira de suínos tem aumentado anualmente, tanto para atender a demanda interna, como também a externa. Assim, no decorrer dos últimos anos, a suinocultura passou por diversas inovações tecnológicas permitindo maiores produtividades e, muitas vezes, com menores custos. Entretanto, esse aumento na produção tem gerado acúmulo de dejetos nas propriedades, pois a produtividade por animal e por área aumentou consideravelmente, passando-se a produzir grandes quantidades de dejetos em pequenas áreas em determinadas regiões do país (GONÇALVES JÚNIOR et al., 2008), muitas vezes além da capacidade das áreas circunvizinhas em receber tais resíduos (SEIDEL et al., 2010).

As proporções de dejetos gerados variam muito de um sistema de criação para o outro. Esses sistemas de produção, por sua vez, variam de acordo com a categoria de animais prevista na criação, sendo eles: Sistema de produção de leitões (SPL), Sistema vertical terminador (SVT) e Sistema de terminação (ST). O SPL é composto por matrizes e leitões de até 25 kg (peso ideal para venda). O SVT é formado pelas matrizes e pelos leitões que possuem 25 kg ou mais, até que atinjam o peso ideal para o abate. Finalmente, no ST os leitões são comprados e permanecem no sistema até serem vendidos para o abate.

Em função dessas diferenças nos sistemas de criação, o volume de dejetos produzidos, as concentrações dos elementos químicos presentes, bem como densidade, teor de matéria orgânica, dentre outros, também se alteram.

Menezes et al. (2007), ao compararem dejetos provenientes do SPL e SVT, encontraram maiores teores de nutrientes (N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e K<sub>2</sub>O) e matéria seca nos dejetos oriundos do SVT, em comparação com aqueles provenientes do SPL. Variações nos teores de macronutrientes em dejetos de unidade de produção de leitão (UPL), ciclo completo (CC) e unidade de terminação (UT) em duas microbacias em Santa Catarina foram encontrados por Mattias (2006).

Contudo, a produção de dejetos, independentemente do sistema produtivo adotado, tem sido motivo de preocupação, visto que, no ciclo completo da criação de suínos, por exemplo, geram-se de 140 a 170 litros por dia, por fêmea no plantel. Para o SPL, o volume de dejetos por matriz é de 35 a 40 litros diariamente e, no ST (considerando-se leitões de 25 a 110 kg), são produzidos por dia de 12 a 15 litros por suíno, para os sistemas de manejo líquido (KONZEN, 2003).

Dessa forma, a destinação desse resíduo traz consigo uma preocupação, pois o lançamento indiscriminado de dejetos não tratados em rios, lagos e no solo, pode fazer dessa, uma atividade causadora de degradação ambiental, além de trazer desconforto devido à presença de insetos e até mesmo ao mau cheiro (GONÇALVES JÚNIOR et al., 2008). Assim sendo, pesquisadores começaram a avaliar alternativas para reutilização desses efluentes, para que esses tenham um destino correto e não gerem danos ambientais.

Nesse contexto, ressalta-se a utilização de DLS como biofertilizante, pois os sistemas intensivos de criação de suínos originam grandes quantidades de dejetos que necessitam de uma destinação. De acordo com Scherer, Baldissera e Nesi (2007), o DLS contém altos teores de matéria orgânica e de outros nutrientes, em especial o N e o P, e, além disso, pode melhorar as propriedades físicas e as características químicas e biológicas do solo,

possibilitando seu aproveitamento na agricultura como fornecedor de nutrientes e elementos benéficos ao desenvolvimento e à produção das plantas.

Tunney (1975) obteve na produção de gramíneas para silagem grandes benefícios de nutrientes com aplicações de esterco de suíno. O autor aplicou doses de 68, 73 e 112 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, em duas aplicações, em comparação com uso de fertilizante químico, o que permitiu o suprimento de N e P, havendo, porém, a necessidade de suplementação com K. O autor não observou diferenças significativas nas produções de matéria seca obtidas entre adubos de origem animal e químico, bem como entre a menor e a maior dose aplicada.

Pesquisa objetivando a recuperação de uma pastagem de capim Braquiarião (*Brachiaria brizantha* cv. *Marandu*) com diferentes doses de dejetos de 16 suínos, mostrou aumento na produção, inclusive na menor dose, em comparação com a testemunha (não adubada), atingindo incremento de 156% para a matéria seca e 230% para a proteína, na dose de 150 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. A dose de 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> mostrou produção semelhante à da adubação química (BARNABÉ, 2001).

Resultados obtidos por Seidel et al. (2010), ao estudarem a produtividade e a absorção de nutrientes pela cultura do milho, utilizando dejetos de suínos criados em sistema de ciclo completo, demonstraram que a aplicação dos dejetos como adubação de base teve efeito estatisticamente igual na produção de grãos de milho, quando comparada com a adubação química (NPK), demonstrando sua eficácia na produtividade da cultura do milho em sistema de plantio direto. No entanto, Meinerz et al. (2009), avaliando a possibilidade de substituição da adubação nitrogenada sintética pela aplicação de dejetos líquidos de suínos na produção de matéria seca da aveia preta comum (*Avena strigosa* Schreb), encontraram resultados em que a aplicação de doses de dejetos líquidos de suínos até 50 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> não promoveu incrementos

significativos na produção de matéria seca total, de folhas e de colmos da aveia preta, no primeiro ano de avaliação.

Nota-se que plantas forrageiras tropicais perenes com características de plantas C<sub>4</sub> tendem a obter maiores respostas ao uso do biofertilizante de esterco de suínos. Assim, pode-se tornar uma ótima alternativa para uma correta destinação de dejetos.

Vale ressaltar que, atualmente, busca-se uma produção agrícola voltada para a sustentabilidade dos ecossistemas necessitando, assim, que os dejetos sejam tratados, além de um manejo correto para que não acarrete em efeitos lesivos ao ambiente. Dessa forma, deve-se atentar para as consequências negativas que um excesso de aplicação pode causar para o solo, planta, ar, lagos, rios, riachos e também para o lençol freático.

Para controlar a deposição de dejetos em corpos d'água, por exemplo, existe no Brasil, a deliberação normativa CONAMA 357/2005, que em seus artigos estabelece uma série de condições para que os efluentes de qualquer fonte poluidora possam ser lançados, direta ou indiretamente, nos cursos de água (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2005). Contudo, é muito importante a utilização desse dejetos como biofertilizante, pois, quando manejado corretamente, o DLS torna-se viável por proporcionar boas produtividades da lavoura além do uso benéfico de um resíduo.

## **2.5 Legislação vigente para uso de resíduos orgânicos em solos**

A preocupação com o meio ambiente tem mobilizado órgãos ambientais em todo o mundo. Esses órgãos têm estabelecido limites de contaminação dos solos, corpos d'água, plantas, etc. Nesse contexto, limites máximos de deposição de metais pesados em solos foram estabelecidos por vários países, inclusive no

que tange aos resíduos orgânicos, visto que podem ter em sua constituição ETs que por sua vez, são capazes de acarretar efeitos lesivos ao ecossistema em que estão inseridos.

A legislação é bem consistente para a aplicação de lodo de esgoto, entretanto, para os dejetos de suínos encontram-se poucas referências. No entanto, Giroto (2007) ressalta que em virtude de se tratar de dois resíduos orgânicos que passam por processos semelhantes de fermentação e depósito, podem ser utilizados na comparação.

Assim sendo, a legislação vigente na Comunidade Econômica Europeia consiste na diretiva 86/278/EEC (COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES - CEC, 1986), a qual regula o uso do lodo de esgoto a fim de impedir efeitos danosos ao ambiente, em especial ao solo. Essa diretiva é bastante rígida, pois proíbe o uso do lodo sem tratamento em terras agrícolas, a menos que esse seja incorporado no solo. Além disso, a fim de proteger a saúde humana, proíbe também a aplicação do lodo de esgoto em solos onde serão cultivadas frutas e verduras, ou no caso da utilização, que a aplicação seja feita um bom tempo antes da colheita. Essa legislação sugere ainda que os metais adicionados ao solo devam apenas repor aquelas quantidades que foram perdidas por erosão, lixiviação ou pela absorção das plantas (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

Essa diretiva tem um ponto interessante, pois fixa limites máximos de deposição de metais pesados permitindo que os estados membros tenham sua própria legislação, desde que não se ultrapassem aqueles valores predeterminados na diretiva. Os teores de alguns metais regulamentados pela diretiva em questão estão disponibilizados na Tabela 3.

Por outro lado, nos Estados Unidos é a Agência Federal de Proteção Ambiental (USEPA) que regulamenta a adição de metais ao solo via aplicação

de lodo de esgoto, através da normativa EPA 503 (*USEPA Clean Water Act 503 Regulations*) (USEPA, 1993). Essa norma controla a dose de aplicação bem como a cultura que será cultivada posteriormente (SILVEIRA, 2002). Porém a mesma autora, ao citar McBride (1995) e Schmidt (1997), relata que os níveis de metais regulamentados pela EPA, quando comparados com padrões internacionais, são extremamente permissivos.

Para se ter uma ideia dessa permissividade da norma americana, pode-se compará-la com a legislação europeia, pois a carga acumulada permitida de Cu e Zn, por exemplo, são para a USEPA (1993) 1500 e 2800 kg ha<sup>-1</sup> respectivamente, ao passo que para a CEE (CEC, 1986) é de 120 e 300 kg ha<sup>-1</sup> (Tabela 3).

No Brasil, os primeiros estados a regulamentar a aplicação de resíduos orgânicos em solos foram Paraná e São Paulo (GIROTTO, 2007). No caso do estado de São Paulo, a CETESB, através da norma P4230, estabelece condições necessárias para uma aplicação segura desse material em solo agrícola (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 1999). Nota-se ainda, por meio da Tabela 3, que os teores adotados pelo estado de São Paulo foram baseados naqueles estipulados pela USEPA (1993).

Entretanto, em 29 de agosto de 2006 foi publicada a normativa n° 375 do CONAMA, a qual define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados (CONAMA, 2006). Essa normativa vigora em âmbito nacional, ressaltando-se que essa é bem mais rígida que a da CETESB, pois os teores de metais permitidos em solos são mais baixos. Contudo, a publicação dessa legislação foi bastante importante, pois grande parte dos estados brasileiros ainda não tem uma legislação consolidada em termos de metais

pesados em solos agrícolas, principalmente quando se trata da aplicação de resíduos orgânicos como biofertilizante.

Existe também uma normativa proposta pela CETESB, norma técnica P4.231, que estabelece critérios e procedimentos para aplicação de vinhaça em solo agrícola (CETESB, 2005). Essa normativa é bastante inovadora, pois nesta, a dosagem de vinhaça a ser adicionada ao solo é definida em função do teor de potássio no solo e na vinhaça. Além disso, essa normativa estabelece algumas condições para que a vinhaça possa ser aplicada em determinada área, a fim de preservar a qualidade das águas subterrâneas, das áreas de preservação permanente e reserva legal, além da preocupação com a distância mínima em relação à população no entorno e a declividade e fertilidade do solo (CETESB, 2005).

Tabela 3 Critérios para aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas, baseados na presença de metais pesados, conforme legislação americana, europeia e brasileira

Metal	USEPA / CETESB	CEE	CONAMA
	Total <sup>1</sup>	Total <sup>1</sup>	Total <sup>1</sup>
	----- kg ha <sup>-1</sup> -----		
Cu	1500	120	137
Zn	2800	300	445
Cr	3000	-	154
Ni	420	30	74
Pb	300	150	41
Cd	39	1,5	4
Hg	17	2,0	1,2

Fonte: CEC (1986), CETESB (1999), CONAMA (2006) e USEPA (1993); <sup>1</sup>Carga acumulada teórica permitida de substâncias inorgânicas pela aplicação do lodo de esgoto ou produto derivado

Assim, pode-se propor algo semelhante para o controle das aplicações de dejetos líquidos de suínos, pois esse material possui elevado teor de K, sendo normalmente o nutriente em maior quantidade. No caso da normativa P4.231, a concentração máxima de potássio no solo não poderá exceder 5% da capacidade de troca catiônica, sendo que quando esse limite for atingido, a aplicação de vinhaça ficará restrita à reposição desse nutriente em função da extração média pela cultura da cana, que é de 185 kg de K<sub>2</sub>O por hectare por corte (CETESB, 2005).

Foi publicado recentemente, um comunicado técnico da Embrapa que trata de critérios técnicos para recomendação de biofertilizante de origem animal (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2011). Nesse comunicado, encontra-se uma interessante maneira de calcular a dosagem de dejetos a ser aplicada, visando o suprimento das necessidades nutricionais da cultura e também a manutenção da qualidade ambiental da área que receberá tal biofertilizante. Para isso, deve-se conhecer as características químicas do solo e do biofertilizante a ser utilizado, bem como as exigências nutricionais da cultura a ser cultivada.

Ainda neste comunicado, destaca-se que para a utilização de biofertilizantes de suínos deverão ser respeitados os limites de Cu e Zn no solo estabelecidos pelo CONAMA através da Resolução n.º 420 de 2009 (Tabela 4), sendo que quando esses valores forem atingidos, a aplicação do biofertilizante de suínos deverá ser proibida nos sistemas de produção agrícola e florestal (CONAMA, 2009).

