



**FRACIONAMENTO DE Cd, Cu, Pb E Zn EM
SOLOS OXÍDICOS: PROPOSTA DE
METODOLOGIA E SUA APLICABILIDADE
PARA ÁREA CONTAMINADA**

JÚLIO CÉSAR BERTONI

2003

JÚLIO CÉSAR BERTONI

**FRACIONAMENTO DE Cd, Cu, Pb E Zn EM SOLOS
OXÍDICOS: PROPOSTA DE METODOLOGIA E SUA
APLICABILIDADE PARA ÁREA CONTAMINADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso de
Doutorado em Agronomia, área de concentração
em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção de
título de "Doutor".

Orientador:

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS
MINAS GERAIS -
2003

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

Bertoni, Júlio César

Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em solos oxidicos: proposta de metodologia e sua aplicabilidade para área contaminada / Júlio César Bertoni. -- Lavras : UFLA, 2003.

117 p. : il.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Tese (Doutorado) – UFLA

Bibliografia.

1. Biodisponibilidade. 2. Seletividade. 3. Elementos-traço. 4. Resíduo industrial. 5. Geoquímica. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-631.45

-631.64

JÚLIO CÉSAR BERTONI

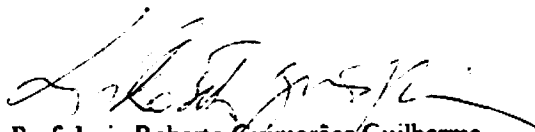
**FRACIONAMENTO DE Cd, Cu, Pb E Zn EM SOLOS
OXÍDICOS: PROPOSTA DE METODOLOGIA E SUA
APLICABILIDADE PARA ÁREA CONTAMINADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Doutorado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "Doutor".

APROVADA em 29 de maio de 2003

Profa. Janice Guedes de Carvalho
Prof. Luiz Arnaldo Fernandes
Prof. Nilton Curi
Prof. Ruy Carvalho

UFLA
UFMG
UFLA
UFLA



Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
UFLA
(Orientador)

**LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL**

À Deus
OFEREÇO

À minha filha
Júlia, o melhor de
todos os presentes
de Deus
DEDICO

À minha mãe Lourdes, pela
lição de vida, meu pai
Antônio e meus irmãos
Rita, Débora, William e
Alessandra
TUDO MEU CARINHO

*"...A vida é combate,
Que os fracos abate,
Que os fortes, os bravos,
Só pode exaltar..."*
(Gonçalves Dias)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela oportunidade de realizar o curso e pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme (Bebeto), pela orientação, amizade e compreensão.

Ao Professor Paulo César Gomes (*in memoriam*), pelo apoio na continuidade de seus trabalhos.

Aos membros da banca, Janice Guedes de Carvalho, Nilton Curi, Ruy Carvalho e Luiz Arnaldo Fernandes pelas críticas e sugestões, colaborando para a concretização deste trabalho, e também pela amizade incondicional.

Aos Professores Alfredo Scheid Lopes e Bebeto, por acreditarem em mim, e a quem devo grande parte do meu futuro profissional.

A todos amigos, pela convivência diária, em especial à Janice, Ana Rosa, Romilson, Renê, Nilton Curi, Ruy, a “Turma da Peteca” e a “Turma da Cidade” que, inconscientemente, me ajudaram a superar momentos difíceis, construindo uma sólida amizade entre nós.

À todo corpo docente, discente e, principalmente, aos funcionários e aos amigos Leonardo (Bufinho) e Dedé, que auxiliaram na execução deste trabalho.

Agradeço especialmente à minha filha Júlia que, mesmo estando longe, é o motivo e a inspiração da minha vida.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1 Elementos-traço no solo	4
2.2 Fracionamento de elementos-traço	7
2.3 Extratores utilizados em análises de rotina	13
2.4 Extratores utilizados em fracionamento de elementos-traço em solos	14
2.3.1 Fração trocável	14
2.4.2 Fração matéria orgânica	15
2.4.3 Fração óxidos de Fe (Mn)	16
2.4.4 Fração óxidos de Al	17
2.4.5 Fração residual	18
3 MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 Seleção da metodologia mais adequada para quantificação dos metais na fração óxido de Fe e Al	19
3.1.1 Fração óxido de Fe	20
3.1.2 Metais ligados aos óxidos de alumínio	22
3.2 Fracionamento dos metais Cu, Cd, Pb e Zn	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Fração óxidos de Fe	31
4.2 Fração óxidos de Al	33
4.3 Distribuição dos metais Cd, Cu, Pb e Zn nas frações dos solos	34
4.3.1 Cádmio	36
4.3.2 Zinco	48
4.3.3 Cobre	58
4.3.4 Chumbo	69
4.3.5 Afinidade relativa dos metais para com as frações dos solos	77
4.3.6 Teores de Cd, Cu, Zn e Pb extraídos por Mehlich-1 e DTPA	83
5 CONCLUSÕES	90
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
ANEXOS	106

RESUMO

BERTONI, Júlio César Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em solos oxídicos: proposta de metodologia e sua aplicabilidade para área contaminada. 2003. 117 p. Tese. (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

O fracionamento, usado para identificar as associações de elementos-traço (ETs) com os principais constituintes dos solos, é uma ferramenta útil para avaliação da potencial disponibilidade dos ETs no ambiente. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Química e Mineralogia do Departamento de Ciência do Solo da UFLA com os seguintes objetivos: (i) propor uma metodologia para extração de Cd, Cu, Pb e Zn a partir dos métodos descritos por Mann & Ritchie (1993) (MR) e Gomes et al. (1997), e avaliar sua eficiência e seletividade para a extração de metais ligados aos óxidos de Fe e Al; (ii) analisar a aplicabilidade da metodologia proposta em (i), observando as associações destes ETs com as frações geoquímicas de amostras de solo contaminado (SC) de uma área de despejo de resíduos industriais oriundos da extração e processamento de Zn e de solo não contaminado (NC) tratados com diversos amenizantes (calcário, gesso, vermicomposto, serragem e solomax, em diversas doses), através de análises de fracionamento; e (iii) avaliar a eficiência de extrações simples com DTPA e Mehlich-1 na biodisponibilidade de Cd, Cu, Pb e Zn, bem como verificar se há relação entre os teores nas frações e os teores extraídos por Mehlich-1, DTPA e os teores absorvidos por plantas de sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth.) cultivadas nestes solos. As frações, operacionalmente definidas com base nos extratores, foram: i) trocável: extraída com BaCl_2 ; ii) associados à matéria orgânica: extraída com NaClO ; iii) associados a óxidos de Fe: extraída com $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; iv) associados a óxidos de Al: extraída com NaOH ; v) residual: extraída com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$; e vi) total: determinada em extração única com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$. As metodologias de MR, com uma extração extra e a do NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ (relação solo:solução 1:40), mostraram-se adequadas para a extração dos metais ligados aos óxidos de Fe e Al, respectivamente. No NC, maior proporção de todos os ETs estava na fração residual. No SC, maiores teores de Cd ocorreram na fração trocável, tendo o calcário promovido uma redistribuição para as demais frações. O Cu ocorreu principalmente na fração óxidos de Fe, sendo pouco influenciado pelos amenizantes. O Zn ocorreu, sobretudo na fração óxido de Al, e o Pb, na fração óxidos de Fe, seguida pelos óxidos de Al. O calcário foi o amenizante que proporcionou as maiores reduções na fração trocável, para todos os ETs. Apenas para Cd e Zn, no SC, foram

*Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA

observadas correlações entre o teor trocável e os teores absorvidos pelas plantas de sabiá. O Cu e o Pb apresentaram correlações negativas entre o teor na matéria orgânica e os teores nas plantas, enquanto Zn e Cd apresentaram correlações positivas. No SC, Cd e Zn-DTPA se correlacionaram com os teores nas plantas ao passo que correlações entre os ETs e Mehlich-1 só foram observadas para o Cd. Apesar de estar em menor concentração molar no solo SC, em relação aos demais ETs, proporcionalmente o Cd foi o elemento mais absorvido pelas plantas de sabiá. O fracionamento se mostrou promissor para a discriminação dos tratamentos que promovem uma maior retenção dos metais Cd, Cu, Pb e Zn em solos multicontaminados com estes elementos.

*Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA

ABSTRACT

BERTONI, Júlio César. Fractionation of Cd, Cu, Pb, and Zn in oxidic soils: proposition of a methodology and its applicability to a contaminated area. 2003. 117 p. Thesis. (Doctorate in Soil Science and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

Chemical fractionation, which is used for the identification of the different forms or associations of trace elements (TE) with the main soil constituents, is a useful tool for evaluating the potential bioavailability and mobility of these TE in the environment. This chemical fractionation study was performed in the Soil Mineralogy and Chemistry Laboratory at the Department of Soil Science, Federal University of Lavras, Lavras (MG), Brazil, with the following objectives: (i) to propose a methodology for extraction of Cd, Cu, Pb, and Zn based on the previous work of Mann & Ritchie (1993) (MR) and Gomes et al. (1997), and to evaluate its efficiency and selectivity for the extraction of TE on Fe and Al oxides; (ii) to evaluate, via the methodology selected in (i), in which fractions of an uncontaminated soil (NC) and a contaminated soil (SC), treated with different soil amendments (lime, gypsum, organic compost, sawdust, and solomax), the metals Cd, Cu, Pb, and Zn were preferentially retained; and iii) to study if there was a relationship between TE content in these fractions and the amount of TE extracted by either Mehlich-1 or DTPA, as well as the amount absorbed by Sabiá plants (*Mimosa caesalpinifolia* Benth.), cultivated in these samples. The TE fractions were operationally defined on the basis of the extractant used, as follows: i) exchangeable: extracted with BaCl_2 ; ii) associated with organic matter: extracted with NaClO ; iii) associated with Fe oxides: extracted with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; iv) associated with Al oxides: extracted with NaOH ; v) residual: extracted with $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$; and vi) total TE contents: determined with a single extraction using $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$. The distribution of TE in the different fractions varied between samples and was influenced by the presence of the soil amendments. Cadmium was found in SC samples mostly in the exchangeable fraction and lime promoted the redistribution of this element among other fractions, thus reducing exchangeable Cd. Copper was found mainly associated with Fe oxides and soil amendments had little influence upon the forms of this TE. Zinc was found mainly in the Al-oxide fraction in the SC sample. Lime was the amendment that decreased the most the exchangeable Zn. Lead occurred mostly in the Fe-oxide fraction,

* Adviser: Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA

followed by the Al-oxide fraction. Lime was the amendment that provided the greatest reduction in exchangeable fractions of all TE. However, correlations between the amounts of exchangeable TE and those extracted by the plant (Sabiá) were found only for Cd and Zn, in the SC sample. Copper and Pb extracted by NaClO (organic matter-fraction) were negatively correlated with the amount of these TE in the plant, whereas the reverse was observed for Zn and Cd. DTPA extracted-Cd and Zn in SC soil samples were positively correlated with the amounts extracted by the plant. For the Mehlich-1 extractant, a good relationship was found only for Cd. Although Cd was the TE with the smaller content in the SC sample (on a molar basis) its absorption by the plants was proportionally the greatest among all TE. The chemical fractionation proved to be adequate for discriminating remediation treatments that promote TE retention in soil samples multicontaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn.

* Adviser: Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento urbano e industrial e o aumento na exploração do solo para atender à demanda por alimentos, passaram a existir desequilíbrios na natureza resultando em alterações na qualidade ambiental e do solo. Entre estas alterações, atualmente tem-se destacado a contaminação dos solos por elementos-traço (ETs), devido ao grande impacto que ocasionam ao solo e aos seres vivos. A exposição de humanos e animais aos metais pode ocorrer através de transferência pela cadeia alimentar, ingestão do pó carreado pelo vento ou ingestão direta de solo (Alloway, 1990). Estudos epidemiológicos têm mostrado um maior índice de doenças crônicas renais, doenças de coração, câncer de pele e anemia em pessoas que vivem por mais de 5 anos em áreas de mineração contendo alta concentração de Cd, Pb e Zn. Nestes locais, também há relatos de que 10–20% das crianças de 6–72 meses de idade apresentaram concentrações de Pb no sangue maiores que $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ (USEPA, 1995). Acima deste valor, problemas neurotoxicológicos já começam a surgir (USEPA, 1995).