Caso esses valores não sejam alcançados, escolhe-se um nutriente presente nos dejetos de suínos, devendo ser adotado aquele que possa promover o maior potencial de impacto ao ambiente, assegurando desta forma a proteção do meio (EMBRAPA, 2011). Assim, deverão ser respeitados alguns critérios de

escolha do nutriente a ser disponibilizado para a necessidade nutricional da cultura, sendo esses critérios descritos sucintamente no comunicado técnico em questão.

Contudo, vale ressaltar que foi publicada no ano de 2009 a normativa CONAMA 420, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Essa normativa propõe valores para que a proteção do solo possa ser feita de maneira preventiva ou corretiva. Os valores orientadores para alguns ETs que estão listados na normativa encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 Valores orientadores para solos

Metal	Prevenção	Investigação		
		Agrícola	Residencial	Industrial
----- kg ha <sup>-1</sup> -----				
Cu	75	150	300	400
Zn	300	450	1000	2000
As	15	35	55	150
Pb	72	180	300	900
Cd	1,3	3	8	20

Fonte: CONAMA (2009)

## 2.6 Coeficiente de distribuição (Kd)

Estimar o potencial de risco envolvendo os ETs poluentes, tais como Cd, Pb, As, Cu e Zn nos solos não é uma tarefa simples. A determinação do teor total destes metais no solo tem sido a maneira mais comum de quantificar a contaminação e se fazer a análise de risco para o ambiente e saúde humana. No

entanto, para avaliar o risco potencial e a toxicidade desses elementos no solo, é necessário estimar a proporção do metal que está na forma móvel, solúvel na solução do solo e passível de ser absorvido pelos seres vivos.

A avaliação do risco ambiental dos metais depende em grande parte de uma modelagem do destino e da mobilidade dos metais com base em coeficientes de partição solo-líquido, ou, o coeficiente de distribuição,  $K_d$  (SAUVÉ; HENDERSHOT; ALLEN, 2000). Chen et al. (2009) também ressaltam a importância do  $K_d$  para análise de riscos, relatando que nos modelos de avaliação de risco, o coeficiente de partição sólido-solução ( $K_d$ ) e o fator de absorção pelas plantas (PUF), são muitas vezes empregados para descrever o destino e o transporte de ETs em solos. Sendo assim, em grande parte, o que vai determinar a transferência dos ETs do solo para as plantas ou águas subsuperficiais, é o seu coeficiente de distribuição ( $K_d$ ).

O  $K_d$  pode ser entendido, portanto, como a partição do metal entre a fração ligada a sólidos no solo e na parte que está dissolvida na solução do solo (SAUVÉ; HENDERSHOT; ALLEN, 2000; STAUNTON, 2004). Matematicamente pode ser obtido conforme mostrado a seguir:

$$K_d = \frac{\text{Metal}_{\text{fase sólida}}}{\text{Metal}_{\text{fase líquida}}}$$

onde,  $K_d$  = coeficiente de distribuição ( $L\ kg^{-1}$ );  $\text{Metal}_{\text{fase sólida}}$  = concentração do metal na fase sólida ( $mg\ kg^{-1}$ );  $\text{Metal}_{\text{fase líquida}}$  = concentração do metal na fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ ).

A utilização do  $K_d$  se torna interessante porque fornece parâmetros para comparar diferentes solos e elementos. O  $K_d$  normaliza as diferenças químicas e mineralógicas dos solos e expressa o elemento-traço sob a forma solúvel, que é a porção biologicamente reativa do conjunto total de ETs em solos (CHEN et al.,

2009). É facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, o que o torna indispensável em modelos de previsão de risco ao ambiente (STAUNTON, 2001).

Altos valores de  $K_d$  refletem a afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988), ao passo que pequenos valores de  $K_d$  correspondem a altas concentrações de metais na solução do solo e, portanto, maior disponibilidade para se movimentarem para as águas subterrâneas ou superficiais e para serem absorvidos pelas plantas ou pela biota do solo (CAMARGO; HIROMOTO; FLUES, 2007; LUO et al., 2006).

Camargo, Hiromoto e Flues (2007) mencionam que  $K_d$  não é um valor constante e pode variar em diversas ordens de magnitude, podendo ser influenciado por características do solo e por propriedades do próprio metal. Além disso, a determinação da distribuição do metal entre a fase sólida e líquida pode ser fortemente afetada pelo método utilizado para determinar a concentração do elemento na solução do solo, pois não existe ainda um método padrão.

Em grande parte dos estudos, os valores de  $K_d$  são obtidos pelo valor do coeficiente angular da equação de regressão linear, a qual ajusta os dados de isotermas de adsorção de metais (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988; CHRISTENSEN, 1989; VEERESH et al., 2003). Em tais experimentos, quantidades crescentes do metal em estudo reagem com o solo, originando curvas características, as quais fornecem importantes dados sobre a mobilidade e capacidade de adsorção que o solo apresenta para o referido metal. Entretanto, este é um processo trabalhoso e que demanda muito tempo e aparato adequado para sua realização.

No caso das isotermas, a obtenção do  $K_d$  só é válida se essas apresentarem comportamento linear. Isso normalmente ocorre em isotermas de

adsorção a baixas concentrações (SPOSITO, 1984). Quando  $n$  iguala a 1, o  $K_f$  da isoterma de Freundlich passa a ser chamado portanto de coeficiente de distribuição ( $L\ kg^{-1}$ ).

Outro método para determinação do  $K_d$  é pela relação entre a concentração do metal no solo e a concentração do metal na solução do solo (CAMARGO; HIROMOTO; FLUES, 2007). Segundo esses mesmos autores, esse método é mais indicado para solos contaminados enquanto as isotermas de adsorção são mais indicadas para solos não contaminados.

Na verdade, como já mencionado, não existe uma padronização de métodos para a determinação do  $K_d$ , o que complica ainda mais a avaliação de riscos associados à contaminação do solo por elementos-traço. Ademais, é pouco provável a obtenção de um valor único para cada solo, pois segundo Romkens e Salomons (1998) e Unamuno et al. (2009), o  $K_d$  é influenciado por vários atributos do solo, além da relação solo:solução e da própria concentração do elemento-traço. Por exemplo, Jing, He e Yang (2008), avaliando a adsorção de Hg em solos da China, verificaram que os valores de  $K_d$  variaram de aproximadamente  $50\ L\ kg^{-1}$  a  $< 10\ L\ kg^{-1}$  para as concentrações de Hg de 15 e  $200\ mg\ kg^{-1}$ , respectivamente.

Vários métodos têm sido empregados para extração de elementos-traço presentes na solução do solo, sendo que alguns autores consideram o metal extraído com extratores fracos ( $CaNO_3$ )<sub>2</sub>,  $CaCl_2$  ou EDTA como o metal presente na solução do solo (CAMARGO; HIROMOTO; FLUES, 2007; UNAMUNO et al., 2009), enquanto outros autores os determinam na solução do solo extraída por processos de centrifugação ou bomba a vácuo (CHEN et al., 2009).

Normalmente, a legislação sobre metais pesados se baseia em teores totais ou semitotais desses elementos, porém quando se trata da toxicidade e dos

possíveis riscos ambientais torna-se essencial a avaliação da concentração do metal que se encontra biodisponível. Portanto, fica interessante a utilização do  $K_d$ , pois a quantificação semitotal dos metais é pouco efetiva para determinar o potencial de risco à saúde humana e ao ambiente.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

As amostras de solo utilizadas neste experimento foram provenientes da cidade de Rio Verde situada no estado de Goiás. A área na qual se realizaram as amostragens localiza-se no campus da Universidade de Rio Verde (FESURV), sendo essa, uma área específica para desenvolvimento de pesquisas no âmbito agrícola.

O solo que foi amostrado recebeu doses de dejetos líquidos de suínos (DLS) desde a safra 2000/01. Porém, as amostras do presente trabalho foram coletadas após a safra 2008/09, em maio de 2010. Nesse solo, as culturas de soja e milho são conduzidas alternadamente, sendo em uma safra soja e na outra milho, e assim sucessivamente, sendo que na safra 2008/09, foi cultivada a soja.

Este solo foi então, submetido à adubação com diferentes doses de DLS provenientes de uma granja de terminação de suínos, sendo elas 0 (controle); 25; 50; 50+N; 75 e 100  $m^3 ha^{-1}$ . Além desses tratamentos, adotou-se também uma adubação química como parte dos mesmos. Essa adubação consistiu na aplicação de 400  $kg ha^{-1}$  do adubo mineral 04-14-08, de modo que essa dose de NPK pode variar em função da análise de solo.

Com base nesses tratamentos, a área foi subdividida em parcelas de 15 x 10 m, dispostas em blocos, de maneira que todos os tratamentos aparecessem em cada bloco, totalizando-se, assim, 21 parcelas, distribuídas conforme croqui da figura 2.

<b>Cana</b>						
21 químico	20 testemunha	19 50m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	18 100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	17 75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	16 50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS + N	15 25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS
8 químico	9 testemunha	10 75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	11 100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	12 50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS + N	13 25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	14 50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS
7 25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	6 100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	5 50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	4 75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS	3 50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de DLS + N	2 testemunha	1 químico

Tamanho das parcelas 15 x 10m

<b>Estrada</b>						
----------------	--	--	--	--	--	--

Figura 2 Croqui da área experimental

Dentro de cada parcela, foram coletadas amostras em diferentes profundidades, a fim de se avaliar o comportamento dos elementos no perfil do solo. As profundidades de coleta foram de 0-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-90 e 90-120 cm. Para coleta de solo nessas profundidades, utilizou-se um trado com cabo alongado, atentando para não retirar solo das camadas superiores.

Vale ressaltar que foram coletadas ainda, amostras (n = 3) em uma área de referência (Cerradão), localizada próximo ao experimento, em posição superior na paisagem. Após a coleta, as amostras foram devidamente identificadas e conduzidas para o Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), onde se processaram as análises químicas.

### **3.1 Análise química de rotina**

As análises de rotina foram realizadas pelo laboratório de fertilidade do solo, localizado no DCS/UFLA. As metodologias seguidas pelo laboratório para essas determinações foram baseadas no manual da EMBRAPA (1997).

### **3.2 Determinação do carbono total (CT)**

A análise do CT procedeu-se por combustão seca em analisador, modelo *vario TOC cube* da Elementar. O método de medição do CT por esse aparelho parte do princípio da oxidação catalítica do carbono à  $\text{CO}_2$ . O que ocorre, é que em altas temperaturas o carbono contido na amostra evolui para a forma de gás carbônico, que é então quantificado por meio de um detector. Dessa forma, um computador conectado ao aparelho calcula a partir do sinal de  $\text{CO}_2$  medido e do peso da amostra, a concentração total de carbono elementar.

Para execução das análises, as amostras de solo foram maceradas em gral de ágata até passarem completamente por uma peneira de 0,15mm. Feito isso, as amostras foram secas em estufa a  $65^\circ\text{C}$ , sendo posteriormente pesados de 9 a 15 mg de cada amostra. Em seguida, as amostras foram acondicionadas e seladas em cápsulas de estanho, para serem levadas ao aparelho e incineradas à temperatura aproximada de  $950^\circ\text{C}$ , por 5 minutos, em um tubo de quartzo de combustão, sendo utilizado o gás  $\text{O}_2$  com 99,9998% de pureza como gás de arraste.

### 3.3 Determinação semitotal dos ETs em estudo

Para determinação da concentração semitotal dos ETs (As, Cd, Pb, Cu e Zn), utilizou-se, para digestão das amostras em forno micro-ondas, o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998).

Para realização da digestão, as amostras foram trituradas em gral de ágata até passarem inteiramente por uma peneira de 0,15 mm. Posteriormente, foi pesado 0,5 g do material, que foi devidamente acondicionado em tubos de polietileno, para ser digerido com 5 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado.

Após a digestão, as amostras foram filtradas, sendo adicionados 5 mL de água destilada para lavagem dos resíduos remanescentes no tubo e no filtro. As leituras dos extratos foram realizadas utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica de chama, para as leituras na faixa de concentração em mg L<sup>-1</sup> e espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite para as leituras na faixa de concentração em µg L<sup>-1</sup>.

O controle de qualidade das análises foi obtido através do uso de materiais de referência certificados pelo *Institute for Reference Materials and Measurements* da *European Commission*, que possuem concentrações conhecidas dos ETs avaliados. Os materiais utilizados foram *NATURAL MOROCCAN PHOSPHATE ROCK* (BCR-032) para o elemento As e *SEWAGE SLUDGE AMENDED SOIL* (BCR-143R) para os demais elementos químicos, sendo encontradas recuperações variando de 59 % (no caso do Cu) a 141 % (no caso do As).

### **3.4 Determinação dos ETs em estudo na solução do solo**

Além da determinação semitotal dos elementos, foram avaliadas também as concentrações destes, em solução do solo. Estas soluções foram extraídas conforme metodologia da EMBRAPA (1997).

Para isso, inicialmente, mediu-se o volume dos solos (terra fina seca ao ar) utilizando uma proveta. Em seguida, foram feitas adições progressivas de água destilada aos solos misturando-os com uma espátula, até que esse atingisse a saturação, momento em que a pasta fica com aspecto brilhante e a massa desliza suavemente sobre a espátula.

Feito isso, as amostras foram deixadas em repouso durante uma noite, para então proceder-se a extração da solução por meio de filtragem a vácuo em Kitassato, onde se retirou a água livre do sistema, ou seja, a solução do solo.

Determinou-se, nesta solução coletada, a concentração dos elementos As, Cd, Pb, Zn e Cu, sendo as leituras desses elementos feitas em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite (leituras na faixa de concentração em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), como no caso do As, Cd, Cu e Pb ou espectrofotômetro de absorção atômica de chama (leituras em  $\text{mg L}^{-1}$ ), como no caso do Zn.

### **3.5 Determinação dos ETs em estudo no DLS**

Foram pipetados 3 mL de DLS em tubo de ensaio, ao qual se adicionou posteriormente 6 mL de solução nitro-perclórica (2:1). Em seguida, processaram-se às digestões das amostras, em bloco digestor, com elevação gradual da temperatura, sendo feitas em aproximadamente 12 horas. Após isso, completou-se o volume restante nos tubos de ensaio para 25 mL, sendo os

extratos finalmente levados para leitura em espectrofotômetro de absorção atômica.

### 3.6 Cálculo dos valores de Kd

Foram calculados os valores do coeficiente de distribuição (Kd) para cada amostra, através da relação entre as concentrações dos ETs encontradas na fase sólida e as concentrações dos mesmos encontradas na fase líquida, como mostra a equação a seguir:

$$Kd = \frac{\text{Metal}_{\text{fase sólida}}}{\text{Metal}_{\text{fase líquida}}}$$

onde: Kd = coeficiente de distribuição ( $L\ kg^{-1}$ );  $\text{Metal}_{\text{fase sólida}}$  = concentração do metal na fase sólida ( $mg\ kg^{-1}$ );  $\text{Metal}_{\text{fase líquida}}$  = concentração do metal na fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ ). Para facilitar os cálculos, foram desenvolvidas planilhas eletrônicas no programa Excel 2007. Por fim, todos os dados foram submetidos a análises estatísticas e de correlação para discriminação dos atributos do solo que controlam os teores desses ETs na fase sólida e na solução do solo. Para isso, utilizaram-se os programas Sisvar (FERREIRA, 2000) e SigmaPlot 11.0.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise química do solo

Os resultados das análises químicas das amostras de solo estão apresentados nas Tabelas 5, 6, 7, 8, 9 e 10. Nota-se que não houve grandes variações dos valores de pH em função das adubações utilizadas bem como da

profundidade avaliada. Porém, pode-se perceber que para o tratamento em que se utilizou a maior dose de DLS ( $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), o valor de pH tendeu a ser maior.

Observam-se ainda, principalmente na camada de 0-10 cm, devido à exposição direta à aplicação dos DLS, maiores concentrações de P, K, Ca e Mg no solo quando se utilizou a maior dose de DLS. Tal resultado proporciona uma maior soma de bases, tornando o solo agronomicamente melhor e pode ser atribuído ao fato de os DLS possuírem esses macronutrientes em sua constituição. Scherer, Aita e Baldissera (1996) mencionam que o dejetos possui ação benéfica nas propriedades físicas e químicas do solo e intensifica a atividade microbiana e enzimática. Ressalta-se de maneira geral, que os teores dos macronutrientes anteriormente referidos reduzem com o aumento da profundidade amostrada.

Devido à presença de Zn e Cu no DLS, os teores desses elementos foram bem maiores em superfície com a dosagem de  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ , quando comparada com os demais tratamentos. Além disso, os teores desses elementos, com destaque para o Zn, sofreram forte redução com o aumento da profundidade. Giroto et al. (2010) também encontraram, após aplicação de DLS, aumentos nos teores e na disponibilidade de Zn e Cu em camadas superficiais de solo do sul do Brasil.

Observa-se ainda que à medida que se aumentaram as doses aplicadas de dejetos, houve um acréscimo nos teores de Cu e Zn disponíveis, principalmente para as camadas mais superficiais (0-10 e 10-20 cm). Quando não se adicionou dejetos no solo, os teores de Cu se situaram próximos de  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ , ao passo que com a aplicação de  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de dejetos de suíno, os teores de Cu disponíveis quase que dobraram.

Os efeitos das doses de dejetos de suínos sobre a disponibilidade de Mn se assemelham aos notados para o Zn e o Cu, ou seja, com a aplicação do dejetos

ocorreu um aumento de Mn disponível no solo. Em relação à camada mais profunda, os teores de Mn são cerca de 4 vezes menores que na camada de 0-10 cm, principalmente para as doses de 75 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de DLS.

Tabela 5 Análise química do solo referente à camada de 0-10 cm

Tratamento	pH	P	K	Ca	Mg	H <sup>+</sup>		SB	(t)	(T)	V	m	Prem	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
	(H <sub>2</sub> O)					Al	Al												
		---mg dm <sup>-3</sup> ---				-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----							mg L <sup>-1</sup>						
						-		----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----				-----%-----							
25 m <sup>3</sup> ha	5,53	3,34	147,16	1,17	0,63	0,40	5,20	2,18	2,58	7,38	30,26	20,16	11,91	2,86	34,12	46,29	3,78	0,15	31,44
50 m <sup>3</sup> ha	5,93	3,27	159,64	2,07	1,07	0,10	4,11	3,54	3,64	7,65	46,36	3,15	11,69	4,74	34,67	54,74	4,46	0,23	19,59
50 m <sup>3</sup> ha + N	5,83	3,20	154,96	1,67	0,80	0,07	3,77	2,86	2,93	6,64	42,74	2,62	11,04	4,04	37,00	47,39	4,57	0,15	40,92
75 m <sup>3</sup> ha	5,87	4,72	179,40	1,87	1,00	0,10	4,53	3,33	3,43	7,85	43,29	3,18	13,46	4,94	34,26	55,67	4,94	0,21	10,61
100m <sup>3</sup> ha	5,97	17,79	267,28	2,57	1,20	0,07	4,20	4,45	4,52	8,65	51,40	1,43	14,93	13,34	28,26	69,78	8,75	0,28	16,37
Químico	5,53	6,76	106,60	1,60	0,73	0,23	5,19	2,61	2,84	7,79	34,21	8,87	16,25	3,45	29,82	43,89	3,46	0,22	20,54
Controle	5,93	9,72	75,92	2,20	1,13	0,13	4,27	3,53	3,66	7,79	44,43	4,40	12,54	3,18	33,07	48,41	5,05	0,22	15,19
Referência	5,30	1,86	112,84	0,27	0,37	0,70	6,58	0,92	1,62	7,50	12,38	43,96	10,06	3,15	39,80	46,59	5,10	0,14	15,83

Tabela 6 Análise química do solo referente à camada de 10-20 cm

Tratamento	pH	P	K	Ca	Mg	H <sup>+</sup>		SB	(t)	(T)	V	m	Prem	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
	(H <sub>2</sub> O)					Al	Al												
		---mg dm <sup>-3</sup> ---	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----						----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----	-----%-----		mg L <sup>-1</sup>	-----mg dm <sup>-3</sup> -----						
25 m <sup>3</sup> ha	5,43	3,83	89,96	1,07	0,60	0,40	5,58	1,90	2,30	7,47	25,92	23,65	11,77	2,55	35,06	34,70	3,76	0,16	70,24
50 m <sup>3</sup> ha	5,53	2,23	91,52	1,03	0,53	0,27	5,44	1,80	2,07	7,24	24,64	13,40	7,42	3,75	39,17	34,57	4,30	0,18	56,68
50 m <sup>3</sup> ha + N	5,67	4,03	120,12	1,23	0,57	0,07	5,07	2,11	2,17	7,18	29,46	2,85	9,20	2,71	37,49	43,91	3,69	0,15	66,61
75 m <sup>3</sup> ha	5,67	4,43	164,32	1,50	0,67	0,20	4,93	2,59	2,79	7,52	36,06	7,48	10,80	3,61	36,82	38,55	4,50	0,25	42,57
100m <sup>3</sup> ha	5,70	4,75	177,84	1,50	0,77	0,13	4,91	2,72	2,86	7,63	35,36	5,01	12,18	5,67	36,33	44,14	6,33	0,24	56,35
Químico	5,67	5,21	73,32	1,33	0,63	0,23	4,77	2,15	2,39	6,92	30,86	12,25	10,64	2,86	41,41	35,18	3,64	0,22	57,02
Controle	5,87	2,42	83,20	1,60	0,83	0,10	4,57	2,65	2,75	7,22	35,70	3,03	10,87	1,78	36,12	37,78	3,59	0,20	47,70
Referência	5,30	1,23	81,64	0,10	0,20	0,60	5,88	0,51	1,11	6,39	8,05	53,84	7,87	1,75	26,73	31,50	3,62	0,15	15,94

Tabela 7 Análise química do solo referente à camada de 20-40 cm

Tratamento	pH	P	K	Ca	Mg	H <sup>+</sup>		SB	(t)	(T)	V	m	Prem	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
	(H <sub>2</sub> O)					Al	Al												
		---mg dm <sup>-3</sup> ---				-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----							mg L <sup>-1</sup>						
25 m <sup>3</sup> ha	5,43	2,05	53,56	0,97	0,47	0,20	4,39	1,57	1,77	5,96	26,27	12,71	10,41	1,13	44,79	27,34	3,20	0,13	106,34
50 m <sup>3</sup> ha	5,63	1,59	52,52	0,97	0,50	0,13	3,76	1,60	1,73	5,36	29,91	7,52	6,15	0,80	40,33	30,72	3,24	0,19	76,02
50 m <sup>3</sup> ha + N	5,67	1,85	59,80	0,97	0,43	0,03	3,63	1,55	1,59	5,18	30,10	1,97	4,26	0,88	42,07	25,05	3,16	0,13	99,68
75 m <sup>3</sup> ha	5,70	2,33	98,80	1,17	0,53	0,20	4,16	1,95	2,15	6,12	32,95	9,75	5,30	1,59	43,28	30,89	3,50	0,22	84,23
100m <sup>3</sup> ha	5,83	2,41	132,60	1,23	0,70	0,07	3,38	2,27	2,34	5,65	40,24	2,62	5,43	2,30	45,84	30,84	4,53	0,30	73,79
Químico	5,63	2,79	37,44	1,00	0,40	0,07	3,63	1,50	1,56	5,13	28,84	4,26	5,29	1,96	47,77	21,50	3,35	0,23	96,11
Controle	5,57	1,96	48,88	1,07	0,47	0,30	5,27	1,66	1,96	6,93	26,08	15,14	7,18	0,90	44,20	23,77	3,32	0,20	77,65
Referência	5,20	0,97	45,24	0,10	0,10	0,53	5,66	0,32	0,85	5,98	5,32	62,01	4,71	0,86	26,04	24,03	3,50	0,16	32,19

Tabela 8 Análise química do solo referente à camada de 40-60 cm

Tratamento	pH (H <sub>2</sub> O)	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	SB	(t)	(T)	V	m	Prem	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
		---mg dm <sup>-3</sup> - --	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----- ---	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----- ----	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----- -----														
25 m <sup>3</sup> ha	5,60	0,71	34,84	0,93	0,40	0,10	3,52	1,42	1,52	4,94	29,01	6,58	3,75	0,53	45,16	22,63	2,86	0,15	98,00
50 m <sup>3</sup> ha	5,80	0,54	33,28	0,97	0,40	0,03	3,01	1,45	1,49	4,46	32,31	2,75	4,90	0,34	46,29	21,53	3,13	0,18	34,30
50 m <sup>3</sup> ha + N	5,70	0,62	48,88	0,90	0,40	0,07	3,12	1,43	1,49	4,55	31,26	4,78	3,67	0,68	45,60	23,06	3,12	0,13	72,66
75 m <sup>3</sup> ha	5,73	1,06	65,00	1,00	0,37	0,10	3,01	1,53	1,63	4,54	33,68	6,19	3,29	0,69	49,09	22,39	3,26	0,21	56,54
100m <sup>3</sup> ha	5,93	1,23	99,84	1,17	0,57	0,07	2,79	1,99	2,06	4,78	40,98	2,89	3,24	0,90	49,83	24,95	3,82	0,21	60,41
Químico	5,77	1,05	29,64	1,00	0,37	0,07	3,03	1,44	1,51	4,48	32,32	4,57	4,50	0,44	46,84	18,05	3,22	0,19	86,63
Controle	5,53	0,97	30,68	0,87	0,40	0,27	4,42	1,35	1,61	5,76	26,08	18,81	3,85	0,51	47,40	18,69	3,24	0,18	45,82
Referência	5,13	0,71	26,00	0,10	0,10	0,27	4,36	0,27	0,53	4,62	5,77	49,60	4,33	0,50	23,66	15,92	3,30	0,08	26,98