Em condições de maior acidez, a disponibilidade dos metais catiônicos aumenta. Essa acidez, inerente à maioria dos solos intemperizados das regiões tropicais, juntamente com a acidez causada por alguns fertilizantes e a acidificação da rizosfera de algumas plantas, contribui para que o potencial poluidor desses metais seja maior nestas regiões. Em detrimento da maior acidez desses solos, há uma maior concentração de óxidos, principalmente de Fe e Al, os quais são constituintes coloidais do solo capazes de adsorver grandes quantidades de elementos-traço, sendo, portanto, importantes em afetar a concentração destes metais na solução do solo. Também merece destaque, nas regiões tropicais, a persistência de altas temperaturas na atmosfera e no solo, contribuindo para acclerar a velocidade das reações químicas responsáveis pela maior atividade desses contaminantes no solo e organismos em geral.

O conhecimento da concentração total de elementos-traço não é suficiente para avaliar o impacto ambiental que o mesmo está ocasionando. Isso porque o teor total fornece apenas a concentração máxima do elemento, não fornecendo nenhuma informação sobre a potencial mobilidade ou biodisponibilidade do elemento no ambiente. Estes fatores dependem da especiação do elemento em solução, das suas interações com a fase sólida e de suas associações geoquímicas. Por esta razão, a determinação das espécies dos elementos-traço em solução é importante para avaliar seu comportamento no ambiente e sua capacidade de mobilização. A concentração total no solo pode ser útil para a caracterização da intensidade da contaminação, mas é a especiação de elementos-traço, através da extração com agentes extratores seletivos, que dará informações adicionais sobre as reações fundamentais que estão governando o comportamento dos mesmos no solo (Tisdell & Breslin, 1995). Além disso, a utilização da técnica da extração seqüencial, formalmente denominada de fracionamento pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Templeton et al., 2000), permite um melhor entendimento de como as práticas de manejo interferem na dinâmica dos metais com relação aos diversos constituintes do solo. A adoção de práticas de manejo mais adequadas, por sua vez, possibilita minimizar os efeitos tóxicos dos elementos-traço presentes no solo.

Entretanto, não existe uma padronização para esquemas de fracionamento e cada pesquisador utiliza seu próprio esquema ou uma modificação de um modelo desenvolvido por outro. Alguns esquemas anteriores têm sido usados como modelos para os mais recentes (LeRiche & Weir, 1963; Gibbs, 1973; McLaren & Crawford, 1973; Gupta & Chen, 1975). Dos vários métodos de fracionamento, aquele proposto por Tessier et al. (1979) é o mais freqüentemente seguido, embora os usuários desta técnica estejam cientes de suas limitações, uma das quais é a de que nenhum dos elementos é completamente removido, no estágio predito pelo método, por causa da redistribuição dos elementos (Shan & Chen, 1993).

Além da falta de padronização entre os métodos, dificultando a comparação de resultados, e das limitações intrínsecas de cada um, não existe uma metodologia adaptada para solos tropicais, freqüentemente com elevados teores de óxidos de Fe e Al. Tal fato é mais evidenciado no que diz respeito aos óxidos de Al, não contemplado pela maioria das metodologias utilizadas até então. Uma primeira tentativa neste sentido foi realizada por Gomes et al. (1997) que, com base em Mann & Ritchie (1993), propuseram uma metodologia que leva em consideração a fração de metais associados aos óxidos de Al. Entretanto, segundo os autores, sua aplicabilidade ainda é restrita devido a limitações, principalmente no que diz respeito à eficiência e à seletividade da extração de metais associados tanto aos óxidos de Fe quanto aos óxidos de Al. Segundo estes autores, ainda há necessidade de um maior número de estudos para escolha da metodologia mais adequada para avaliar os metais ligados aos óxidos de Al.

Em vista do que foi exposto, o presente estudo teve como objetivos: (i) a partir dos métodos descritos por Mann & Ritchie (1993) e Gomes et al. (1997), propor uma metodologia para extração de Cd, Cu, Pb e Zn e avaliar sua eficiência e seletividade para a extração de metais ligados aos óxidos de Fe e Al; (ii) analisar a aplicabilidade da metodologia proposta em i, observando as associações destes ETs com as frações geoquímicas de amostras de solo contaminado (SC) de uma área de despejo de resíduos industriais oriundos da extração e processamento de Zn e solo não contaminado (NC), tratadas com diversos amenizantes de fitotoxidez causada pelo excesso de ETs (calcário, gesso, vermicomposto, serragem e solomax, em diversas doses), através de análises de fracionamento; e (iii) avaliar a eficiência de extrações simples com DTPA e Mehlich-1 na biodisponibilidade de Cd, Cu, Pb e Zn, bem como verificar se há relação entre os teores nas frações e os teores extraídos por Mehlich-1, DTPA e os teores absorvidos por plantas de sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth.) cultivadas nestes solos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Elementos-traço no solo

A expressão *metal pesado* se aplica a elementos que têm peso específico maior que 5 g cm^{-3} (Sparks, 1995). Esse termo engloba um grupo de metais, semimetais e até não metais (Se), e inclui tanto elementos essenciais aos seres vivos (por exemplo, Cu, Zn, Mn, Co, Mo) como aqueles não essenciais e possivelmente tóxicos (por exemplo, Pb, Cd, Hg, As, Ti, V) (Alloway, 1990). No entanto, o termo elementos-traço (ETs) tem sido preferido em diversas publicações recentes que tratam desse assunto (McBride, 1994; Sparks, 1995; Stumm & Morgan, 1996; Hayes & Traina, 1998; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Marques et al., 2002) em detrimento da expressão *metal pesado*, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química (por exemplo, IUPAC), tendo se tornado, por isso, sem sentido (Duffus, 2001). Por este motivo, doravante optou-se por utilizar preferencialmente a terminologia elemento-traço neste trabalho.

A contaminação dos solos por elementos-traço é hoje um tema bastante discutido, em parte, devido à conscientização pública e científica a respeito dos impactos ambientais que os mesmos ocasionam. Entre os mais conhecidos, principalmente Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn e Zn são usados na indústria, e destes, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn são considerados os mais perigosos. Adicionalmente, As e Cr têm sido, algumas vezes, associados a problemas de saúde. Assim sendo, maior atenção tem sido dada, nas últimas décadas, para o monitoramento e manejo de elementos-traço, principalmente daqueles não essenciais (potencialmente tóxicos), de modo a reduzir sua entrada na cadeia alimentar (Singh & Steinnes, 1994).

De acordo com Alloway (1990) e Kabata-Pendias & Pendias (1992), o aumento anormal das concentrações de elementos-traço nos solos resulta da deposição atmosférica, da aplicação de pesticidas, resíduos orgânicos e inorgânicos, fertilizantes, corretivos e água de irrigação. Segundo Ferguson

(1989). tais elementos estão usualmente presentes no ar como partículas aerossóis com tamanho variável de 0,005–20 μm , com um tempo médio de residência de 10–30 dias, podendo contaminar os solos a vários quilômetros do local da emissão. Constituem-se, portanto, na principal fonte de contaminação de áreas agrícolas próximas a complexos industriais (Alloway, 1990).

As elevadas concentrações de elementos-traço encontradas em alguns solos também podem ocorrer devido ao intemperismo do material de origem, rico nestes elementos. Ressalta-se, porém, que a concentração de elementos-traço nos principais tipos de rochas (materiais de origem) é baixa (Singh & Steinnes, 1994; Kabata-Pendias & Pendias, 2001), prevalecendo as contaminações através de fontes antropogênicas. Estima-se que a emissão antropogênica de As, Cd, Cu, Ni e Zn excede as adições destes metais por fonte natural em duas ou mais vezes: no caso do Pb, a razão entre emissão antropogênica e natural é aproximadamente dezessete (Nriagu & Pacyna, 1988). Em muitas partes do mundo, particularmente nas vizinhanças de áreas urbanas e industriais, têm-se relatos de altas concentrações de elementos-traço (Singh & Steinnes, 1994).

Um outro aspecto que tem chamado atenção mundialmente é a contaminação do solo por elementos-traço devido à sua presença em diversos insumos adicionados ao solo, como corretivos e fertilizantes. Entretanto, como no Brasil a taxa de utilização desses insumos ainda é pequena, quando comparada à da agricultura dos países desenvolvidos, este tipo de contaminação torna-se muito pontual, prevalecendo aquelas ocasionadas pela adição ou deposição de materiais contaminados (poluição atmosférica, lodo de esgoto, pesticidas, resíduos industriais, mineração, etc.).

A disponibilidade dos elementos-traço catiónicos é aumentada sob condições de maior acidez. Portanto, o pH ácido da maioria dos solos intemperizados das regiões tropicais, juntamente com a acidez ocasionada por alguns fertilizantes e a produção de agentes quelantes, e os menores valores de pH encontrados na rizosfera de algumas plantas (Amaral

Sobrinho et al., 1992). associados à acidificação do solo por chuvas ácidas, poderão contribuir para que o potencial de contaminação desses metais seja maior em regiões tropicais. A contaminação superficial do solo freqüentemente serve como fonte de contaminação para o lençol freático e águas superficiais.

Em contrapartida à maior acidez normalmente encontrada nos solos tropicais, favorecendo a dessorção de metais, os mesmos apresentam elevados teores de óxidos na fração argila, os quais podem dificultar essa dessorção. Portanto, mais estudos devem ser conduzidos para um melhor entendimento da disponibilidade dos metais nesses solos.

A contaminação do solo por elementos-traço está ligada a processos de acúmulo e transporte dessas espécies que dependem, em grande parte, das suas interações com a fase sólida do sistema. Tais interações são bastante complexas e envolvem reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxi-redução, tanto com a fase inorgânica quanto com a orgânica dos mesmos (Sposito, 1989; Alloway, 1990; Amaral Sobrinho, 1993; Guilherme et al., 2002). Estas interações complexas são os principais fatores que controlam a mobilidade e a biodisponibilidade de metais em solos (Singh & Steinnes, 1994). Assim, o conhecimento apenas da concentração total de metais não é suficiente para avaliar o impacto ambiental que o mesmo está ocasionando.

A análise total pode dar informação acerca de possíveis enriquecimentos do solo com elementos-traço, mas geralmente, e para a maioria dos elementos, não há critérios suficientes para estimar seu efeito biológico, a partir do teor total. Isto porque é a forma química do metal no solo que determina sua capacidade de mobilização e comportamento no ambiente. Os metais podem estar distribuídos em muitos componentes do solo e podem estar associados a ele de diferentes modos. A natureza desta associação tem sido freqüentemente referida como uma *especificação*, muito embora este termo seja mais adequado para soluções aquosas (Davidson et al., 1998), não discriminando associações com as fases sólidas. É a *forma*

química ou *associação* com a fase sólida que determina a mobilidade e biodisponibilidade dos metais para outros compartimentos ambientais (tais como água, planta, e biota) quando as condições físico-químicas são favoráveis. Mudanças nas condições ambientais, tais como acidificação, potencial redox ou aumento na concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos, podem causar a remobilização do elemento-traço da fase sólida para a fase líquida, favorecendo o espalhamento da contaminação (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Sendo assim, a identificação dos principais sítios de ligações e as fases do solo em que os elementos-traço estão associados é uma poderosa ferramenta para avaliar o seu potencial de remobilização e biodisponibilidade. Além disso, o fracionamento dos ETs com agentes extratores seletivos dá informações adicionais sobre as reações fundamentais que estão governando o comportamento dos metais no solo (Ramos et al., 1994). Como a determinação diretamente na fase sólida é mais difícil, as frações são operacionalmente definidas com base nos reagentes utilizados em cada fase do fracionamento (Davidson et al., 1998; Abreu et al., 2002).

2.2 Fracionamento de elementos-traço

O uso de fracionamento para ETs é abordado, do ponto de vista da fertilização, para corrigir deficiências e para eliminar ou inativar quantidades tóxicas para as plantas (Shuman, 1985) e tem aumentado como resultado do crescente interesse da remediação *in-situ* de solos contaminados (Pierzynski et al., 1998). O fracionamento ficou crescentemente popular nos últimos anos por proporcionar a possibilidade de obter o melhor extrator para o solo, advindo do entendimento das frações que estão fornecendo cada elemento às plantas. É uma técnica que também tem sido largamente empregada para determinação das formas ou associações de elementos-traço em solos poluídos e em solos que receberam lodo de esgoto (Chang et al., 1984; Levy et al., 1992; Ramos et al., 1994; Walker et al., 2003).