Tabela 9 Análise química do solo referente à camada de 60-90 cm

Tratamento	pH	P	K	Ca	Mg	Al	H <sup>+</sup>	SB	(t)	(T)	V	m	Prem	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
	(H <sub>2</sub> O)						Al												
		---mg dm <sup>-3</sup> -	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----				----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----			-----%-----		mg	-----mg dm <sup>-3</sup> -----						
		--	---									L <sup>-1</sup>							
25 m <sup>3</sup> ha	5,73	0,45	30,68	0,73	0,30	0,07	2,81	1,11	1,18	3,92	28,12	5,11	2,88	0,46	48,63	18,61	2,72	0,13	34,67
50 m <sup>3</sup> ha	5,87	0,45	20,28	0,73	0,33	0,03	2,59	1,12	1,15	3,71	30,02	2,91	4,47	0,21	48,90	16,12	3,09	0,18	50,81
50 m <sup>3</sup> ha + N	5,73	0,45	26,00	0,70	0,27	0,07	2,69	1,03	1,10	3,73	27,74	6,09	2,59	0,40	46,90	16,86	3,09	0,15	27,64
75 m <sup>3</sup> ha	5,57	0,45	45,24	0,73	0,27	0,10	2,79	1,12	1,22	3,91	28,40	8,47	2,76	0,52	45,68	16,79	2,80	0,18	26,67
100m <sup>3</sup> ha	5,73	0,71	70,20	1,00	0,43	0,03	2,60	1,61	1,65	4,22	36,68	2,79	2,97	0,50	51,26	19,99	3,33	0,19	34,95
Químico	5,90	0,62	21,84	0,93	0,37	0,07	2,72	1,36	1,42	4,07	31,89	5,81	2,50	0,54	49,44	14,24	3,28	0,20	43,48
Controle	5,63	0,54	22,88	0,77	0,33	0,13	3,42	1,16	1,29	4,58	25,72	17,21	2,98	0,39	44,36	15,11	2,96	0,16	37,71
Referência	5,17	0,79	43,68	0,10	0,10	0,33	4,36	0,31	0,65	4,67	6,70	50,48	4,48	0,40	24,50	22,77	3,03	0,07	29,69

Tabela 10 Análise química do solo referente à camada de 90- 120 cm

Tratamento	pH (H <sub>2</sub> O)	H +																	
		P	K	Ca	Mg	Al	Al	SB	(t)	(T)	V	m	Prem	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
		---mg dm <sup>-3</sup> -	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----				----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ----			-----%-----		mg L <sup>-1</sup>	-----mg dm <sup>-3</sup> -----						
		--	---																
25 m <sup>3</sup> ha	6,03	0,36	17,16	0,50	0,23	0,03	2,50	0,78	0,81	3,28	23,55	3,16	2,55	0,20	49,42	13,41	2,74	0,15	21,83
50 m <sup>3</sup> ha	5,67	0,28	18,20	0,47	0,23	0,03	2,70	0,75	0,78	3,45	21,58	4,41	2,48	0,34	47,74	14,79	2,97	0,19	12,76
50 m <sup>3</sup> ha + N	5,57	0,45	19,24	0,47	0,20	0,07	2,60	0,72	0,78	3,32	21,73	8,41	2,23	0,26	48,84	13,82	2,96	0,13	11,13
75 m <sup>3</sup> ha	5,37	0,45	32,76	0,53	0,23	0,23	2,90	0,85	1,08	3,75	22,67	19,20	2,15	0,42	49,13	15,09	2,98	0,19	14,67
100m <sup>3</sup> ha	5,57	0,88	49,92	0,93	0,43	0,10	2,78	1,49	1,59	4,27	33,91	6,39	2,20	0,37	50,49	17,16	3,69	0,18	27,26
Químico	5,83	0,54	22,36	0,77	0,33	0,07	2,43	1,16	1,22	3,59	30,55	6,65	2,10	0,26	48,38	13,56	3,12	0,17	30,53
Controle	5,53	0,45	16,64	0,50	0,20	0,07	3,09	0,74	0,81	3,83	19,82	10,17	2,18	0,30	48,23	12,95	3,19	0,18	14,26
Referência	5,37	0,79	22,88	0,10	0,10	0,17	3,76	0,26	0,43	4,02	6,45	38,35	2,95	0,28	23,01	14,13	3,14	0,10	21,81

pH em água – Relação 1:2,5; P, K, Fe, Zn, Mn, Cu – Extrator Mehlich 1; H+Al – Extrator SMP; B – Extrator água quente; S – Extrator – Fosfato monocálcio em ácido acético; SB – soma de bases trocáveis; CTC (t, T) – Capacidade de troca catiônica efetiva (t) e a pH 7,0 (T); V – índice de saturação por bases; m – índice de saturação por Alumínio; P – rem: Fósforo remanescente

#### 4.2 Teores dos ETs em estudo no DLS

Os teores dos ETs em estudo foram determinados no dejetos utilizado na safra de 2008/09 e estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Teores dos ETs nos dejetos líquidos de suínos utilizado no presente trabalho

As	Cd	Pb	Cu	Zn
-----g m <sup>-3</sup> -----				
0,023	0,7	0,15	4,4	4,2

Observa-se que os elementos Cu e Zn encontraram-se em maiores quantidades que os demais, o que os tornam mais preocupantes em termos de contaminação do solo.

Os teores dos ETs encontrados no DLS foram baixos, em especial para o elemento As. Gonçalves Júnior et al. (2008), ao avaliarem o DLS *in natura* e após passagem por biodigestor, verificaram que os teores dos ETs Cd, Pb e Cr na maior parte dos casos encontraram-se em níveis não detectáveis por EAA/chama.

Para se ter ideia da carga desses elementos adicionados ao solo via dejetos, pode-se fazer um cálculo rápido, tornando-se possível visualizar que ao se utilizar a dose de 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, no caso do presente trabalho, estarão sendo adicionados ao solo 0,44 e 0,42 kg ha<sup>-1</sup> de Cu e Zn, respectivamente. Passando esses valores para mg dm<sup>3</sup>, pode-se concluir que, considerando-se uma camada de solo de 0-20 cm, a aplicação do DLS, na maior dose, proporcionaria uma adição de 0,22 mg dm<sup>3</sup> de Cu e 0,21 mg dm<sup>3</sup> de Zn ao solo.

### 4.3 Teores semitotais dos ETs

Os teores semitotais de Cu variaram com as diferentes doses de DLS aplicadas. Porém, em todas as profundidades avaliadas houve uma tendência de a maior dose proporcionar maiores teores do elemento no solo (Figura 3).

O fato de o maior teor de Cu ter sido encontrado em superfície, no tratamento que recebeu a dose  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ , pode ser explicado pela forte interação desse elemento com a matriz orgânica. Epstein e Bassein (2001) relataram que o cobre se acumula na superfície dos solos devido à grande interação do elemento com a matéria orgânica e argila. Essa forte interação é resultado da formação de complexos de esfera interna entre o cobre e a matéria orgânica (GUILHERME; ANDERSON, 1998).

O Zn demonstrou comportamento semelhante ao Cu, porém, de maneira geral, os teores encontrados para esse elemento foram maiores que para o Cu. Os teores médios de Cu situaram-se entre  $23,76$  e  $36,64 \text{ mg kg}^{-1}$ , ao passo que para o Zn foram encontrados valores entre  $26,80$  e  $54,72 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura 3). A comparação dos teores desses elementos em  $\text{mg kg}^{-1}$  torna-se pertinente pelo fato de seus pesos moleculares terem valores bem próximos, o que causa proporcionalidade de seus valores em mol. Teores totais de Cu e Zn foram determinados por diversos autores em Latossolos e os valores desses cátions encontrados nos trabalhos de Nascimento e Fontes (2004), Oliveira et al. (2005) e Vendrame et al. (2007) corroboram os apresentados no presente trabalho.

Ao se compararem os teores desses dois elementos nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, nota-se que os teores de Cu e Zn na área de referência variaram pouco entre essas camadas. No entanto, a concentração tanto de Cu como de Zn na camada superior (0-10 cm) foi maior que na camada conseguinte (10-20 cm).

Essa observação também é válida para os tratamentos que receberam

DLS como biofertilizante, porém com maior intensidade, mostrando que além da interação desses cátions com a parte superficial do solo, a aplicação do DLS também contribuiu para o aumento dos teores de Zn e Cu.

Na camada de 20-40 cm e naquelas que se encontram abaixo dessa, a variação dos teores de Cu e Zn em função dos tratamentos foram pequenas. Nota-se, ainda, que na camada de 40-60 cm os teores de Cu e Zn nas dosagens de 25, 50 e 75 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de DLS, bem como no tratamento “químico”, foram semelhantes (Figura 3).

Ao se comparar os teores de Cu e Zn na camada de 0-10 cm com a camada mais profunda, 90-120 cm, observa-se que os teores de Cu não se diferiram significativamente, exceto para as doses de 25 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de DLS, ao passo que os de Zn se mostraram, para a maioria das doses avaliadas, estatisticamente menores na maior profundidade avaliada. Hossain, Furumai e Nakajima (2009), avaliando a adsorção competitiva dos metais pesados Zn, Cu e Ni no solo em superfície e em área subjacente, relataram que em comparação ao solo subjacente, a camada superficial do solo deve proporcionar uma maior adsorção de metais pesados, bem como uma maior estabilidade para os metais adsorvidos, especialmente para Cu.

Com relação aos valores de prevenção para Cu e Zn, observa-se que nem mesmo o tratamento com a maior dose de DLS (100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) atingiu a linha limite, ou seja, os valores de prevenção estabelecidos pelo CONAMA (2009) (Figura 3). Sendo assim, a adubação com DLS em todas as doses estudadas não acarreta problemas de poluição do solo pelos cátions em questão. Esse resultado é bastante importante, visto que estudos relatam a possibilidade da contaminação do solo e da água por meio da aplicação de DLS, devido à alta concentração de metais pesados, como Zn e Cu, presentes nesse material (GRÄBER et al., 2005).

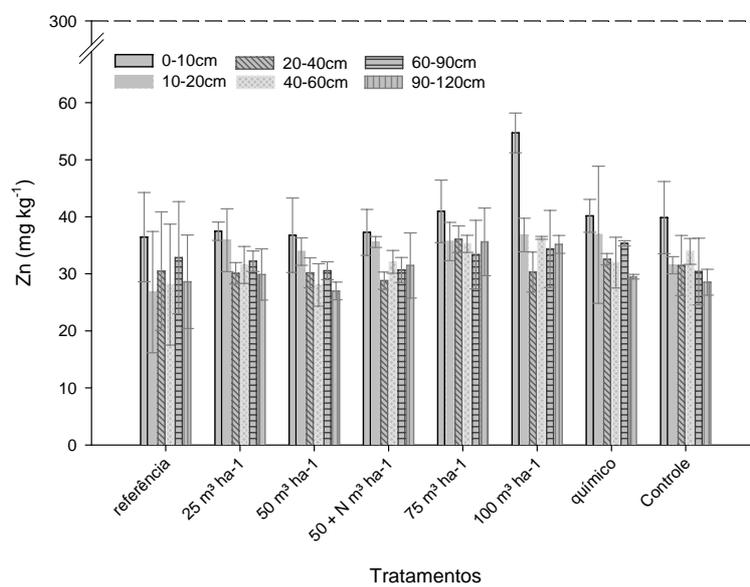
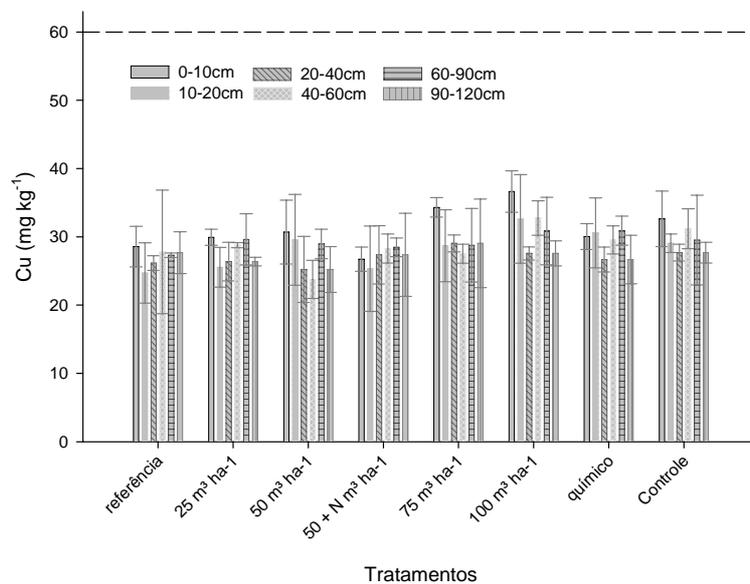


Figura 3 Teores totais de Cu e Zn em função dos tratamentos

No caso do elemento Pb, o teor médio no solo variou de 10,6 a 29,3 mg kg<sup>-1</sup>. Esse elemento teve comportamento diferente daquele observado para o Cu e Zn, sendo que não se constataram teores mais elevados na dose de DLS de 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. Porém, exceto para o tratamento químico e 25 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, maiores teores absolutos de Pb também foram encontrados na camada superficial em comparação às camadas de 10-20 cm e 20-40 cm de profundidade (Figura 4).

Os maiores teores de Pb na superfície podem ser explicados pela maior densidade de cargas negativas presente nessa camada, fato que aumenta a adsorção do elemento ao solo. Segundo Pierangeli et al. (2001), o chumbo é retido primeiramente nas cargas negativas das superfícies dos colóides do solo, formando, posteriormente, ligações mais estáveis.

Da mesma forma que para o Zn e o Cu, nota-se que os teores de Pb ficaram abaixo da linha tracejada - valor de prevenção do CONAMA (2009) -, amenizando dessa forma, as preocupações em termos de poluição desse solo pelo elemento em questão.

O arsênio (As) foi o elemento que despertou maior atenção em relação aos demais avaliados, pois os teores encontrados, principalmente na adubação química e nas doses 75 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de DLS, atingiram a linha do valor de prevenção do CONAMA (Figura 4).

No entanto, pode-se observar na Figura 4, que os teores naturais (referência) de As nesse solo já se encontram em níveis altos, próximo ao valor de prevenção determinado pelo CONAMA. Tal fato permite a conclusão de que as aplicações de DLS, bem como a adubação química, não incorporaram quantidades significativas de As ao solo, ou seja, não são os responsáveis pelos teores do elemento acima do permitido. Resultados encontrados por Pierangeli et al. (2009b) corroboram os resultados aqui descritos, visto que, encontraram-se,

em áreas de pastagens, teores médios de As que também superaram o valor de prevenção ( $15 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Sendo assim, nota-se a necessidade de regionalização desses valores orientadores para solos brasileiros, pois a legislação atual, CONAMA 420, ainda dispõe valores baseados naqueles apresentados pela CETESB, que por sua vez foram obtidos apenas para solos do estado de São Paulo.

Observa-se ainda que, para todos os tratamentos, exceto para a área de referência, o teor de As foi maior nas camadas mais profundas que na camada de 0-10 cm (Figura 4). Isso pode ser explicado por esse elemento ter caráter aniônico, o que acarreta em menor adsorção na camada superior que tem mais matéria orgânica e conseqüentemente mais cargas negativas. Lemos et al. (2009) também encontraram, em perfis que estudaram, maiores concentrações de As no horizonte B em comparação ao horizonte A.

Na Figura 5 estão representados os teores de cádmio (Cd), elemento que normalmente é encontrado em níveis baixos em solos, na ordem de  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Os maiores teores absolutos de Cd, na camada de 0-10 cm, foram encontrados onde se aplicaram as doses de 75 e 100  $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de DLS e para a adubação química. Entretanto, esses teores se encontram bem abaixo do valor de prevenção do CONAMA para solos.

Não se observou interação clara entre o aumento das doses de DLS aplicadas e o aumento nos teores de Cd. Porém, ressalta-se a preocupação com a presença desse elemento no biofertilizante em questão, sendo encontrada uma boa revisão sobre esse assunto em Gonçalves Júnior et al. (2008).

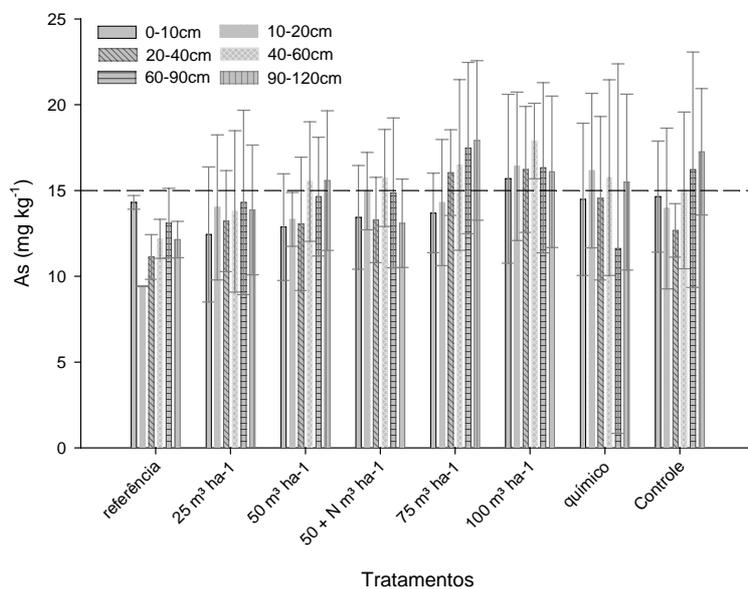
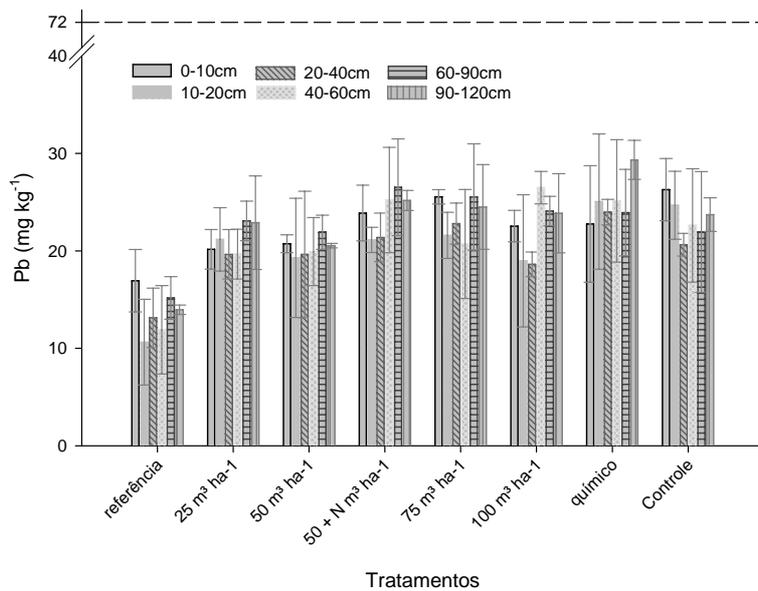


Figura 4 Teores semitotais de Pb e As em função dos tratamentos

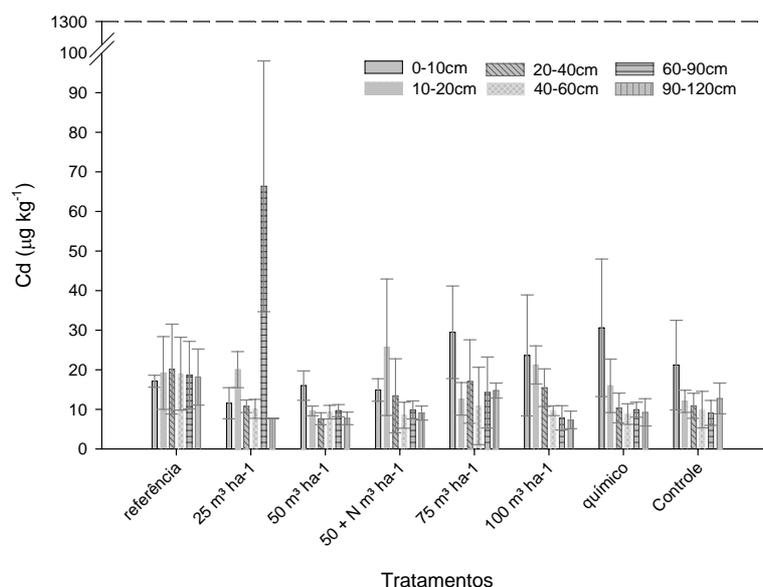


Figura 5 Teores semitotais de Cd em função dos tratamentos

#### 4.4 Coeficiente de distribuição

Os coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) encontrados para os ETs avaliados no presente trabalho, variaram bastante. No entanto, encontram-se na literatura, diversos trabalhos relatando grandes variações nos valores de  $K_d$ , como por exemplo os de Camargo, Hiromoto e Flues (2007), Chen et al. (2009), Sauv e, Hendershot e Allen (2000) e Soares (2004), dentre outros.

No presente trabalho, os valores absolutos de  $K_d$  para Cu variaram de 135,7 a 56453,9 L kg<sup>-1</sup>, já para Zn e Cd, os valores foram menores e variaram de 7,2 a 703,9 L kg<sup>-1</sup> e de 1,3 a 663,5 L kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para o Pb, foram encontrados os maiores valores, sendo que esses ficaram entre 3230,2 e 75107,2.

Alguns desses valores foram considerados como “outliers” por serem extremos em relação aos demais. Vale ressaltar que para o elemento As, não foi possível determinar os valores de Kd, pois em todos os tratamentos, o teor desse elemento na solução do solo ficou abaixo do limite de detecção do aparelho.

De maneira geral, os valores de Kd determinados neste trabalho corroboram os encontrados por outros pesquisadores, conforme apresentados na Tabela 12. Observa-se que os valores médios de Kd para Cu e Pb foram altos, possivelmente por se tratar de um solo que recebeu adubo orgânico (DLS) e que tem muita argila, obtendo assim uma retenção mais forte desses metais. Embora sejam altos, esses valores se mostram próximos àqueles descritos por Sauv e, Hendershot e Allen (2000) e Otte et al. (2001).

Tabela 12 Comparação dos valores de Kd do presente estudo, com outros trabalhos

Referencial dos dados	Valores log de Kd				
	Cu	Zn	Pb	Cd	As
	.....L kg <sup>-1</sup> .....				
Sauv�e, Hendershot e Allen (2000) <sup>1</sup>	3,68	4,07	5,23	3,46	4,12
Soares (2004) <sup>2</sup>	2,91	2,14	3,33	2,35	-----
Gao et al. (1997) <sup>3</sup>	3,04	3,06	3,84	2,44	-----
CETESB (2001)	2,73	2,38	3,38	2,28	2,99
Otte et al. (2001) - C-Soil revisado (pH 5, MO 5%, argila 15%)	3,33	3,41	4,56	3,41	3,25
USEPA (2005)	2,5	2,7	3,7	2,7	3,2
Este trabalho <sup>4</sup>	3,31	2,71	4,52	2,43	-----

<sup>1</sup>Dados obtidos em solos contaminados. <sup>2</sup>Dados expressos em mediana. <sup>3</sup>Solo tratado com lodo de esgoto (pH=6,5). <sup>4</sup>Média dos dados da camada 0-10 cm do tratamento 100 m<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup>

O valor do Kd para o Zn, do presente trabalho   comparável ao proposto pela USEPA (2005) e o valor do Kd de Cd deste trabalho foi maior que o da

CETESB (2001) e o de Soares (2004) e se assemelha melhor com aquele encontrado por Gao et al. (1997).

#### **4.4.1 Valores de $K_d$ em função das profundidades e adubações avaliadas**

Devido às grandes oscilações nos valores de  $K_d$ , consequência das variações das concentrações dos ETs na solução do solo (Apêndice A, B, C e D), que por sinal foram muito baixas, observaram-se, estatisticamente, diferenças entre as profundidades avaliadas, bem como para as diferentes adubações utilizadas. Sastre et al. (2004) ao obterem concentrações de metais na solução do solo por extração com água destilada, também encontraram certas variações nos resultados, relatando que a concentração do metal foi muito baixa em grande parte dos resultados e em alguns casos, impossibilitou o cálculo do  $K_d$ .

Os valores médios de  $K_d$  de Cu na amostra controle, não foram estatisticamente diferentes entre as profundidades avaliadas. Porém, quando se atenta para as maiores doses de DLS aplicadas ( $75$  e  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), nota-se que os valores de  $K_d$  aumentaram na camada de  $40\text{--}60$  cm de profundidade. Observa-se, no caso da dose de  $75 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ , que nas profundidades  $40\text{-}60$ ,  $60\text{-}90$  e  $90\text{-}120$  cm os valores de  $K_d$  foram maiores que nas camadas superiores (Tabela 13).

O que pode ter acontecido neste caso é que, com a adição de altas doses de DLS, ocorre maior deposição de Cu no solo e conseqüentemente a saturação dos sítios de adsorção do elemento aos colóides do solo, ocasionando assim, maiores teores em solução e menores valores de  $K_d$  em superfície. Shaheen et al. (2009) relataram que os valores de  $K_d$  diminuem com o aumento da concentração inicial de Cu em todos os solos por eles estudados e ainda afirmam que altas taxas de Cu adicionadas ao solo, podem ocasionar a saturação dos

sítios de sorção do elemento, diminuindo assim a capacidade de sorção do mesmo.

Os altos valores de  $K_d$  de Cu em superfície na área de referência, pode ser atribuído à forte interação do Cu com a matéria orgânica. Baker e Senft (1995) relataram essa interação mencionando que a capacidade de adsorção de Cu pelos constituintes do solo decresce na ordem: matéria orgânica > óxidos de Fe, Al e Mn > minerais de argila.

O Cd foi o que apresentou menores valores de  $K_d$ , o que indica ser, dentre os elementos estudados, o de maior mobilidade (Tabela 14). O efeito das aplicações do DLS é facilmente percebido quando se observam as doses de 50; 50 + N; 75 e 100  $m^3 ha^{-1}$  de DLS, pois, para essas doses, o valor de  $K_d$  foi estatisticamente maior na camada superficial que nas camadas mais profundas.

Na maior dose de DLS aplicada, os valores de  $K_d$  para Cd foram estatisticamente iguais e maiores nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-40 cm. No entanto, quando se analisa o efeito das doses de dejetos na mesma camada, observa-se que há uma tendência em as maiores doses (75 ou 100  $m^3 ha^{-1}$ ) apresentarem os maiores  $K_d$ s (Tabela 14).

Na tabela onde estão apresentados os valores de  $K_d$  para o Zn, percebe-se que para alguns tratamentos não foi possível determinar o  $K_d$ , designando-se para esses a sigla ND, que quer dizer, não detectado (Tabela 15). O que aconteceu nesses casos, é que a concentração do elemento na solução do solo ficou abaixo do limite de detecção do aparelho, impossibilitando os cálculos de  $K_d$ .

O  $K_d$  do Zn na camada de 0-10 cm foi maior, tanto para a menor quanto para a maior dose de DLS, quando comparado ao tratamento controle e referência, mostrando a interferência do biofertilizante no comportamento do elemento no solo. Esses dados permitem a conclusão de que a aplicação do

dejeito aumenta a adsorção do elemento na camada superficial. Pode estar acontecendo ainda, a complexação do elemento presente na solução do solo, pois Canellas et al. (1999) afirmam que a MOS, devido à presença de grupamentos funcionais, tem capacidade de complexar metais pesados presentes na solução do solo.