Apesar dos métodos de fracionamento serem complexos e, às vezes, não específicos para determinada fase, mostram, em função do ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento nas mesmas. No fracionamento de metais para análise, a mesma amostra é tratada, sucessivamente, com diferentes reagentes, de forma a caracterizar concentrações de elementos-traço em cada fração (Pickering, 1981). Geralmente, estes esquemas usam uma seqüência de reagentes de reatividade crescente no processo de dissolução. Entretanto, não existe uma padronização para esquemas de fracionamento e cada pesquisador usa seu próprio esquema ou uma modificação de um modelo desenvolvido por outro. Alguns esquemas anteriores (LeRiche & Weir, 1963; Gibbs, 1973; McLaren & Crawford, 1973; Gupta & Chen, 1975; Tessier et al., 1979; Shuman, 1979) têm sido usados como modelos para os mais recentes (Shuman, 1985; Mann & Ritchie, 1993; Gomes et al., 1997).

Dentre os problemas encontrados por vários autores (Shuman, 1985; Kheboian & Bauer, 1987; Pickering, 1986; Rauret et al., 1989), independentemente do esquema de especiação utilizado para obtenção das diferentes frações, foram relatados os seguintes: (a) a seletividade limitada dos extratores; (b) redistribuição dos elementos traços entre as fases durante a reação do extrator com uma fase físico-química particular; e (c) sobrecarga do sistema químico se o conteúdo de metais é muito alto. Para evitar parcialmente estes problemas, Rauret et al. (1989) propuseram conduzir sucessivas extrações em cada um dos passos propostos por Tessier et al. (1979), metodologia também utilizada por Ramos et al. (1994).

Dos vários métodos de fracionamento disponíveis, o proposto por Tessier et al. (1979) é aquele mais freqüentemente seguido (Rauret et al., 1988; Spvacková & Kucera, 1989; Pardo et al., 1990; Calvet et al., 1990; Vicente-Beckett et al., 1991; Ribeiro-Filho et al., 2001). Este método divide os metais nas frações trocável (MgCl_2 : 1 mol L^{-1} a pH 7,0), ligados ao carbonato (NaOAc 1 mol L^{-1} , ajustado a pH 5,0 com HOAc), ligados aos óxidos de Fe e Mn ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ — cloridrato de hidroxilamina — 0,04 mol

L⁻¹ em HOAc a 0.25 L L⁻¹ a 96°C). ligados à matéria orgânica (H₂O₂ a 0.30 mol L⁻¹ ajustado a pH 2.0 com HNO₃ e, em seguida, NH₄OAc 3.2 mol L⁻¹) e residual (HF/HClO₄ concentrados). Este procedimento controla cuidadosamente os parâmetros envolvidos na solubilização do metal extraído pelo tampão ácido acético-acetato (pH=5), pelo cloridrato de hidroxilamina e pelo peróxido de hidrogênio. Entretanto, os próprios autores ressaltam algumas imperfeições do método: (a) o método foi utilizado para amostras de sedimentos; (b) o extrator cloreto de magnésio não retirou todos os metais considerados trocáveis; (c) a fração cloridrato de hidroxilamina em ácido acético pode ter extraído parte dos metais ligados à matéria orgânica; e (d) a água oxigenada (H₂O₂), em razão da oxidação incompleta da matéria orgânica, pode ter contribuído para aumentar a quantidade dos metais na forma residual.

A metodologia proposta por Shuman (1985) é uma modificação de seu trabalho de 1979, no qual dois problemas foram notados. O mais óbvio foi o uso de H₂O₂ para a fração orgânica, que também dissolve óxidos de Mn. Deste problema resulta o fato de que a fração orgânica é erroneamente alta em elemento que na verdade estaria retido nos óxidos de Mn, para solos com altos teores destes óxidos. Um alternativo oxidante para a matéria orgânica (NaClO) que não dissolve óxidos de Mn tem sido proposto (Shuman, 1983; Singh et al., 1988). O segundo problema ocorreu porque os óxidos de Fe não poderiam ser dissolvidos usando ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, uma vez que este reagente é normalmente contaminado com Zn. Como procedimento alternativo ao ditionito-citrato-bicarbonato, Shuman (1982) propôs o uso do ácido ascórbico e do ácido oxálico.


Uma das metodologias atuais que corrige algumas imperfeições daquelas mais antigas é a de Mann & Ritchie (1993), os quais empregaram a seguinte metodologia de extração fracionada para Cd, em amostras de solos: KCl 0,005 mol L⁻¹ (solúvel); BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ (trocável); NaClO 0,7 mol L⁻¹ a pH 8,5 (orgânica); oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico

a pH 3.0 (óxidos de Fe); e $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ e HCl 6 mol L^{-1} (residual). Essas frações foram consideradas as principais formas de associação de metais em solos não-calcareos, os quais apresentam baixos teores de Mn. Este esquema é similar ao desenvolvido por McLaren & Crawford (1973), Tessier et al. (1979) e Shuman (1985) para outros elementos-traço.

Considerando as características de solos desenvolvidos sob clima tropical, a metodologia de Mann & Ritchie (1993) apresenta as seguintes vantagens em relação às anteriores: substituição do extrator MgCl_2 pelo BaCl_2 , o qual, usado em uma concentração dez vezes menor (0,1 contra 1 mol L^{-1}), diminui os riscos de complexação dos metais na forma de cloreto; eliminação da forma carbonato; inversão da ordem de extração das formas óxidos e orgânica, conforme proposto por Miller et al. (1986); e substituição dos extratores para extração da matéria orgânica, segundo Shuman (1985). O NaClO , comparativamente ao H_2O_2 , é mais eficiente na oxidação da matéria orgânica (Gibbs, 1973) e não ataca os óxidos de Mn (Miller et al., 1986).

Os inúmeros reagentes usados e esquemas seqüenciais propostos na literatura ilustram a dificuldade em selecionar o melhor método para o estudo das diferentes frações dos metais, principalmente em se tratando de solos altamente intemperizados de clima tropical. Nesses solos, os óxidos de Fe e Al são um grupo de colóides capazes de adsorver grandes quantidades de elementos-traço, sendo, portanto, importantes em afetar a concentração destes metais na solução do solo (Mckenzie, 1972, 1980; Bruemer et al., 1988; Zasoski & Burau, 1988; Backes et al., 1995; citados por Zhang et al., 1997).

Apesar de alguns pesquisadores fazerem uso de esquemas de fracionamento no Brasil (Matos et al., 1996; Amaral Sobrinho et al., 1997; Ribeiro-Filho et al., 2001), eles não levam em consideração a separação entre estes óxidos, adotando o esquema de Tessier et al. (1979) ou pequena variação do mesmo. Amaral Sobrinho et al. (1997), por exemplo, adotaram a seguinte metodologia, baseada em Tessier et al. (1979): NaOAc 1 mol L^{-1} .



ajustado a pH = 5,0 com HOAc, para metais solúveis, trocáveis e associados a carbonatos, fração denominada pelo autor como trocável em pH 5,0; $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em HOAc a $0,25 \text{ L L}^{-1}$, a 96°C para metais ligados a óxidos de Fe e Mn; e H_2O_2 a $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado a pH 2,0 com HNO_3 , a 85°C , para metais complexados pela matéria orgânica. Esta metodologia basicamente exclui o primeiro passo da metodologia original de Tessier e ilustra a dificuldade de se compararem resultados entre diversos trabalhos.

Uma primeira tentativa de adaptar um esquema de fracionamento para solos ácidos, com altos teores de óxidos de Fe e Al, foi feita por Gomes et al. (1997), os quais utilizaram o fracionamento dos metais, conforme método proposto por Mann & Ritchie (1993), com as seguintes adaptações: (a) quantificação das amostras com base em volume (1 cm^3 em vez de 1 g), para facilitar a comparação dos resultados, em razão da variação dos valores de densidade aparente dos solos; (b) diluição do extrato da forma solúvel, com solução diluída de ácido nítrico, a fim de permitir a leitura de um maior número de elementos e aumentar o tempo de conservação dos extratos; (c) alteração da relação solo:solução da fração óxidos de Fe de 1:40 para 1:20, em razão do menor volume dos frascos utilizados na extração; (d) adição de solução de ácido nítrico aos extratos das frações hipoclorito de sódio e oxalato de amônio, deduzido de Shuman (1985), a fim de possibilitar a dosagem dos metais diretamente no extrato, dispensando o uso do copinho de teflon, conforme utilizado por Manning (1975), Simmons & Plus-Forter (1977) e Mann & Ritchie (1993); e (e) avaliação do tratamento com NaOH, com base em Kämpf & Schwertmann (1982), para caracterizar a fração óxido de Al.

O esquema de fracionamento adotado por Gomes et al. (1997) foi o seguinte: KCl $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ (solúvel); BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (trocável); NaClO $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 8,5 (orgânica); NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ (óxidos de Al);

oxalato de amônio 0.2 mol L^{-1} + ácido oxálico 0.2 mol L^{-1} + ácido ascórbico 0.1 mol L^{-1} a pH 3,0 (óxidos de Fe); e $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ e HCl 6 mol L^{-1} (residual). Entretanto, o autor cita alguns problemas que influenciaram na eficiência e seletividade do método, entre os quais a relação solo:solução de 1:20 em vez de 1:40; o tratamento com hidróxido de sódio (óxidos de Al) reduziu a eficiência da extração de metais ligados a óxidos de Fe; e a baixa eficiência dos extratores utilizados para extrair tanto metais associados aos óxidos de Fe como aos óxidos de Al.

Para resolver alguns dos problemas atribuídos às metodologias de fracionamento, principalmente no que diz respeito ao método de Tessier, a Agência de Referência da Comunidade Comum Européia (BCR) reuniu uma comissão de 40 representantes dos principais centros de pesquisa europeus, na área de análise de solos e sedimentos, com a finalidade de melhorar a determinação dos conteúdos extraíveis de metais em solos, usando processos de fracionamento. Eles coordenaram e auxiliaram um grupo de trabalho que propôs um novo processo de fracionamento de três estágios: ligados a carbonatos; óxidos de Fe e Mn; e ligados à matéria orgânica (Quevauviller et al., 1993). Entretanto, Zhang et al. (1998), comparando os métodos de Tessier e BCR, concluíram não haver diferenças entre os resultados obtidos por ambos os procedimentos, para as respectivas fases do fracionamento, na avaliação da disponibilidade de metais (Cu, Fe, Mn e Zn) às plantas. Além disso, esta metodologia não atende às necessidades, abordadas anteriormente, para os solos de regiões tropicais, principalmente quanto à separação dos óxidos de Fe e Al.

Portanto, mesmo reconhecendo a importância da preocupação desta comissão da Comunidade Européia em estabelecer meios de comparação entre os extratores, padronizando os procedimentos, deve-se levar em consideração as drásticas diferenças entre os solos das regiões tropicais e aqueles das regiões temperadas. Sendo os extratores até então utilizados variações dos utilizados para regiões temperadas, há necessidade de um maior número de estudos para as regiões tropicais, principalmente no que diz

respeito aos óxidos, sendo de suma importância a separação entre os óxidos de Fe e Mn dos óxidos de Al.

2.3 Extratores utilizados em análises de rotina

A análise de solo utilizada na rotina é um dos principais critérios para o diagnóstico da disponibilidade de nutrientes às plantas. Entretanto, seu uso para diagnosticar a disponibilidade de metais tem sido restrito, apesar de algumas tentativas. Isto se deve, entre outros aspectos, às baixas concentrações de elementos-traço micronutrientes de plantas em solos. Mesmo assim, vários reagentes vêm sendo testados para extrair os elementos-traço do solo, incluindo água ou extrato de saturação, agentes extratores ácidos, quelantes e redutores (Baker & Chesnin, 1975; Haq et al., 1980; Taylor et al., 1992; Pierzynski & Schwab, 1993; Abreu et al., 2002).