Na camada de 0-10 cm, observa-se que o Kd de Zn foi maior na dose 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> em comparação à adubação química. Esse fato retrata a correlação encontrada entre o teor total de Zn no solo e o Kd do elemento (vide Tabela 17), pois o teor total de Zn nessa camada foi maior para a dose 100 m<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup> que para a aplicação química. Resumindo, um maior teor do elemento na fase sólida, tende a ocasionar maior valor de Kd.

Vale ressaltar que para o Zn, os valores médios de Kd da primeira camada avaliada foram maiores em todos os outros tratamentos, quando comparados à referência. Possivelmente, isso ocorreu como consequência das adubações que foram feitas em superfície, acrescentando dessa maneira o Zn ligado aos colóides do solo. Giroto et al. (2010) encontraram aumento nos teores de Zn no solo, após aplicação de DLS.

Na camada de 20-40 cm, o Kd de Zn foi estatisticamente maior na área de referência, o que aconteceu em função de uma menor concentração do elemento na solução do solo nesse tratamento. Dos 40 aos 60 cm de profundidade, não se observou diferença significativa no efeito das diferentes doses sobre o Kd do elemento em discussão (Tabela 15).

Ao se avaliarem as diferentes profundidades amostradas, percebe-se que para o controle, a profundidade não interfere no Kd para Zn. Porém, quando se atenta para as diferentes adubações utilizadas, percebe-se que os valores de Kd são estatisticamente maiores na camada superior, ou seja, até os 10 cm de profundidade (Tabela 15).

As concentrações de Pb encontradas na solução do solo foram, de maneira geral, muito baixas, o que ocasionou maiores valores de Kd para esse elemento em comparação aos demais avaliados. Esse fato é comprovado pela forte correlação negativa entre o Kd do elemento e seu teor na solução do solo, conforme apresentado na Tabela 12. Dumat et al. (2001) também encontraram maiores valores de Kd para Pb em relação ao Cu e Cd, em solos por eles estudados.

O Kd do Pb na superfície foi menor nas maiores doses aplicadas (75 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) em relação à menor dose e ao tratamento controle (Tabela 16). Pode estar acontecendo neste caso, o mesmo comentado para o elemento Cu, ou seja, pode ser que com a adição do DLS os sítios de saturação do Pb sejam preenchidos, causando redução nos valores de Kd.

Na maior dose, o efeito do dejetos em reduzir o Kd de Pb aparece até os 40-60 cm de profundidade, pois na camada seguinte (60-90 cm) o valor de Kd quase que dobra, o que permite a conclusão de que os teores de Pb em solução reduziram bastante, provavelmente por não estarem sofrendo efeito direto da adição do dejetos, que é feita em superfície.

Como os valores de Kd para Pb, em quase todas as profundidades, foram maiores no tratamento controle em relação às adubações, pode-se afirmar que as adubações com as diferentes doses de DLS, bem como a adubação química, estão aumentando a mobilidade do elemento em questão no solo (Tabela 16).

Vale ressaltar que são poucos os trabalhos em que se fizeram determinações de Kd de metais para o perfil de solo. Gooddy et al. (1995) e Dumat et al. (2001), ao avaliarem o Kd de alguns metais no perfil do solo, encontraram maiores valores na superfície que nas camadas mais profundas.

No presente trabalho, também foram encontradas diferenças nos valores de Kd no perfil do solo. É importante chamar a atenção para isso, pois assim

percebe-se que fazer uma análise de risco estimada apenas em valores de  $K_d$  em superfície pode não estar retratando o real potencial de contaminação do ambiente por determinado elemento.

Por fim, nota-se que a mobilidade dos ETs avaliados decresce na ordem  $Cd > Zn > Cu > Pb$ . Entretanto, Luo et al. (2006) afirmam ser consistente a ordem  $Cd > Cu > Zn$ . A diferença entre a ordem encontrada por esses autores e o presente trabalho, se deve provavelmente à adição do DLS feita neste trabalho, o qual pode causar aumento na retenção de Cu, pois se trata de uma matriz orgânica. Além disso, os autores utilizaram solo agrícola contaminado situado próximo a uma mina de cobre, o que com certeza causa mudanças no comportamento do elemento.

Por outro lado, os resultados encontrados por Moreira e Alleoni (2010) corroboram os aqui encontrados, pois ao avaliarem a adsorção competitiva e não competitiva, encontraram que em ambas as situações o Cu predominou em relação aos demais elementos, inclusive Cd e Zn, sendo conseqüentemente, menos móvel.

Tabela 13 Análise estatística para Kd de Cu em função dos tratamentos

Adubações	Profundidades (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-90	90-120
25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	4199 aA	5850aA	5245aA	15185bB	16999bB	7670aA
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	6675 aA	5738aA	6911aA	4092aA	8593 aA	3257aA
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> +N	4048 aA	9342aA	8254aA	5497a A	7546 aA	3322aA
75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	8010 aA	8130aA	4898aA	14258bB	18161bB	12099bA
100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	2049 aA	2757aA	7494 aA	19057bB	5379 aA	2552aA
Químico	4986 aA	10563aA	7498 aA	440aA	4856aA	8333aA
Controle	10186 aA	13258 aB	4235aA	7277 aA	4408aA	7167aA
Referência	14649 bA	18616 bB	6176 aA	15150 bB	17464 bB	4982aA

Médias seguidas da mesma letra, minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade

Tabela 14 Análise estatística para Kd de Cd em função dos tratamentos

Adubações	Profundidades (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-90	90-120
25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	52,7aA	121aA	134aA	97,3aA	255bB	101aA
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	354bC	96,0aA	68,0aA	80,0aA	70,0aA	32,0aA
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> +N	236bB	151aA	113aA	71,0aA	71,0aA	88,3aA
75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	465dD	122aA	80,7aA	224bB	105aA	302cB
100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	269bB	197bA	274bB	100aA	119aA	13,7aA
Químico	268cB	426dB	133bA	171bB	47,0aA	44,0aA
Controle	217bB	98,0aA	139aA	187bB	55,3aA	256bB
Referência	ND	108 aA	57,0 aA	258 aB	73,0 aA	60,0 aA

Médias seguidas da mesma letra, minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade

Tabela 15 Análise estatística para Kd de Zn em função dos tratamentos

Adubações	Profundidades (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-90	90-120
25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	527bC	405aB	375 aA	ND	387aC	325aB
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	401bB	304 bA	234aA	409bA	383bC	155aA
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> +N	366 bB	338 bB	370 bA	333bA	272bB	109aA
75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	382 bB	438bB	323 bA	354bA	211aB	245aA
100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	513 bC	242aA	ND	422bA	ND	404bB
Químico	406 cB	170aA	274 bA	250bA	87,0aA	73,3aA
Controle	362aB	301aA	304 aA	313aA	247aB	171aA
Referência	85,0 aA	ND	563 bB	ND	548bD	396bB

Médias seguidas da mesma letra, minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade

Tabela 16 Análise estatística para Kd de Pb em função dos tratamentos

Adubações	Profundidades (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-90	90-120
25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	59902bC	34582aB	46279bA	43901bB	ND	30538aA
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	4084aA	28178bB	39857cA	55195cC	45964cB	17407bA
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> +N	15919aA	43133bC	44215bA	43163bB	33468bA	38593bA
75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	27702aB	31471bB	54298aA	20795aA	36913aA	27061aA
100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	32847aB	22259aB	39167aA	60585bC	60510bB	36203aA
Químico	18292aA	8867aA	45589bA	9963aA	21215aA	ND
Controle	51438bC	52319bC	52172bA	39830aB	26439aA	59895bB
Referência	ND	ND	32999 aA	11869 aA	ND	38698aA

Médias seguidas da mesma letra, minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade

#### 4.4.2 Correlação entre Kd e atributos do solo

Na Tabela 17, estão disponíveis as correlações de Pearson para o Kd em função dos teores totais dos elementos e também para os teores dos mesmos em solução. Além disso, encontram-se também correlações com outros atributos do solo, tais como CTC efetiva (t), pH, H + Al e carbono total.

Nota-se por meio da Tabela 17 que não houve correlação significativa entre o Kd para Cu e o Kd para Pb e seus respectivos teores semitotais, bem como com o pH do solo. Apesar de diversos autores afirmarem que o pH influencia fortemente a adsorção de cátions e ânions (PIERANGELI et al., 2009a), Shaheen et al. (2009) também não encontraram significância entre Kd de Cu e pH.

Observa-se ainda, que dentre os parâmetros correlacionados com o Kd para Cu e o Kd para Pb, o que se mostrou mais importante, para ambos, foi o teor do respectivo elemento em solução. A correlação foi negativa, sendo maior para o Cu (77,2%) que para o Pb (66,3%).

Nenhum dos dois elementos anteriormente referidos apresentou correlação significativa com o carbono total do solo. No entanto, essa correlação era esperada, pois Cu e Pb possuem forte interação com a matéria orgânica. Embasando-se novamente no trabalho de Shaheen et al. (2009), percebe-se que foi encontrada correlação significativa entre matéria orgânica e Kd para Cu.

Tabela 17 Correlação de Pearson para log Kd e teor dos ETs (total e na solução do solo) e alguns atributos do solo

	Kd Cu	Kd Zn	Kd Pb	Kd Cd
Cu Total	-0,929 <sup>NS</sup>	-----	-----	-----
Zn Total	-----	0,416 <sup>**</sup>	-----	-----
Pb Total	-----	-----	-0,113 <sup>NS</sup>	-----
Cd Total	-----	-----	-----	0,482 <sup>**</sup>
Cu (Solução solo)	-0,772 <sup>***</sup>	-----	-----	-----
Zn (Solução solo)	-----	-0,401 <sup>*</sup>	-----	-----
Pb (Solução solo)	-----	-----	-0,663 <sup>***</sup>	-----
Cd (Solução solo)	-----	-----	-----	0,0380 <sup>NS</sup>
H+Al	-0,0552 <sup>NS</sup>	0,411 <sup>**</sup>	-0,0569 <sup>NS</sup>	0,342 <sup>*</sup>
C %	-0,0579 <sup>NS</sup>	0,476 <sup>**</sup>	-0,259 <sup>NS</sup>	0,510 <sup>***</sup>
CTC efetiva (t)	-0,0892 <sup>NS</sup>	0,494 <sup>**</sup>	-0,227 <sup>NS</sup>	0,475 <sup>**</sup>
pH (H <sub>2</sub> O)	0,0204 <sup>NS</sup>	0,0426 <sup>NS</sup>	-0,169 <sup>NS</sup>	0,0888 <sup>NS</sup>

<sup>NS</sup>Não significativo; <sup>\*</sup>Significativo a 5% de probabilidade; <sup>\*\*</sup>Significativo a 1% de probabilidade; <sup>\*\*\*</sup>Significativo a 0,1% de probabilidade

Com relação ao Kd para Zn, encontrou-se significância para todas as correlações, exceto para o pH em H<sub>2</sub>O. Anderson e Christensen (1988) contrapõem essa observação, pois encontraram forte influência do pH no Kd de Zn. Destaca-se, no presente trabalho, a relação direta entre Kd para Zn e o teor total do elemento (41,6%), e entre Kd para Zn e o teor do elemento em solução, sendo essa uma correlação negativa (40,1%).

A correlação entre Kd para Zn e C % se deve à adsorção do elemento, que tende a ser aumentada com o aumento das cargas negativas dispostas pela matéria orgânica. A mesma discussão é válida para a CTC efetiva (t). Além disso, a correlação notada para o elemento em questão e os teores de H + Al, pode também estar relacionado com a CTC, visto que, quanto maior a CTC

maior a tendência de haver cargas negativas e conseqüentemente maior os teores dos cátions  $H^+$  e  $Al^{3+}$ .

Linhares et al. (2010), avaliando a adsorção de Cu e Zn em solos brasileiros, encontraram que o elemento Zn é predominantemente adsorvido por meio de ligações eletrostáticas, sendo que o pH e a CTC se mostraram como os atributos que mais influenciaram sua adsorção. Soares (2004) também encontrou correlação significativa entre Kd de Zn e CTC do solo.

O Kd do Cd apresentou correlações com os mesmos parâmetros observados para o Zn, exceto para o teor do elemento em solução (Tabela 17). Sobressai, porém, a correlação do elemento com o C total do solo, a qual se estabeleceu a um nível de 51% ( $p < 0,001$ ). Uma possível explicação para a influência da CTC na distribuição do Cd, é que esse elemento é adsorvido através de forças eletrostáticas de partículas negativamente carregadas, sendo dessa forma, muito dependente da CTC do solo (PIERANGELI et al., 2007).

## 5 CONCLUSÕES

A maior dose de DLS aplicada proporcionou maiores teores de P, K, Ca e Mg no solo. Esses teores tenderam a reduzir com o aumento da profundidade. À medida que se aumentaram as doses de DLS, houve um acréscimo de Zn e Cu disponíveis. Assim, a utilização do DLS como biofertilizante se mostrou como uma boa estratégia para destinação final desse material, pois resultou em aumentos nos teores de macro e micronutrientes em solo.

Tendo em vista que as aplicações do DLS no solo amostrado foram feitas desde a safra 2000/01, nota-se que a aplicação do dejetos até a dosagem de  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  não causou poluição do solo pelos elementos estudados a ponto de se ter que proibir ou suspender as aplicações.

O uso de DLS em todas as doses não acarretou aumento nos teores de Cu, Zn, Cd e Pb a ponto de se atingirem os valores de prevenção para os elementos.