Recentemente, com a adoção da técnica multielementar de espectrometria de emissão em plasma, métodos contendo soluções capazes de extrair vários elementos têm sido preferidos pelos laboratórios de análise de solo de rotina, inclusive para a análise de elementos-traço (Abreu et al., 1995). Em revisão sobre métodos para extração de multielementos para diagnóstico da disponibilidade dos elementos no solo, Rajj (1994) cita aqueles contendo as soluções extratoras de acetato de amônio, Morgan, Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA-TEA e DTPA-AB como os mais usados. Os principais elementos determinados, empregando-se essas soluções, são N, P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn, Zn, Al e Pb. O uso de alguns desses métodos para avaliar a disponibilidade de metais, tais como Pb, Cd, Cr e Ni, tem tido sucesso, principalmente em solos moderadamente contaminados (Dang et al., 1990; Mulchi et al., 1991; Pierzynski & Schwab, 1993). Dang et al. (1990) verificaram que o método empregando a solução de DTPA foi adequado para avaliar a disponibilidade de Cd, Ni, Pb e Zn para plantas de cebola cultivadas em solo que receberam esses metais. Mulchi et al. (1991), comparando métodos de análise de elementos-traço em solos que receberam

lodo de esgoto. verificaram que o Mehlich-1, o Mehlich-3 e o DTPA foram adequados para determinar a disponibilidade de Zn, Cu, Ni e Cd para plantas de fumo. Verificaram, ainda, que o método de Mehlich-3 não foi adequado para Mn e que nenhum daqueles testados foi eficiente para Fe e Pb.

2.4 Extratores utilizados em fracionamento de elementos-traço em solos

2.4.1 Fração trocável

Elementos-traço, extraídos nesta fração, devem ser aqueles fracamente adsorvidos, ou seja, aquelas espécies retidas na superfície dos solos por forças eletrostáticas e aqueles facilmente liberados por processos de troca iônica (Gleyzes et al., 2002).

Metais trocáveis têm sido extraídos usando MgCl_2 mol L^{-1} , CaCl_2 0,05 mol L^{-1} , KNO_3 mol L^{-1} , NH_4OAc mol L^{-1} , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mol L^{-1} , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,051 mol L^{-1} , entre outras soluções. O MgCl_2 (Gibbs, 1973; Shumam, 1979) ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Shumam, 1985) têm sido preferido ao NH_4OAc . O NH_4OAc usado por Gupta & Chen (1975) e Gibson & Farmer (1986) tende a desorver os metais dos óxidos e os ligados à matéria orgânica e carbonatos (McLaren & Crawford, 1973).

O nitrato de sódio 0,1 mol L^{-1} é recomendado pelo Instituto Federal Suíço de Higiene Ambiental e Química Agrícola (FAC, 1989). Embora seja um extrator mais fraco que o MgCl_2 , ele permite uma boa estimativa dos metais disponíveis para a absorção pelas plantas e tende a simular a solução do solo por extrair formas iônicas e metais complexados e solubilizados pela reação de troca com o Na (Gupta, 1989). Estudos mais recentes (Mann & Ritchie, 1993; Gomes et al., 1997) têm utilizado, em substituição ao MgCl_2 , o BaCl_2 (cloreto de bário) em uma concentração dez vezes menor (0,1 em vez de 1 mol L^{-1}), o que diminui a possibilidade de o íon cloreto formar complexos com os metais (Gomes et al., 1997).

2.4.2 Fração matéria orgânica

Esta fração também é denominada fração oxidável (Davidson et al., 1998; Herck & Vandecasteele, 2001; Gleyzes et al., 2002), pois alguns reagentes usados na sua quantificação tendem a dissolver, além da matéria orgânica, também os sulfetos presentes na amostra.

A matéria orgânica dos solos compreende principalmente polímeros complexos conhecidos como substâncias húmicas e, em menor extensão, outros produtos como carboidratos, proteínas, peptídeos e aminoácidos entre outros (Stevenson, 1994). Sob condições oxidantes, esses materiais podem ser degradados, liberando os metais ligados em sua estrutura ou adsorvidos em sua superfície.

A solubilização é normalmente efetuada por meio de reagentes complexantes (como, por exemplo, pirofosfato e EDTA) os quais, competitivamente, desorvem o metal, ou por reagentes oxidantes (como por exemplo, H_2O_2 e $NaClO$), os quais promovem a degradação da matéria orgânica. O pirofosfato ($Na_4P_2O_7$) tem sido preferido ao EDTA porque ele extrai de maneira mais eficiente o metal do material coloidal e a solubilização de óxidos de Mn pelo reagente é menor (McLaren & Crawford, 1973; Miller et al., 1986). No entanto, ele dissolve também os óxidos de ferro (Shuman, 1983) e não dissolve a matéria orgânica não humificada.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um extrator geralmente utilizado (Gupta & Chen, 1975; Shuman, 1979; Tessier et al., 1979; Hickey & Kittrick, 1984; Gibson & Farmer, 1986; Gleyzes et al., 2002). No entanto, ele dissolve também os óxidos de manganês (Jackson, 1958; Jenec, 1968; Shuman, 1979, 1983; Bourg, 1987), além de não dissolver totalmente a matéria orgânica (Jackson, 1958; Jenec, 1968). O H_2O_2 parece ser um eficiente reagente quando usado após o passo de extração dos óxidos de Mn. Pelos problemas encontrados com o H_2O_2 , tem-se utilizado o hipoclorito de sódio ($NaClO$), como proposto por Gibbs (1973), Shuman (1983) e Singh et

al. (1988), o qual é considerado um reagente mais seletivo, para metais ligados à matéria orgânica, que o peróxido de hidrogênio. Segundo Gleyzes et al. (2002), o hipoclorito de sódio promove uma maior destruição da matéria orgânica, além de minimizar o ataque aos constituintes amorfos (por exemplo, óxidos de Fe e Mn pobremente cristalizados) e argilominerais.

2.4.3 Fração óxidos de Fe (Mn)

Também chamada de fração reduzível, pois controlando o Eh e pH dos reagentes, a dissolução das principais formas dos óxidos de Fe e Mn pode ser alcançada, liberando os metais a eles associados. Os mais bem sucedidos métodos para extrair óxidos de Fe envolvem uma ação combinada de reagentes redutores destes metais. Portanto, a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} é aplicada para solubilizar o metal associado.

Discriminações entre os metais ligados a óxidos de Fe amorfo e cristalino têm sido feitas por alguns pesquisadores. Gupta & Chen (1975) empregaram cloridrato de hidroxilamina para extrair metais de óxidos de Fe amorfos. O mesmo reagente, em uma concentração maior, foi usado por Chao & Zhou (1983) e Singh et al. (1988) para extrair óxidos de ferro amorfos porque não dissolveu magnetita. Oxalato de amônio mais ácido oxálico $[(NH_4)_2C_2O_4 + H_2C_2O_4, \text{ no escuro}]$ foram usados por Shuman (1985) e Miller et al. (1986) para extrair metais dos óxidos de Fe amorfos. Entre os principais reagentes empregados para dissolver óxidos de ferro cristalino ou amorfos + cristalino estão: ditionito de sódio + ácido ascórbico; oxalato com irradiação ultravioleta; $NH_2OH \cdot HCl$ mol L^{-1} em 25% de ácido acético (v/v); e $(NH_4)_2C_2O_4$ (oxalato de amônio) 0,2 mol L^{-1} + $H_2C_2O_4$ (ácido oxálico) 0,2 mol L^{-1} + ácido ascórbico 0,1 mol L^{-1} .

O reagente ditionito usado para extrair metais de óxidos de ferro (Holmgren, 1967) apresenta problemas como: (a) a contaminação com Zn e a dificuldade em purificar o reagente; e (b) a precipitação como sulfetos de metais e a dificuldade em determinar suas concentrações (Tessier et al.,

1979). Adicionalmente, Gupta & Chen (1975) relataram que a quantidade de metal extraída por este reagente é menor que a obtida pelo $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ porque o grau de complexação de metais com o citrato varia de um metal para outro. A padronização da lâmpada ultravioleta no procedimento com oxalato, utilizado por Miller et al. (1986), também apresenta problemas (Singh et al., 1988). Chester & Hughes (1967), Hickey & Kittrick (1984) e Gibson & Farmer (1986) preferem o $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pois ele dissolve todos os óxidos de Fe e Mn presentes nos nódulos ferromangânicos. Tessier et al. (1979) relatam que, em sedimentos, o reagente $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ dissolve alguns silicatos. Entretanto, a dissolução de silicatos parece ser negligível em solos (Frampton, 1983).

Normalmente, nesta fração, estão inclusos também os metais ligados aos óxidos de Mn, pois a maioria dos reagentes utilizados promove a redução de Mn juntamente com a redução do Fe. Um dos reagentes mais utilizados para quantificar os metais ligados aos óxidos de Mn é a hidroxilamina 0.1 mol L^{-1} em HNO_3 0.01 mol L^{-1} a pH 2,0. Segundo Chao (1972), este reagente dissolveu 85% de óxidos de Mn e apenas 5% de óxidos de Fe em amostras de sedimentos. No entanto, poucos esquemas de fracionamento separam a fração de metais ligados aos óxidos de Mn facilmente reduzíveis (Ma & Uren, 1998).

2.4.4 Fração óxidos de Al

Ainda não existe uma metodologia, em esquemas de fracionamento, destinada à extração de metais associados a óxidos de Al. Apenas Gomes et al. (1997), com base em Kämpf & Schwertmann (1982), utilizaram o hidróxido de sódio (NaOH) 1.25 mol L^{-1} para solubilizar os óxidos de Al, porém sem muito sucesso. O insucesso de Gomes et al. (1997) pode ter sido ocasionado, por vários motivos, entre eles: (a) como esta extração eleva o pH, pode ocorrer uma redistribuição dos metais extraídos dos óxidos de Al sobre os óxidos de Fe, superestimando a fração óxido de Fe; e (b) as relações

solo:solução utilizadas por Kämpf & Schwertmann (1982) foram de 1:250 para NaOH 1.25 mol L⁻¹ e 1:100 a 5 mol L⁻¹, bem além da utilizada por Gomes et al. (1997), que foi de 1:20 na concentração de 1.25 mol L⁻¹, justificando novos testes, mesmo em concentrações tão altas como 5 mol L⁻¹, visto que a relação solo:solução normalmente utilizada (1:40) é bem menor.

Para sanar os problemas encontrados, Gomes et al. (1997) sugerem: (a) alterar a seqüência da extração de metais associados aos óxidos de Al para depois da extração dos metais associados aos óxidos de Fe; e (b) realizar novos testes, utilizando variadas relações solo:solução, a fim de que se encontre a mais adequada para determinação da fração ligada aos óxidos de Al.

Segundo Gomes et al. (1997), na concentração de 1,25 mol L⁻¹ o NaOH removeu totalmente a gibbsita, deixando goethita e caulinita praticamente inalteradas. Por outro lado, a utilização do NaOH 5 mol L⁻¹ promoveu a dissolução de caulinita.

2.4.5 Fração residual

Minerais primários e minerais secundários bem cristalizados, os quais contêm elementos-traço presos em sua rede cristalina, constituem esta fração. Sua destruição é alcançada através da digestão das amostras com ácidos fortes, tais como HF, HClO₄ e HNO₃ concentrados.

O método usado por Miller et al. (1986) consiste em digerir o material residual com HNO₃ concentrado (65%). No entanto, apenas cerca de 60–80% dos metais se dissolvem sob estas condições (FAC, 1989). A água régia (HNO₃ a 65% + HCl a 30%, 1:3 v/v) dissolve todos os metais no resíduo, exceto aqueles presentes nos silicatos, e a porcentagem extraída varia entre 60–100%, dependendo do metal (Baghdady & Sippola, 1983). Elliott & Shields (1988) estimaram os metais da fração residual ou total por digestão com ácidos concentrados HNO₃/HClO₄/HF/HCl. Estes ácidos, em

igual combinação, também têm sido utilizados por outros autores (Mann & Ritchie, 1993; Gomes et al., 1997).

A quantidade de metais associados nesta fração também é avaliada, por alguns autores, como a diferença entre a concentração total e a soma das frações dos metais extraídos nas fases anteriores. No entanto, este procedimento não permite um controle de qualidade satisfatório (Gleyzes et al., 2002).

Na literatura percebe-se uma constante preocupação como os ETs, através da crescente proposição de novos métodos de extração visando sanar deficiências de técnicas anteriores. Como essas propostas constituem-se, essencialmente, de alterações de condições experimentais como concentração, diluição e temperatura, entre outras, resulta em dados de extração discrepantes e, portanto, de difícil padronização e comparação. Acrescente-se a tudo isso um fator químico de difícil controle: as reações de equilíbrio em condições heterogêneas, como é o caso do sistema solo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento, conduzido no Laboratório de Química e Mineralogia do Departamento de Ciência do Solo da UFLA, foi dividido em duas etapas: (1) ensaios visando testar novas metodologias, a partir da metodologia proposta por Gomes et al. (1997), para aumentar a eficiência da extração de metais ligados na fração óxido de Fe e fração óxido de Al, e conseqüente seleção da mais eficiente; e (2) aplicação da metodologia selecionada em (1) no fracionamento dos metais Cd, Cu, Pb e Zn em amostras de solo não contaminado e solo contaminado tratada com diversos amenizantes de fitotoxicidade causados por excesso de elementos-traço.

3.1 Seleção da metodologia mais adequada para quantificação dos metais na fração óxido de Fe e Al

Devido à grande importância dos óxidos de Fe e Al nos solos brasileiros, e levando em consideração que os métodos de fracionamento tradicionais não fazem a separação entre estes elementos, foi incluída, além da fração de metais ligados a óxidos de Fe, já existente, a fração de metais ligados a óxidos de Al, como proposto por Gomes et al. (1997). Como sugerido por este autor, a fração óxidos de Al foi efetuada após a fração óxidos de Fe para minimizar a queda em eficiência da extração dos metais ligada aos óxidos de ferro e conseqüente aumento da fração residual, observado quando a extração da fração óxido de Al foi realizada antes da fração óxido de Fe.

Para o início dos testes da primeira etapa, as amostras de solo passaram pelas extrações de metais da forma trocável, bem como dos ligados à matéria orgânica, conforme Mann & Ritchie (1993), de modo a eliminar a influência destas etapas no fracionamento nas etapas seguintes, objeto deste estudo, quais sejam: quantificação dos metais ligados aos óxidos de Fe e aos óxidos de Al.

Nesta etapa foram utilizados dois solos com teores diferentes de óxidos de ferro, goethita (Gt) e hematita (Hm), e óxidos de Al, gibbsita (Gb): um Latossolo Vermelho Ácrico Típico (LVw) e um Latossolo Vermelho-Amarelo Ácrico Típico (LVAw), ambos da região sob influência do reservatório de Itutinga/Camargos, MG. A Tabela 1 lista alguns atributos químicos, físicos e mineralógicos destes solos. Descrição detalhada destes solos e das metodologias usadas para as caracterizações químicas, físicas e mineralógicas podem ser encontradas em Guilherme & Anderson (1998). Todos os testes foram realizados na fração terra fina seca ao ar, sem qualquer tratamento adicional.

3.1.1 Fração óxido de Fe

Para quantificação desta fração, as soluções extratoras, escolhidas a partir da literatura, são aquelas consideradas as mais promissoras, em termos de seletividade, para a fração óxidos de ferro. Tendo em vista a seleção da melhor solução para quantificação da fração óxidos de Fe em solos tropicais, para os ensaios propostos nesta etapa foram selecionadas as seguintes metodologias, adotadas nos esquemas propostos por Mann & Ritchie (1993), Keller & Védý (1994) e Quevauviller et al. (1994), ou adaptações dos mesmos, conforme descrito sucintamente abaixo:

1) Mann & Ritchie (1993) — MR: extração com $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido ascórbico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (1 g solo, relação solo: 1:40). Agitação no escuro por 4 h, centrifugação e diluição para 25 mL com HNO_3 3 mol L^{-1} .

2) Mann & Ritchie (1993) modificada — MRM: extração com $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido ascórbico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (1 g solo, relação solo: 1:40). Agitação no escuro por 4 h, centrifugação e diluição para 25 mL com HNO_3 3 mol L^{-1} . A modificação consiste em efetuar uma extração extra, utilizando a mesma metodologia.

3) Keller & Védý (1994) — KV: extração com $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 1 mol L^{-1} + 25% CH_3COOH (1 g solo, relação solo:solução 1:20). Agitação por 4 h e centrifugação por 20 min (repetir o procedimento para camadas enriquecidas com óxidos de Fe e Mn: 10 mL do reagente e 2 h de agitação):

4) Keller & Védý modificado — KVM: alteração da relação solo:solução de 1:20, do método original (3), para 1:40:

5) Quevauviller et al. (1994) — Q: extração com $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 1 mol L^{-1} (1 g solo, relação solo:solução 1:20). Agitação por 16 h, centrifugação por 15 min, e diluição para 25 mL com HNO_3 3 mol L^{-1} .

Também foi efetuada uma extração extra em cada metodologia, como tratamentos adicionais, ou seja, adaptação das metodologias. Portanto,

o experimento foi conduzido num esquema fatorial 8×2 , correspondendo aos métodos (metodologias e metodologias adaptadas) e solos, respectivamente, com três repetições.

Uma amostra de argila sem matéria orgânica de cada solo (testemunha) e os resíduos, após cada extração, foram analisados mineralogicamente através da difração de Raios-X, sendo verificados os picos característicos de cada argilomineral.

O método considerado mais eficaz seria aquele que propiciasse uma maior dissolução dos óxidos de Fe. Para efeito de comparação, uma amostra de argila sem matéria orgânica de cada solo, também foi submetida à extração com DCB (Holmgren, 1967), por se tratar de metodologia padrão de extração de ferro ligado aos óxidos de Fe mais o Fe menos cristalino. Os extratos foram guardados adequadamente sob refrigeração para posterior análise. Também, amostras dos resíduos, após a aplicação de cada metodologia, foram submetidas à análise térmica diferencial, ferramenta muito utilizada para a quantificação de caulinita e gibbsita em amostras desferrificadas. Nesse caso, como as amostras não foram previamente desferrificadas, e tendo em vista que os picos de gibbsita (óxido de Al) e de goethita (óxido de Fe) são coincidentes, foram realizadas as quantificações de Ct e Gt+Gb.

3.1.2 Metais ligados aos óxidos de alumínio

Para o início desta etapa, as amostras de solo utilizadas passaram por todas as etapas anteriores, inclusive a de extração de metais ligados a óxidos de Fe pela metodologia selecionada na fase anterior, de modo a eliminar a influência destas etapas na quantificação da fração óxido de Al.

Foram utilizadas as mesmas amostras de solos utilizadas anteriormente, as quais possuem teores diferenciados em gibbsita (Gb).

Para esta etapa, não havia um extrator, ou conjunto deles, descritos em trabalhos com fracionamento de metais, já que todas as metodologias

desenvolvidas até então não contemplaram esta fração do solo, com exceção da de Gomes et al. (1997). Este estudo baseou-se nos trabalhos de Kämpf & Schwertmann (1982) e Gomes et al. (1997), utilizando, além da concentração de NaOH que não atacou caulinita (1.25 mol L^{-1}), a de 5 mol L^{-1} , que, no estudo de Kämpf & Schwertmann (1982), dissolveu a caulinita.

Assim sendo, os tratamentos descritos abaixo foram adaptados dos descritos na metodologia original, na tentativa de encontrar uma combinação de concentração/relação solo:solução/número de extrações que fosse seletiva aos óxidos de Al e passível de ser incorporada numa metodologia de fracionamento. Para tanto, 1 g de solo foi posto para reagir com NaOH, nas concentrações de 1.25 ; 2.5 e 5.0 mol L^{-1} (relação solo:solução 1:40). As suspensões foram aquecidas em banho-maria durante 1 h, em seguidas centrifugadas e os extratos coletados e diluídos para 25 mL com HNO_3 .

Também foi efetuada uma extração extra em cada metodologia, como tratamentos adicionais. Portanto, o experimento foi conduzido num esquema fatorial $6 \times 2 \times 3$ (três concentrações, com duas extrações em cada, dois solos e três repetições).

Para testar a seletividade do método, uma amostra de argila sem matéria orgânica de cada solo (testemunha) e os resíduos, após cada extração, foram analisados mineralogicamente por meio de difração de Raios-X, sendo verificados os picos característicos de cada argilomineral.

O método a ser considerado como o mais eficaz seria aquele que propiciasse uma maior dissolução dos óxidos de Al. Os extratos foram guardados adequadamente sob refrigeração para posterior análise.

TABELA 1. Atributos físicos, químicos e mineralógicos dos Latossolos estudados (Guilherme & Anderson, 1998).

Solos	Argila	CO ²	Fe _d	Fe _n	Fe _n /Fe _d	Ct	Gb	Gt:Hm	ASE
	-----g kg ⁻¹ -----					g kg ⁻¹ argila			m ² g ⁻¹
LVA _{wA} ¹	711	15,8	101	1,20	0,0108	480	375	10,2	54± 3
LVA _{wB}	721	9,2	114	0,59	0,0052	480	400	8,3	54± 2
LV _{wA}	691	18,8	99	1,88	0,0190	350	510	5,0	64± 5
LV _{wB}	753	11,0	114	0,65	0,0057	350	510	4,1	63± 2

¹LVA_w = Latossolo Vermelho-Amarelo Acrico Típico; LV_w = Latossolo Vermelho Acrico Típico; os índices A e B indicam os horizontes.

²CO = Carbono orgânico; Fe_d e Fe_n = Ferro extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e oxalato ácido de amônio, respectivamente; Ct = caulinita; Gb = gibbsita; Gt:Hm = relação goethita:hematita; ASE = área superficial específica.

3.2 Fracionamento dos metais Cu, Cd, Pb e Zn

Para testar a aplicabilidade da metodologia seleccionada anteriormente foram usadas amostras de materiais de solos já trabalhadas por Simão (1999) e Ribeiro-Filho et al. (2001), as quais apresentam níveis diferenciados de contaminação pelos elementos Cd, Cu, Pb e Zn (Tabela 2). Tais amostras consistem de solo contaminado (SC) e um Latossolo Vermelho não contaminado (NC). As amostras do SC (0-40 cm) foram coletadas em área de depósito de rejeitos de industrialização de Zn da Companhia Mineira de Metais, em Três Marias-MG (Figura 1B-Anexo), enquanto as amostras do NC (0-20 cm) foram coletadas em São Sebastião da Vitória-MG. Mais detalhes acerca da metodologia de coleta e dos atributos morfológicos, químicos, físicos e mineralógicos desses solos, bem como a metodologia utilizada nas suas determinações, podem ser encontrados em Simão (1999) e Ribeiro-Filho et al. (2001).

TABELA 2. Teores totais¹ de metais nas amostras dos solos usados neste trabalho.

Solo ²	Metais			
	Cd	Cu	Pb	Zn
	-----mg kg ⁻¹ -----			
SC	178.33	2.599,28	802.07	26.964.26
NC	1,35	37.81	10.72	29.97

¹Extração com HNO₃ + HClO₄ + HF concentrado, média de três repetições:

²SC: solo contaminado; NC: solo não contaminado.

Ambos os solos, SC e NC, foram tratados com amenizantes de fitotoxicidade causada por excesso de elementos-traço. Os amenizantes usados foram: (1) calcário, constituído por uma mistura de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio p.a. na relação Ca:Mg igual a 4:1; (2) gesso

agrícola: (3) vermicomposto (produzido a partir de esterco bovino); (4) serragem de eucalipto (gerada na serraria da UFLA); e (5) solomax (condicionador de solo à base de turfa e calcário, comercializado pela Eucatex S.A.). Os amenizantes foram aplicados em várias doses (Tabela 3), sendo os procedimentos e critérios usados para definição das doses de cada amenizante descritos detalhadamente em Simão (1999).

Tendo em vista a grande variabilidade na natureza química e física dos materiais orgânicos testados, procedeu-se uma caracterização dos mesmos (Tabela 4). O teor total de N foi determinado pelo método Kjeldahl em extratos da digestão sulfúrica (Bataglia et al., 1983). Os demais elementos foram extraídos por mistura nítrico-perclórica (relação $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ igual a 10:1 v/v). O P foi determinado por colorimetria (Braga & Defelipo, 1974); S por turbidimetria com sulfato de bário; e Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd e Pb por espectrofotometria de absorção atômica (Bataglia et al., 1983). Além dessas análises, foram também determinados o carbono orgânico e cinzas por meio da incineração em mufla a 500°C por duas horas (Johnson & Ulrich, 1959) e a relação carbono/nitrogênio (C/N). Determinaram-se, ainda, o pH em água (Kiehl, 1985), umidade a 105±5°C e a densidade (Brasil, 1988).