O Kd de Cu para as amostras que receberam  $75$  e  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de DLS foi menor em superfície, já o Kd para Zn foi, de maneira geral, estatisticamente maior na camada de 0-10 cm.. Na mesma camada de solo, houve uma tendência das maiores doses causarem maiores valores de Kd para Cd. O Kd para o Pb na superfície foi menor nas maiores doses aplicadas ( $75$  e  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), em comparação com a menor dose e com o tratamento controle.

A mobilidade dos ETs estudados, avaliada pela ordem crescente de seus Kds, decresceu na ordem  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ . Assim, ficou evidente que o elemento Cd tem maior mobilidade que os demais avaliados.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAMS, P. W. Soils: Their implications to human health. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 291, n. 1/4, p. 1-32, may 2002.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 299-352.

ADAMS, F. Soil solution. In: CARSON, E. W. (Ed.). **The plant root and its environment**. Charlottesville: University of Virginia, 1974. p. 441-481.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. 1<sup>st</sup> ed. New York: Springer, 1986. 533 p.

AGBENIN, J. O.; OLOJO, L. A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. **Geoderma**, Frederiksberg, v. 119, n. 1/2, p. 85-95, mar. 2004.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Priority list of hazardous substances**. Atlanta, 2007. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>>. Acesso em: 15 jun. 2011.

\_\_\_\_\_. **Toxicological profile for zinc**: draft for public comment. Atlanta, 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2011.

ALLEONI, L. R. F. et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 27, n. 4, p. 729-737, out./dez. 2005.

ALLOWAY, B. J. Cadmium. In: \_\_\_\_\_. **Heavy metals in soils**. New York: J. Wiley, 1990. p. 100-124.

\_\_\_\_\_. **Heavy metals in soils**. 2<sup>nd</sup> ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2<sup>nd</sup> ed. London: Chapman & Hall, 1997. 395 p.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 15-22, marc. 1988.

BAKER, D. E.; SENFT, J. P. Copper. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: J. Wiley, 1995. p. 179-202.

BARNABÉ, M. C. **Produção e composição bromatológica da Brachiaria brizantha cv. Marandu adubada com dejetos de suínos**. 2001. 23 p. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

BARRA, C. M. et al. Especificação de arsênio - uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 58-70, jan./fev. 2000.

BASU, A. et al. Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. **Mutation Research**, v. 488, n. 2, p. 171-194, may 2001.

BENAVIDES, M. P.; GALLEGO, S. M.; TOMARO, M. L. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal Plant Physiology**, Campos dos Goytacases, v. 17, n. 1, p. 21-34, jan./marc. 2005.

BINGHAM, F. T. et al. Yield and cadmium accumulation of forage species in relation to cadmium content of sludge-amended soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 5, n. 1, p. 57-59, feb. 1976.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J.; ANGÉLICA, R. S. Lead bioaccessibility in Soil and Mine Wastes After Immobilization with Phosphate. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 195, n. 1/4, p. 257-273, June 2008.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 6. ed. Rio de Janeiro: F. Bastos, 1983. 647 p.

BRANDÃO, S. L.; LIMA, S. C. PH e condutividade elétrica em solução do solo, em áreas de pinus e Cerrado na Chapada, em Uberlândia, MG. **Caminhos de Geografia**, Uberlândia, v. 3, n. 6, p. 46-56, jun. 2002.

BURTON, E. D. et al. Copper behaviour in a Podsol 1 pH-dependent sorption-desorption, sorption isotherm analysis, and aqueous speciation modelling. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 43, n. 4, p. 491-501, June 2005.

CAMARGO, I. M. C.; HIROMOTO, G.; FLUES, M. Heavy Metal Partition in Acid Soils Contaminated by Coal Power Plant. **Journal Brazilian chemistry Society**, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 831-837, Jul. 2007.

CANELLAS, L. P. et al. Adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 1, p. 21-26, Jan./fev. 1999.

CAPITANI, E. M. de; PAOLIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G. R. C. de. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE CHUMBO E A SAÚDE HUMANA, 6., 2009, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: USP, 2009. p. 311-318.

CHANG, A. C.; PAGE, A. L.; KRAGE, N. J. **Role of fertilizer and micronutrient applications on arsenic, cadmium, and lead accumulation in California cropland soils**. Davis: California Department of Food and Agriculture, 2004. Disponível em: <<http://www.cdfa.ca.gov/is/acrs/docs/CDFAFinalReport.pdf>>. Acesso em: 2 abr. 2011.

CHAVES, C. D.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. Especificação química da solução do solo para interpretação da absorção de cálcio e alumínio por raízes de cafeeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 26, n. 3, p. 447-453, març. 1991.

CHEN, S. L.; KAO, C. H. Glutathione reduces the inhibition of rice seedlings root growth caused by cadmium. **Plant Growth regulation**, Dordrecht, v. 16, n. 3, p. 249-252, 1995.

CHEN, W. et al. Characterizing the solid-solution partitioning coefficient and plant uptake factor of As, Cd, and Pb in California croplands. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 129, n. 1/3, p. 212-220, Jan. 2009.

CHIU, H. F. et al. Does arsenic exposure increase the risk for liver cancer? **Journal Toxicology Environment Health**, London, v. 67, n. 19, p. 1491-1500, oct. 2004.

CHRISTENSEN, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations: VIII Correlation with soil parameters. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 44, n. 1/2, p. 71-82, Feb. 1989.

CLEMENS, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. **Biochimie**, Paris, v. 88, n. 11, p. 1707-1719, Nov. 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.  
**Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas:** critérios para projeto e operação: manual técnico. São Paulo, 1999. 32 p.

\_\_\_\_\_. **Norma técnica P4.231:** vinhaça critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo, 2005. Disponível em:  
<<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 15 abr. 2011.

\_\_\_\_\_. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo, 2001. 247 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005. Disponível em:  
<[http://www.mp.go.gov.br/portalweb/hp/9/docs/conama\\_res\\_cons\\_2005\\_357pdf](http://www.mp.go.gov.br/portalweb/hp/9/docs/conama_res_cons_2005_357pdf)>. Acesso em: 12 jun. 2011.

\_\_\_\_\_. **Resolução nº 375**, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Brasília, 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 12 jun. 2011.

COSTA, C. das N. et al. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 5, p. 1323-1328, set./out. 2007.

COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Council directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. **Official Journal**, Geneva, v. 181, n. 1, p. 6-18, 1986.

CUNHA, R. C. de A.; CAMARGO, O. A. de; KINJO, T. Retenção de zinco em solos paulistas. **Bragantia**, Campinas, v. 53, n. 2, p. 291-301, 1994.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p. 253-280.

DUMAT, C. et al. Metal ion geochemistry in smelter impacted soil and soil solutions. **Bulletin de la Societe Geologique de France**, Paris, v. 172, n. 5, p. 539-548, sep. 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Critérios técnicos para recomendação de biofertilizante de origem animal em sistemas de produção agrícolas e florestais**. Concórdia, 2011. 8 p.

\_\_\_\_\_. **Manual de métodos e análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 221 p.

EPSTEIN, L.; BASSEIN, S. Pesticide applications of copper on perennial crops in California, 1993 to 1998. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 5, p. 1844-1847, sep./oct. 2001.

FERREIRA, D. F. **Sistema de análise de variância de dados balanceados (SISVAR)**: pacote computacional. Lavras: UFLA, 2000. Software.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e ambiente**. Campinas: UNICAMP, 2000. 401 p.

FINSTER, M. E.; KIMBERLY, A. G.; HELEN, J. B. Lead levels of edibles grown in contaminated residential soils: a field survey. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 320, n. 2/3, p. 245-257, mar. 2004.

GAO, S. et al. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 93, n. 1/4, p. 331-345, Jan. 1997.

GAO, X. et al. Soil solution dynamics and plant uptake of cadmium and zinc by durum wheat following phosphate fertilization. **Plant Soil**, The Hague, v. 338, n. 1/2, p. 423-434, jan. 2011.

GIROTTTO, E. **Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquidos de suínos**. 2007. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

GIROTTTO, E. et al. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 4, p. 955-965, May/June 2010.

GOETZ, A. J. et al. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Science**, Champaign, v. 34, n. 5, p. 788-793, sep. 1986.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C. et al. Remoção de metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo em biofertilizante suíno utilizando macrófita aquática (*Eichornia crassipes*) como bioindicador. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 30, n. 1, p. 9-14, 2008.

GOODDY, D. C. et al. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. **European Journal Soil Science**, Oxford, v. 46, n. 2, p. 265-285, June 1995.

GRÄBER, I. et al. Accumulation of copper and zinc in Danish agricultural soils in intensive pig production areas. **Danish Journal Geography**, Copenhagen, v. 105, n. 1, p. 15-22, feb. 2005.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos, sedimentos e nas águas. In: \_\_\_\_\_. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. p. 345-390.

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

HAMADA, T. et al. Pathological study on beagles after long term oral administration of cadmium. **Toxicologic Pathology**, Jena, v. 19, n. 2, p. 138-147, feb. 1991.

HETTIARACHCHI, G. M.; PIERZYNSKI, G. M. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: Influence of plant growth. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 2, p. 564-572, mar./apr. 2002.

HOSSAIN, M. A.; FURUMAI, H.; NAKAJIMA, F. Competitive adsorption of heavy metals in soil underlying an infiltration facility installed in an urban area. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 59, n. 2, p. 303-310, 2009.

JING, Y. D.; HE, Z. L.; YANG, X. E. Adsorption-Desorption Characteristics of Mercury in Paddy Soils of China. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, n. 2, p. 680-688, marc./apr. 2008.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements: an environmental issue. **Geoderma**, Frederiksberg, v. 122, n. 2, p. 143-149, oct. 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRR, 1987. 315 p.

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton: CRC, 1992. 365 p.

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton: CRC, 2001. 413 p.

KILGOUR, D. W. et al. Potential Negative Consequences of Adding Phosphorus-Based Fertilizers to Immobilize Lead in Soil. **Journal of Environmental Quality**, Madson, v. 37, n. 5, p. 1733-1740, aug. 2008.

KONZEN, E. A. **Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos de suínos e cama de aves**. Sete Lagoas: EMBRAPA-CNPMS, 2003. 16 p. (Circular Técnica, 31).

KUNHIKRISHNAN, A. **Role of recycled water sources in the (im) mobilization and bioavailability of copper in soils**. 2011. 214 p. Thesis (Ph.D. in Engineering and the Environment) - University of South Australia, Melbourne, 2011.

LARINI, L. **Toxicologia**. 2. ed. São Paulo: Manole, 1993. 281 p.

LEBRE, R. et al. Intoxicação aguda por sulfato de cobre: caso clínico. **Revista da Sociedade Portuguesa de Medicina Interna**, Lisboa, v. 12, n. 4, p. 220-224, out./dez. 2005.

LEMOS, V. P. et al. Comportamento do arsênio em perfis de solos do Sítio Ilha de Terra de Caxiuanã-Pará. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 62, n. 2, p. 139-146, abr./jun. 2009.

LIAO, L.; SELIM, H. M. Competitive Sorption of Nickel and Cadmium in Different Soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 174, n. 10, p. 549-555, oct. 2009.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New Jersey: Blackburn, 2001. 449 p.

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. New York: Wiley, 1979. 450 p.

LINHARES, L. A. et al. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronómica**, Bogotá, v. 59, n. 3, 2010. Disponível em: <[http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/acta\\_agronomica/article/view/17659](http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/view/17659)>. Acesso em: 15 maio 2011.

LOGANATHAN, P. et al. Cadmium distribution in hill pastures as influenced by 20 years of phosphate application and sheep grazing. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 33, n. 5, p. 859-871, 1995.

LÓPEZ-MOSQUERA, M. E.; MOIRÓN, C.; CARRAL, E. Use of dairy-industry sludge as fertilizer for grasslands in northwest Spain: heavy metal level in the soil and plant. **Resource, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 30, n. 2, p. 95-109, Apr. 2000.

LUO, X. S. et al. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. A131, n. 1, p. 19-27, Mar. 2006.

LUX, A. et al. Root responses to cadmium in the rhizosphere: a review. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 62, n. 1, p. 21-37, sep. 2011.

LYNCH, S. M. et al. Vascular superoxide dismutase deficiency impairs endothelial vasodilator function through direct inactivation of nitric oxide and increased lipid peroxidation. **Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular Biology**, Dallas, v. 17, n. 11, p. 2975-2981, Nov. 1997.

MALAVOLTA, E. et al. Micronutrientes e metais pesados: essencialidade e toxicidade. In: PATERNIANI, E. (Ed.). **Ciência, agricultura e sociedade**. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2006. p. 117-154.

MARKLEY, C. T.; HERBERT, B. E. Arsenic risk assessment: the importance of speciation in different hydrologic systems. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 204, n. 1/4, p. 385-398, Apr. 2009.

MARQUES, J. J. G. S. M. et al. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Frederiksberg, v. 121, n. 1/2, p. 31-43, jul. 2004.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2<sup>nd</sup> ed. San Diego: Academic Press, 1995. 889 p.

MATTIAS, J. L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**. 2006. 165 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

MCBRIDE, M. B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH. **Soil Science**, Baltimore, v. 167, n. 1, p. 62-67, Jan. 2002.

\_\_\_\_\_. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MCBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In: STEWART, B. A. (Ed.). **Advances in Soil Science**. New York: Springer-Verlag, 1989. v. 10, p. 1-56.

\_\_\_\_\_. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n. 1, p. 5-18, Apr. 1995.

MCBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, n. 1/2, p. 139-156, 2001.