O experimento seguiu delimitação inteiramente ao acaso. Para cada amenizante, foi montado um esquema fatorial do tipo solo (nível de contaminação) × dose de amenizante, com 4 repetições. Assim, para o calcário e para gesso foram obtidos 10 tratamentos (2 níveis de contaminação × 5 doses). Para os amenizantes orgânicos, esse número caiu para 8 (2 níveis de contaminação × 4 doses). Após a adição dos amenizantes, os solos foram homogeneizados e incubados por 200 dias, em vasos de polietileno com capacidade para 3 dm³, devidamente cobertos com tampas. Durante a incubação, a umidade foi mantida em 60% da capacidade de campo, por meio de observações e pesagens mensais. Aos 60 e 120 dias, o

conteúdo de cada vaso foi retirado, novamente homogeneizado e recolocado no vaso para facilitar a aeração e evitar umedecimento desigual do substrato.

TABELA 3. Identificação dos amenizantes e suas respectivas doses (Simão, 1999).

Amenizante	Doses (g kg ⁻¹)
Calcário (1) ¹	2
Calcário (2)	4
Calcário (3)	8
Calcário (4)	16
Gesso (1)	3.5
Gesso (2)	7.0
Gesso (3)	14
Gesso (4)	28
Vermicomposto (1)	100
Vermicomposto (2)	200
Vermicomposto (3)	400
Serragem (1)	70
Serragem (2)	140
Serragem (3)	280
Solomax (1)	100
Solomax (2)	200
Solomax (3)	400

¹Em um mesmo material, os números entre parênteses apenas discriminam as diferentes doses, não significando materiais diferentes.

Ao término do período de incubação, foram retiradas amostras de solo, de cada vaso, as quais, depois de secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm, foram submetidas ao fracionamento para extração dos metais Cd, Cu.

Pb e Zn, de acordo com a metodologia selecionada na primeira etapa desse experimento (Figura 1). Optou-se por suprimir as frações de metais solúveis e a de metais ligados aos carbonatos.

Determinaram-se, ainda, os teores dos elementos Zn, Cu, Pb e Cd extraídos por Mehlich-1, na relação 1:10 (solo:extrator) (Korcak & Fanning, 1978) e por DTPA, utilizando-se a relação 1:5 (solo:extrator) (Lindsay & Norvell, 1978). As determinações foram realizadas em espectrofotometria de absorção atômica. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

TABELA 4. Características dos materiais orgânicos usados como amenizantes de fitotoxidez (Simão, 1999).

Característica		Vermicomposto	Serragem	Solomax
pH		6,0	6,2	7,2
Umidade	g kg ⁻¹	529	331	515
Densidade	g cm ⁻³	0,62	0,23	0,45
CO ¹	g kg ⁻¹	224	506	327
MO ²	g kg ⁻¹	404	910	588
Cinzas (500°C)	g kg ⁻¹	596	90	412
C/N		15	602	18
N total	g kg ⁻¹	15,37	0,84	18,15
P	g kg ⁻¹	2,08	0,07	0,37
S	g kg ⁻¹	1,53	0,03	0,93
Ca	g kg ⁻¹	12,61	2,76	40,46
Mg	g kg ⁻¹	2,72	0,11	14,08
Zn	mg kg ⁻¹	89	3	12
Cu	mg kg ⁻¹	34	2	7
Fe	mg kg ⁻¹	4.633	329	2.761
Mn	mg kg ⁻¹	238	18	45
Cd	mg kg ⁻¹	1	0,5	1
Pb	mg kg ⁻¹	23	1	14

¹CO: carbono orgânico; ²MO: matéria orgânica.

1 g solo
Fração Solúvel + Trocável 10 mL BaCl ₂ 0,1 mol L ⁻¹ Agitar por 30 min. centrifugar e filtrar.
Lavar o resíduo com 5 mL H ₂ O deionizada, centrifugar e descartar o sobrenadante
Fração ligada a Matéria Orgânica 2 mL NaClO 0,7 mol L ⁻¹ Banho-maria a 90 °C por 30 min, centrifugar e transferir para balão de 10 mL. Repetir o procedimento mais uma vez e combinar os extratos. Completar o volume com HNO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ e filtrar.
Lavar o resíduo com 5 mL H ₂ O deionizada, centrifugar e descartar o sobrenadante
Fração ligada aos óxidos de Fe 40 mL 0,2 mol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,2 mol L ⁻¹ H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 ácido ascórbico Agitar no escuro por 4 h, centrifugar e diluir para 25 mL com HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ Repetir mais 1 vez o procedimento no mesmo resíduo
Lavar o resíduo com 5 mL H ₂ O deionizada, centrifugar e descartar o sobrenadante
Fração ligada aos óxidos de Al 40 mL de 1,25 mol L ⁻¹ NaOH, banho-maria a 75°C por 1 h, centrifugar e diluir para 25 mL com HNO ₃ Repetir mais 1 vez o procedimento no mesmo resíduo
Lavar o resíduo com 5 mL H ₂ O deionizada, centrifugar e descartar o sobrenadante. Transferir resíduo para cadinhos de teflon com H ₂ O deionizada e secar
Fração residual e Total* HNO ₃ /HClO ₄ /HF conc. + HCl 6 mol L ⁻¹ - Adicionar 3 mL de HNO ₃ conc. e 0,5 mL de HClO ₄ conc. e aquecer até secara. Adicionar 5 mL de HF e 0,5 mL de HClO ₄ e aquecer até secara. Adicionar 5 mL de HCl 6 mol L ⁻¹ e 5 mL de H ₂ O deionizada e aquecer por 10 min. Diluir para 10 mL com H ₂ O deionizada e filtrar.
* Teor total = amostras de solo (argila) sem prévias extrações

FIGURA 1. Esquema de fracionamento de metais. Adaptado de Mann & Ritchie (1993) e Gomes et al. (1997).

Considerações importantes: (a) as amostras foram centrifugadas a no mínimo 2.000 rpm por 20 min e filtradas em papel de filtro rápido; (b) após

cada fração, os resíduos foram lavados com 5 mL de água deionizada, centrifugados e o sobrenadante foi descartado; (c) o pH da solução de NaClO foi ajustado para pH 8.5 imediatamente antes do uso, por se tratar de uma solução instável (Shuman, 1985); (d) foram feitas curvas padrão para cada elemento químico no extrator de cada fração, a fim de minimizar o efeito-matriz. Para a fração NaClO, as curvas foram preparadas em solução $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl a pH 8.5, em razão da precipitação do Pb, possivelmente com o ânion ClO^- (Gomes et al., 1997); e (e) adicionaram-se aos extratos algumas gotas de HNO_3 para uma melhor conservação dos mesmos e para evitar a adsorção dos metais nas paredes dos frascos.

Os dados obtidos foram submetidos às análises de variância (Tabelas do Anexo A) usando o programa Sisvar, versão 6.0, desenvolvido no DEX/UFLA. Na execução das análises, optou-se por comparar conjuntamente os tratamentos orgânicos e inorgânicos, considerando cada dose dos amenizantes como tratamentos individuais. Dessa maneira, evitou-se o desbalanceamento dos dados, uma vez que as doses de cada material eram diferentes em níveis e quantidades. Além do mais, essa forma de análise proporcionou um aumento do grau de liberdade do resíduo, o qual é bastante reduzido quando se considera cada amenizante e suas respectivas doses individualmente. Quando as interações entre o amenizantes (materiais e doses) e os solos (níveis de contaminação) foram significativas, desdobraram-se os efeitos dos tratamentos dentro de cada nível de contaminação (solos NC e SC).

Os teores dos metais Cd, Cu, Pb e Zn, em cada fração, e os provenientes das extrações com DTPA e Mehlich-1, foram correlacionados com os seus respectivos teores nas plantas de *Mimosa Caesalpinifolia* Benth. (sabiá), cultivadas por Simão (1999) nestes mesmos materiais de solo, ora submetidos ao fracionamento neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fração óxidos de Fe

Na Figura 2 são apresentados os teores de ferro nas diferentes soluções utilizadas.

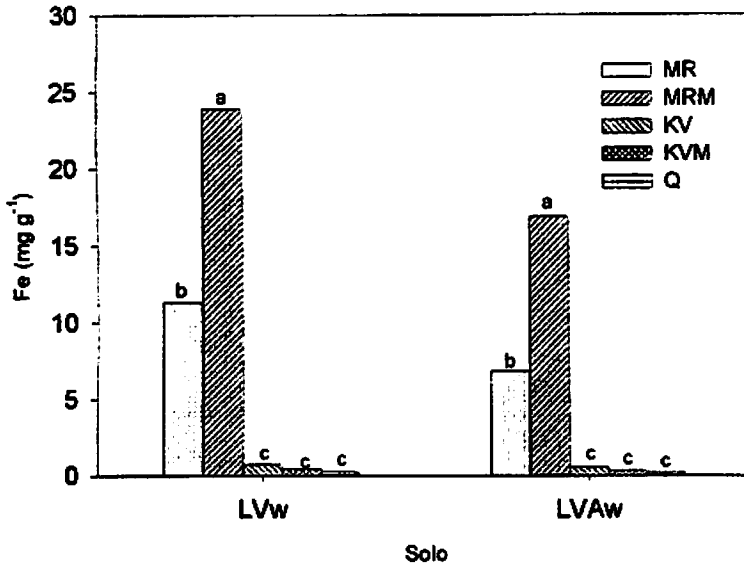


FIGURA 2. Teores de Fe. extraído por soluções Mann & Ritchie (MR), Mann & Ritchie modificado (MRM), Keller & Védý (KV), Keller & Védý modificada (KVM) e Quevauviller (Q), em amostras de Latossolo Vermelho Ácrico Típico (LVw) e Latossolo Vermelho-Amarelo Ácrico Típico (LVAw), após as amostras terem sido submetidas ao fracionamento para extração da fração solúvel (BaCl_2 0.1 mol L^{-1}) e da fração matéria orgânica (NaClO 0.7 mol L^{-1}).

Apesar da clara seqüência de dissolução $MRM > MR > KV = KVM = Q$, isso não assegura que as mais enérgicas também sejam as mais seletivas. Nessa etapa, além da maior dissolução de goethita e hematita (óxidos de Fe), também se busca uma menor dissolução de gibbsita (óxido de Al) e caulinita (argilomineral aluminossilicatado), que são frações a serem “dissolvidas” nas etapas subseqüentes (gibbsita na fração óxidos e caulinita na fração residual).

A quantificação de Ct e Gt+Gb pode ser observada na Figura 3. Nota-se que nenhum dos tratamentos testados para serem incorporados nessa etapa do fracionamento dissolveram caulinita. Esta não dissolução era desejada, visto que essa fração só deve ser dissolvida quando da etapa “residual” e, também, a metodologia de MRM foi a que menos influenciou a dissolução tanto de Ct como de Gb+Gt.

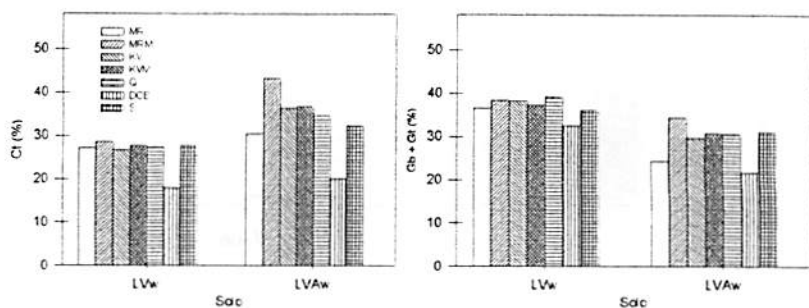


FIGURA 3. Teores de caulinita (Ct) e gibbsita + goethita (Gb+Gt), extraído por soluções Mann & Ritchie (MR), Mann & Ritchie modificado (MRM), Keller & Védý (KV), Keller & Védý modificada (KVM) e Quevauviller (Q), em amostras de Latossolo Vermelho Ácrico Típico (LVw) e Latossolo Vermelho-Amarelo Ácrico Típico (LVAw), após as amostras terem sido submetidas ao fracionamento para extração da fração solúvel ($BaCl_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e da fração matéria orgânica ($NaClO$ $0,7 \text{ mol L}^{-1}$). (S = amostras de solo sem as extrações prévias).

Portanto, a metodologia adotada para a determinação dos metais ligados aos óxidos de Fe foi o MRM, conforme explicitado na Figura 1.

4.2 Fração óxidos de Al

Nota-se que os tratamentos $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ (uma e duas extrações) solubilizaram menos Ct que os demais tratamentos (Figura 4) e, portanto, foram os mais seletivos, visto que esse argilomineral deve ser solubilizado apenas na ocasião da extração de metais associados à fração residual ou na fração total.

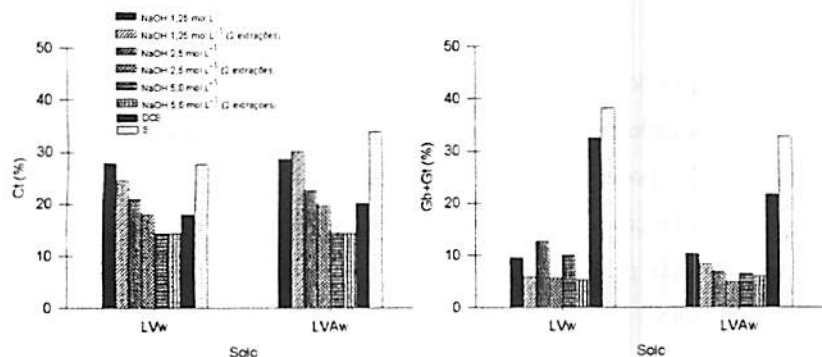


FIGURA 4. Teores de caulinita (Ct) e gibbsita + goethita (Gb+Gt) em amostras de Latossolo Vermelho Ácrico Típico (LVw) e Latossolo Vermelho-Amarelo Ácrico Típico (LVAw), após as mesmas terem sido submetidas ao fracionamento para extração da fração solúvel (BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), da fração matéria orgânica (NaClO $0,7 \text{ mol L}^{-1}$) e da fração óxidos de Fe [$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido ascórbico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com uma extração extra - MRM]. (S = amostras de solo sem as extrações prévias).

O tratamento $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ (duas extrações) apresentou menores teores de Gb+Gt que o tratamento $1,25$ (uma extração). Admitindo que a Gt

foi solubilizada na etapa anterior (metais ligados a óxidos de Fe), o tratamento $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ (duas extrações) solubilizou mais Gb que o $1,25$ (uma extração), sendo mais efetivo para a quantificação dos metais ligados à fração óxidos de Al.

Portanto, a metodologia adotada para a determinação dos metais ligados aos óxidos de Al foi NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ (duas extrações) (relação solo:solução 1:40), conforme explicitado na Figura 1.

4.3 Distribuição dos metais Cd, Cu, Pb e Zn nas frações dos solos

Na seqüência de fracionamento utilizada neste trabalho, foram definidas, com base nos reagentes utilizados, 5 frações geoquímicas (Figura 1).

A adição dos amenizantes promoveu alterações em alguns atributos de solo, relacionados à retenção de metais (Tabela 5). Considerações acerca dessas alterações podem ser encontradas em Simão (1999).

A distribuição dos metais nas diferentes frações variou entre os solos e foi influenciada pela presença dos amenizantes e suas respectivas doses (Tabelas do Anexo A). Como houve interação entre os tratamentos (nível de contaminação e amenizantes), optou-se por discutir os dados considerando-se cada solo separadamente. Uma das causas dessa interação provavelmente é o teor de metal presente em cada solo. Isso porque a concentração do elemento é um dos fatores que influenciam na retenção dos mesmos pelos solos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). As comparações entre os metais serão feitas em termos relativos, uma vez que eles estão presentes, nos solos, em concentrações molares diferentes.

TABELA 5. Atributos dos solos antes e após a adição dos amenizantes calcário, gesso, vermicomposto, serragem e solomax, após 200 dias de incubação (média de 4 repetições).

Tratamento ¹		pH _{H2O}	t ²	T	CO
Solo	Dose g kg ⁻¹				
			-----mmol _c dm ⁻³ -----		
Calcário					
NC	0	5,5	32	64	13
NC	2	6,7	50	69	13
NC	4	7,3	56	69	12
NC	8	7,9	74	84	13
NC	16	8,1	72	80	13
SC	0	6,4	35	53	9
SC	2	6,4	35	53	9
SC	4	7,2	56	67	9
SC	8	7,9	67	78	10
SC	16	8,0	73	82	10
Gesso					
NC	3,5	5,5	57	87	14
NC	7	5,5	83	112	14
NC	14	5,5	196	226	14
NC	28	5,5	247	279	14
SC	3,5	6,4	35	53	9
SC	7	6,3	81	99	9
SC	14	6,3	137	156	9
SC	28	6,4	203	221	10
Vermicomposto					
NC	100	5,5	32	64	13
NC	200	5,4	81	119	25
NC	400	5,6	124	162	38
SC	100	6,5	81	103	24
SC	200	6,4	117	139	43
SC	400	6,5	168	191	75

TABELA 5. Cont.

Serragem					
NC	70	6,3	32	62	32
NC	140	6,3	38	62	45
NC	280	6,3	38	60	79
SC	70	6,3	37	59	31
SC	140	6,2	33	53	55
SC	280	6,4	32	50	92
Solomax					
NC	100	7,3	119	132	42
NC	200	7,5	161	175	72
NC	400	7,6	215	232	125
SC	100	7,0	104	120	35
SC	200	7,2	143	167	77
SC	400	7,1	208	230	125

NC: Latossolo Vermelho distrófico não contaminado; SC: solo contaminado.

t: capacidade de troca de cátions efetiva; T: capacidade de troca de cátions a pH 7,0; CO: carbono orgânico.

Fonte: Simão (1999).

4.3.1 Cádmio

A distribuição de Cd na fração trocável, no SC, foi influenciada pela presença dos amenizantes e suas respectivas doses (Figura 5). Devido ao baixo teor de Cd no NC, a sua presença não foi detectada na fração trocável.

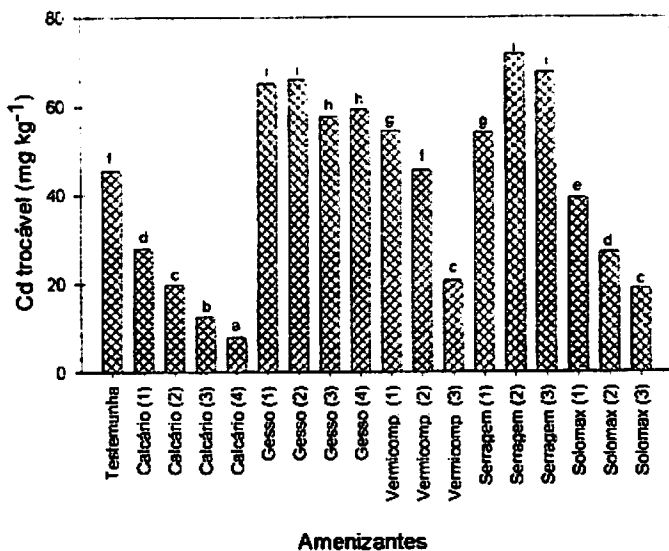


FIGURA 5. Teor de Cd na fração trocável em amostras de solo solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Com relação aos amenizantes inorgânicos (calcário e gesso), no SC, o tratamento com calcário proporcionou uma maior redução na fração trocável (Figura 5), sendo a maior redução verificada na dose 4. A redução da solubilidade de Cd pela aplicação de calcário é relatada na literatura (McBride, 1980; Christensen, 1989; Kuo et al., 1985). Aumento das cargas negativas com o aumento do pH proporcionado pelo calcário ajuda a explicar a redução de Cd na fração trocável em ambos os solos. A elevação do pH pode ter precipitado e inativado o Cd como $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ou então transferido parte do Cd trocável para outras frações, criando mais cargas para reter o Cd, que não seria trocável pelo Ba^{2+} .

No tratamento com calcário, independentemente das doses aplicadas, a redução da fração trocável é sempre maior que a fração trocável observada na testemunha. Esse fato não foi observado com relação ao gesso, no SC, em que se observa que este amenizante, independentemente da dose, elevou a

fração de Cd trocável. Além de não contribuir para elevação do pH do solo (Tabela 3), e com isso aumentar as cargas negativas, o gesso fornece Ca, que é um forte competidor com Cd pelos sítios de adsorção (Christensen, 1989; Naidu et al., 1994). A maior dose de gesso adicionou ao solo cerca de 100 mg de Ca kg⁻¹ de solo. Em níveis maiores de contaminação, como no SC, esta competição com o Ca pode ter promovido um maior deslocamento de Cd para a fração trocável.

A competição Ca × Cd pelos sítios de adsorção parece resultar do fato do Ca, apesar de representativo, poder ser considerado também elemento de pré-transição. Assim, sua deficiência em elétrons “d” o tornaria quimicamente bastante parecido com o Cd (Huheey et al., 1993).

Com relação aos amenizantes orgânicos (vermicomposto, serragem e solomax), observa-se, na Figura 5, que o vermicomposto, na dose 3, e o solomax, em todas as doses, foram os amenizantes que apresentaram maior redução do Cd na fração trocável, enquanto o vermicomposto, na dose 1, e a serragem, em todas as doses, apresentaram uma fração trocável mais elevada em comparação com a testemunha. A natureza da matéria orgânica exerce efeitos diferenciados no comportamento de metais, o que pode explicar a diferença de comportamento da serragem em relação aos demais amenizantes. Observa-se, por exemplo, na Tabela 3, que o aumento da CTC, tanto a pH 7.0 quanto a efetiva, devido à serragem, foi menor que nos demais. Efeito da CTC em aumentar a retenção de metais é relatado na literatura (McBride, 1994).

No SC, a dose 4 de calcário foi aquela que proporcionou maior redução na fração trocável, seguida pelas doses 1, 2 e 3 deste mesmo amenizante e do solomax. No entanto, tendo em vista que, na maioria das vezes, a aplicação desses tratamentos visa a redução da fração trocável, e conseqüente diminuição da biodisponibilidade, apenas a dose 4 de calcário poderia ser considerada como efetiva para reduzir a contaminação por Cd e possibilitar a revegetação de áreas contaminadas. Isso porque esse material foi o único que reduziu a fração trocável de Cd para < 8 mg kg⁻¹ no SC.

Kabata-Pendias & Pendias (2001) consideram fitotóxicos teores totais de Cd no solo entre 3 e 8 mg kg⁻¹.

NO SC, o calcário nas doses 2, 3 e 4 foi o amenizante inorgânico que resultou os menores teores de Cd ligado à matéria orgânica (Figura 6), os quais foram menores que na testemunha. O gesso, por outro lado, aumentou o Cd na fração nesta fração, sendo os maiores valores observados na dose 4 desse amenizante, o qual foi ligeiramente superior à testemunha. No solo NC, o Cd ligado à fração matéria orgânica é muito baixo, refletindo os baixos teores de Cd nesse solo, e não diferiu entre os amenizantes, sendo todos iguais à testemunha. A redução da fração de Cd ligado à matéria orgânica, observada nas maiores doses de calcário, no SC, está de acordo com dados da literatura, os quais relatam que altos valores de pH promovem a solubilização da matéria orgânica, com conseqüente liberação do metal a ela ligado (McBride et al., 1997) e posterior transferência para as frações seguintes.

Com relação aos amenizantes orgânicos, no SC, todos eles proporcionaram uma redução do Cd ligado à matéria orgânica. Os amenizantes solomax e vermicomposto foram aqueles que resultaram menores concentrações de Cd nessa fração. Por outro lado, a serragem e o vermicomposto, no SC, apresentaram concentrações de Cd ligado à matéria orgânica mais elevadas que os demais tratamentos, porém menores que na testemunha. Menor quantidade de Cd ligado à matéria orgânica é relatada na literatura (Chlopecka et al., 1996; Gomes et al., 1997; Chen et al., 2000). Os resultados do presente trabalho estão de acordo com vários trabalhos que indicam uma baixa afinidade de Cd com a matéria orgânica (Christensen, 1989; Römken & Salomons, 1998).