MCLAREN, R. G. Micronutrients and toxic element. In: BENBI, D. K. et al. (Ed.). **Handbook of processes and modeling in the soil-plant system**. New York: Haworth, 2003. p. 589-625.

MEEUS, C. de; EDULJEE, G. H.; HUTTON, M. Assessment and management of risks arising from cadmium in fertilizers. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 291, n. 1/3, p. 167-187, may 2002.

MEINERZ, C. C. et al. Substitution of Nitrogen Fertilization for Pig Waste in the Culture of Oat. **Revista Brasileira de Agroecologia**, Cruz Alta, v. 4, n. 2, p. 3617-3621, nov. 2009.

MEMON, A. R.; SCHRODER, P. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. **Environment, Science and Pollution Research**, Oxford, v. 16, n. 2, p. 162-175, Dec. 2009.

MENEZES, J. F. S. et al. **Estimativa da composição de dejetos líquidos de suínos da região de Rio Verde-GO em função da densidade**. Rio Verde: FESURV, 2007. 17 p. (Boletim Técnico, 5).

MIRANDA, J. et al. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no deflúvio de pequenos cursos de água. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 4, p. 633-647, jul./ago. 2006.

MIRETZKY, P.; FERNANDEZ-CIRELLI, A. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. **Environmental Chemistry Letters**, New York, v. 6, n. 1, p. 121-133, Feb. 2008.

MOREIRA, C. S.; ALLEONI, L. R. F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 3, p. 301-307, may/june 2010.

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**, Campinas, v. 28, n. 6, p. 965-971, dez. 2004.

NGOC, M. N.; DULTZ, S.; KASBOHM, J. Simulation of retention and transport of copper, lead and zinc in a paddy soil of the Red River Delta, Vietnam. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 129, n. 1/3, p. 8-16, jan. 2009.

NRIAGU, J. O. Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. In: NRIAGU, J. O.; MOORE, P. (Ed.). **Phosphate minerals**. London: Springer, 1984. p. 318-329.

\_\_\_\_\_. Paleoenvironmental research- tales told in lead. **Science**, Washington, v. 281, n. 5383, p. 1622-1623, sep. 1998.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. **Nature**, London, v. 333, n. 6169, p. 134-139, may 1988.

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 Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 807-812, out./dez. 2001.

OLIVEIRA, K. W. et al. Heavy metals in Oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, n. 4, p. 381-388, jul./aug. 2005.

OLIVEIRA, L. R. **Metais pesados e atividade enzimática em Latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em agronomia) - Faculdade de ciências agrárias e veterinárias-UNESP, Jaboticabal, 2008.

OTTE, P. F. et al. **Evaluation and revision of the CSOIL parameter set: proposed parameter set for human exposure modelling and deriving intervention values for the first series of compounds**. Netherlands: National Institute of Public Health and Environment, 2001. 125 p. (RIVM Report, 711701021).

PÉREZ, D. V.; CAMPOS, R. C. de. **Solução do solo: importância e extração por centrifugação**. Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2003. 36 p.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 377-384, mar./apr. 2004.

\_\_\_\_\_. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 4, p. 819-826, ago. 2007.

\_\_\_\_\_. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 6, p. 737-745, jun. 2003.

\_\_\_\_\_. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 4, n. 1, p. 42-47, jan./mar. 2009a.

\_\_\_\_\_. 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, 2001.

\_\_\_\_\_. Teores de As, Pb, Cd e Hg e fertilidade de solos da região do Vale do Alto Guaporé, sudoeste do estado de Mato Grosso. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 39, n. 1, p. 61-70, mar. 2009b.

POND, W. G. L.; WALKER JUNIOR, E. F. Effect of dietary Ca and Cd level of pregnant rats on reproduction and on dam and progeny tissue mineral concentrations. **Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine**, New York, v. 148, n. 3, p. 665-668, mar. 1975.

RANGEL, O. J. P. et al. Efeito de aplicações de lodos de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 3, p. 583-594, maio/jun. 2006.

REZANKA, T.; SIGLER, K. Biologically active compounds of semi-metals. **Phytochemistry**, Saint Paul, v. 69, n. 3, p. 585-606, Feb. 2008.

RODRIGUEZ, R. R. et al. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 33, n. 4, p. 642-649, jan. 1999.

ROMKENS, P. F. A. M.; SALOMONS, W. Cd, Cu, and Zn solubility in arable and forest soils: Consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. **Soil Science**, Baltimore, v. 163, n. 11, p. 859-871, nov. 1998.

SAKUMA, A. M.; CAPITANI, E. M. de; TIGLEA, P. Arsênio. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (Ed.). **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. p. 203-238.

SALATAS, J. H. et al. Metals that drive health-based remedial decisions for soils at U.S. **Human and Ecological Risk Assessment**, New Jersey, v. 10, n. 6, p. 983-997, May 2004.

SASTRE, J. et al. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 329, n. 1/3, p. 261-281, aug. 2004.

SATARUG, S. et al. Cadmium-induced nephropathy in the development of high blood pressure. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 157, n. 1, p. 57-68, Jan. 2005.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H. E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH and total metal burden. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 34, n. 7, p. 1125-1131, Feb. 2000.

SCHERER, E. E.; AITA, C.; BALDISSERA, I. T. **Avaliação da qualidade do esterco líquido de suínos da região Oeste catarinense para fins de utilização como fertilizante**. Florianópolis: EPAGRI, 1996. 46 p.

SCHERER, E. E.; BALDISSERA, I. T.; NESI, C. N. Propriedades químicas de um Latossolo Vermelho sob plantio direto e adubação com esterco de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 1, p. 123-131, jan./ fev. 2007.

SCHMIDT, J. P. Understanding phytotoxicity thresholds for trace elements in land applied sewage-sludge. **Journal of the Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 1, p. 4-10, Apr. 1997.

SEIDEL, E. P. et al. Aplicação de dejetos de suínos na cultura do milho cultivado em sistema de plantio direto. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 32, n. 2, p. 113-117, apr. 2010.

SHAHEEN, S. M. et al. Distribution Coefficient of Copper in Different Soils from Egypt and Greece. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 40, n. 1/6, p. 214-226, mar. 2009.

SHAW, B. P.; SAHU, S. K.; MISHRA, R. K. Heavy metal induced oxidative damage in terrestrial plants. In: PRASAD, M. N. V. (Ed.). **Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems**. 2<sup>nd</sup> ed. New Delhi: Springer, 2004. p. 84-126.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido**. 2002. 181 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, M. L. A. et al. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 56, n. 4, p. 742-749, out./dez. 1999.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 5, p. 517-568, 2002.

SMITH, K. M.; DAGLEISH, M. P.; ABRAHAMS, P. W. The intake of lead and associated metals by sheep grazing mining-contaminated floodplain pastures in mid-Wales, UK: II., metal concentrations in blood and wool. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 5, p. 1035-1042, Feb. 2010.

SMITH, K. M. et al. The intake of lead and associated metals by sheep grazing mining-contaminated floodplain pastures in mid-Wales, UK: I., soil ingestion, soil-metal partitioning and potential availability to pasture herbage and livestock. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 12, p. 3731-3739, June 2009.

SMOLDERS, E. et al. Effect of soil solution chloride on cadmium availability to Swiss chard. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 2, p. 426-431, mar./apr. 1998.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2004.

SODRÉ, F. F.; COSTA, A. C. S. da; LENZI, E. Adsorção de cobre em solos tropicais com diferentes mineralogias. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 21, n. 3, p. 483-489, 1999.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. da; Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324-330, maio/junho 2001.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic, 1995. 267 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford University Press, 1989. 329 p.

\_\_\_\_\_. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1984. 234 p.

STAUNTON, S. Sensitivity analysis of the distribution coefficient, Kd, of nickel with changing soil chemical properties. **Geoderma**, Frederiksberg, v. 122, n. 2/4, p. 281-290, Feb. 2004.

\_\_\_\_\_. Usefulness and limitations of the distribution coefficient, Kd, in understanding and predicting the fate of trace metals in soil. In: SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 15., 2001, Wrocław. **Proceedings...** Wrocław: Polish Society of Humic Substances, 2001. p. 49-50.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Marcel-Dekker, 1993. 362 p.

TUNNEY, H. Fertilizer value of livestock wastes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON LIVESTOCK WASTES, 3., 1975, Saint Joseph. **Proceedings...** Saint Joseph: American Society of Agricultural & Biological Engineers, 1975. p. 594-597.

UNAMUNO, V. Y. R. et al. Effect of Physicochemical Soil Characteristics on Copper and Lead Solubility in Polluted and Unpolluted Soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 174, n. 11, p. 601-610, nov. 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 40 CFR part 503: standards for the use or disposal of sewage sludge. **Proposed Rule**, Washington, v. 58, n. 32, p. 9248-9415, 1993.

\_\_\_\_\_. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: \_\_\_\_\_. **SW-846: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods**. Washington, 1998. p. 1-20.

\_\_\_\_\_. National primary drinking water regulations, arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring. **Proposed Rule**, Washington, v. 65, n. 121, p. 38888-38983, June 2000.

\_\_\_\_\_. **Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste: EPA/600/R-05/074**. Washington, 2005. 93 p.

VEERESH, H. et al. Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge. **Environmental Geology**, Berlin, v. 44, n. 3, p. 363-370, apr. 2003.

VENDRAME, P. R. S. et al. Disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na Região do Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 6, p. 859-864, jun. 2007.

VIAENE, M. K. et al. Cadmium: a possible etiological factor in peripheral polyneuropathy. **Neurotoxicology**, Little Rock, v. 20, n. 1, p. 7-16, Feb. 1999.

VULKAN, R. et al. Copper speciation and impacts on bacterial biosensors in the pore water of copper contaminated soils. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 34, n. 24, p. 5115-5121, nov. 2000.

WAALKES, M. P.; OBERDORSTER, G. Cadmium carcinogenesis. In: FOULKES, E. D. (Ed.). **Biological effects of heavy metals**. Boca Raton: CRC, 1990. p. 129-158.

WANG, S.; MULLIGAN, C. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 138, n. 3, p. 459-470, Sept. 2006.

WEI, S.; ZHOU, Q. Trace elements in agro-ecosystems. In: \_\_\_\_\_. **Trace elements as contaminants and nutrients consequences in ecosystems and human health**. New Jersey: Wiley, 2008. p. 55-80.

WHITE, P. J.; BROWN, P. H. Plant nutrition for sustainable development and global health. **Annals of Botany**, London, v. 105, n. 7, p. 1073-1080, Apr. 2010.

WOLT, J. **Soil solution chemistry**: application to environmental science and agriculture. New York: Wiley Interscience, 1994. 345 p.

## APÊNDICE

### APÊNDICE A Teores de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na solução do solo

Adubações	Profundidades (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-90	90-120
25 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	0,050	0,057	0,080	ND*	0,078	0,078
50 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	0,090	0,081	0,116	0,070	0,084	0,217
50 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} + \text{N}$	0,080	0,090	0,069	0,087	0,117	0,232
75 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	0,100	0,056	0,098	0,101	0,156	0,139
100 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	0,070	0,138	ND*	0,085	ND*	0,083
Químico	0,090	0,179	0,129	0,144	0,405	0,401
Controle	0,114	0,105	0,085	0,112	0,111	0,148
Referência	0,320	ND*	0,067	ND*	0,073	0,087

\*ND- não detectado

### APÊNDICE B Teores de Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na solução do solo

Adubações	Profundidades (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-90	90-120
25 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	0,0070	0,0045	0,0054	0,0022	0,0020	0,0035
50 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	0,0040	0,0050	0,0032	0,0072	0,0031	0,0098
50 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} + \text{N}$	0,0060	0,0027	0,0032	0,0037	0,0040	0,0110
75 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	0,0040	0,0040	0,0066	0,0020	0,0020	0,0024
100 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	0,0180	0,0115	0,0038	0,0019	0,0065	0,0130
Químico	0,0063	0,0030	0,0037	0,0790	0,0050	0,0032
Controle	0,0034	0,0024	0,0067	0,0040	0,0061	0,0040
Referência	0,0020	0,0019	0,0038	0,0021	0,0020	0,0060

APÊNDICE C Teores de Cd ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) na solução do solo

Adubações	Profundidades (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-90	90-120
25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	0,245	0,178	0,096	0,097	0,212	0,083
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	0,050	0,108	0,110	0,126	0,142	0,212
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> +N	0,080	0,104	0,087	0,153	0,147	0,129
75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	0,077	0,207	0,151	0,050	0,129	0,046
100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	0,070	0,132	0,055	0,095	0,082	0,587
Químico	0,116	0,052	0,104	0,040	0,205	0,177
Controle	0,071	0,106	0,104	0,072	0,176	0,042
Referência	ND*	0,117	0,210	0,048	0,171	0,218

\*ND- não detectado

APÊNDICE D Teores de Pb ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) na solução do solo

Adubações	Profundidades (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-90	90-120
25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	0,368	0,549	0,442	0,512	ND*	0,575
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	4,707	0,590	0,436	0,579	0,606	1,454
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> +N	1,505	0,434	0,479	0,561	0,824	0,522
75 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	0,949	0,742	0,493	0,958	0,620	0,761
100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	0,806	0,931	0,464	0,410	0,411	0,867
Químico	1,179	2,157	0,497	2,948	1,234	ND*
Controle	0,565	0,385	0,403	0,698	0,995	0,425
Referência	ND*	ND*	0,332	0,731	ND*	0,369

\*ND- não detectado