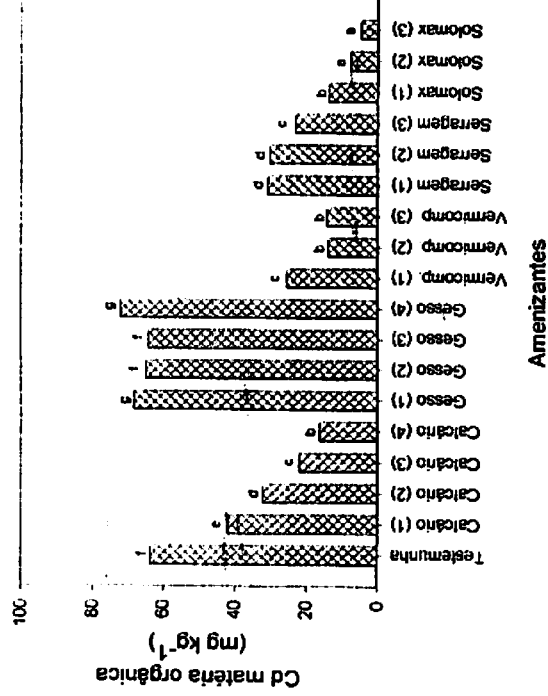
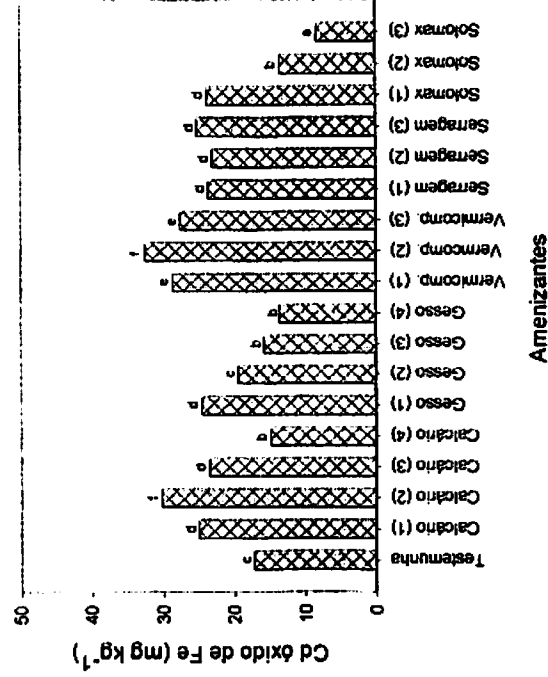


FIGURA 6. Teor de Cd na fração matéria orgânica em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Considerando os dois grupos de amenizantes, o solomax, seguido pelo calcário, foram os tratamentos que resultaram em menor quantidade de Cd na fração orgânica (Figura 6). Embora esses dois tratamentos tenham sido aqueles que proporcionaram maior redução na fração trocável (Figura 5), tal fato não se deu por aumentar o Cd ligado à fração orgânica, mas sim na fração óxido de Fe.

Como pode ser visto na Figura 7, os tratamentos com calcário aumentaram a concentração de Cd na fração óxido de Fe, no SC. Maiores concentrações de Cd na fração óxido de Fe foram verificadas na dose 2 de calcário. As maiores doses, tanto de gesso quanto de calcário, reduziram o Cd nessa fração, em relação à testemunha, quando se comparam os tratamentos no SC. Neste solo, todos os amenizantes, exceto o solomax, nas doses 2 e 3, promoveram um aumento na fração de Cd ligado aos óxidos de Fe, em comparação à testemunha.



Amenizantes

FIGURA 7. Teor de Cd na fração óxido de Fe em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

A diferença de comportamento observada entre os amenizantes deve, provavelmente, aos diferentes teores de óxidos de Fe apresentados pelos mesmos. A complexação do Fe pela matéria orgânica, principalmente em valores de pH mais elevados, ajuda a explicar a redução do Cd presente na fração óxido de Fe. Em menores valores de pH, como naqueles observados nos amenizantes vermicomposto e serragem, pode haver uma maior oxidação da matéria orgânica, liberando o Fe complexado. Esse fato poderia justificar o aumento do Cd na fração óxidos de Fe, verificado nesses tratamentos no SC. Vários estudos têm indicado que a aplicação de óxidos de Fe e óxidos de Mn reduz significativamente a solubilidade de Cd, por aumentar a sua retenção nos solos (Kuo & McNcal. 1984; Tiller et al., 1984; Mench et al., 1994; Chen et al., 2000). O aumento do pH, e consequente elevação das cargas negativas nos óxidos em valores de pH mais elevados (acima do ponto de carga zero dos óxidos), promovem uma maior retenção

de Cd aos óxidos de Fe. conforme relatado na literatura (Randall et al., 1999).

Embora sejam importantes componentes dos solos tropicais, os óxidos de Al não têm sido muito estudados quanto à sua capacidade de retenção de metais. Neste estudo, maior presença de Cd na fração óxido de Al foi verificada na dose 3 de calcário para o SC (Figura 8).

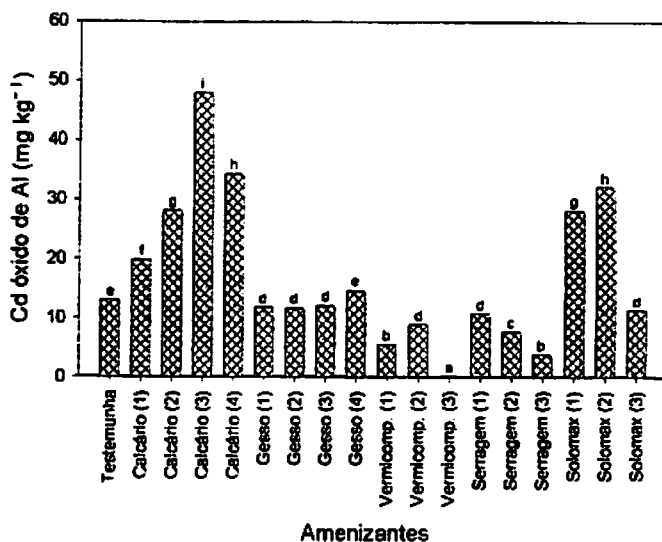


FIGURA 8. Teor de Cd na fração óxido de Al em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

No SC, a testemunha apresentou considerável concentração de Cd na fração óxido de Al, superada apenas pelos tratamentos calcário (todas as doses) e solomax (doses 1 e 3). Isso se deve provavelmente, ao desenvolvimento de cargas negativas, neste óxido em valores de pH próximo a 8,0, os quais foram verificados nestes tratamentos (Tabela 3). Isso confirma o fato de que os óxidos de Al são bons adsorvedores de metais

apenas em valores de pH que propiciem o desenvolvimento de cargas negativas. Neste caso, a reação de adsorção resulta em formas menos trocáveis.

Metais presentes na fração residual são aqueles ligados aos silicatos, óxidos de Fe bem cristalizados e outros minerais mais resistentes, os quais não foram solubilizados nas extrações anteriores. No SC (Figura 9), maior teor de Cd na fração residual foi obtido com a dose 4 de calcário, seguidos pela dose 3 do mesmo material, vermicomposto (dose 1) e solomax (dose 3). Com a elevação do pH, proporcionada pelo calcário e solomax, parte do Cd total pode ter se difundido para o interior da matriz dos solos, através de microporos, formando ligações mais estáveis. Tal fato já foi relatado na literatura com relação a vários metais (Barrow, 1989; Axe & Anderson, 1998).

O teor total de Cd, proveniente de uma única extração, é mostrado na Figura 10. Observa-se, no SC, que os amenizantes orgânicos tenderam a apresentar um menor teor total de Cd. Além do efeito de diluição devido às maiores doses destes materiais, a oxidação incompleta da matéria orgânica durante o procedimento de extração é relatada como uma das possíveis causas de menores recuperações de teores de metais presentes em amostras de materiais organicamente mais ricos (Hoenig, 2001). Na falta de um material de referência para a validação do ataque total, considerar-se-á como teor total "verdadeiro" o apresentado pela testemunha, para o solo SC. O solo NC não apresentou diferença significativa entre os teores totais em função dos amenizantes. Para o SC, Ribeiro-Filho et al. (1999) relatam teores totais de 170 mg kg^{-1} de Cd (extração com água-régia).

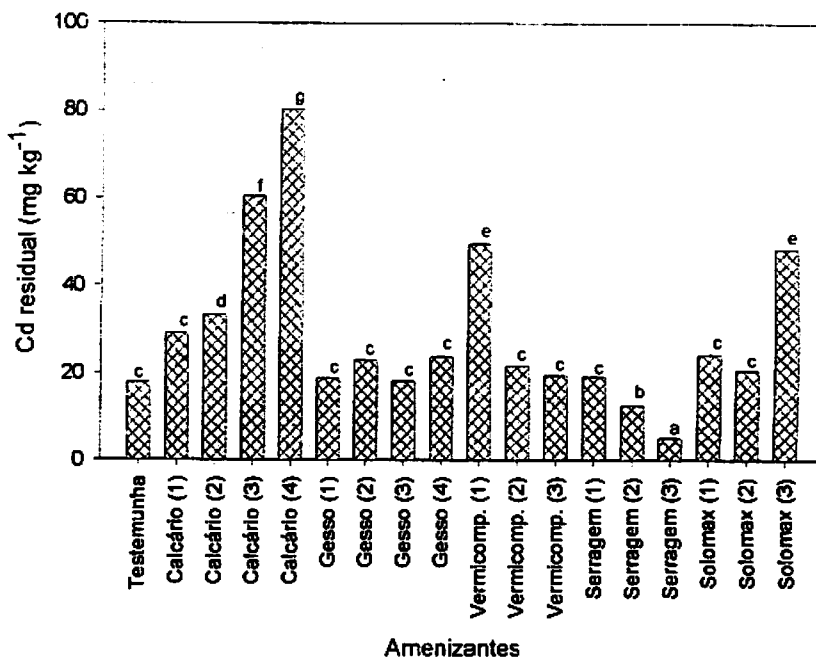


FIGURA 9. Teor de Cd na fração residual em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Quando se analisa a soma das frações, a qual, teoricamente, deveria resultar no teor total, em comparação ao teor total advindo de uma única extração, verifica-se que há uma superestimação ou subestimação dos resultados, em função do material utilizado (Tabela 6). Esses dados, os quais deveriam refletir o balanço de massas da amostra, são freqüentemente utilizados para aferição da qualidade da extração (Pagotto et al., 2001). Neste contexto, soma das frações \approx teor total proveniente de extração única com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ concentrados significa um balanço satisfatório. À semelhança do ocorrido no Cd total, os tratamentos com amenizantes orgânicos resultaram em uma porcentagem extraída menor, tanto em relação

à testemunha quanto aos amenizantes inorgânicos. Tal fato parece confirmar o fato (já verificado em relação ao teor total) que o material orgânico adicionado está consumindo os extratores para a sua oxidação, reduzindo a disponibilidade do reagente para extrair o metal residual do solo.

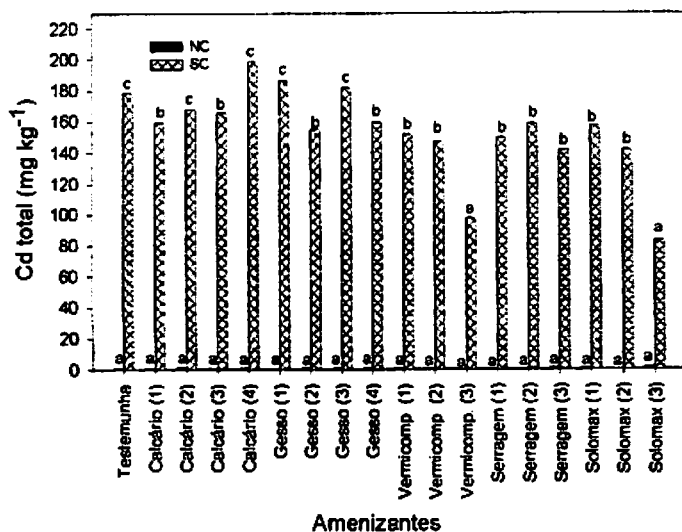


FIGURA 10. Teor total de Cd, proveniente de única extração com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$, de amostras de solo não contaminado (NC) e solo contaminado (SC). Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes, dentro de um mesmo solo, pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Considerando-se todas as possíveis interferências inerentes da análise e fracionamento de elementos-traço, desde a amostragem, procedimentos de extração, perda por diluição inadequada até a leitura em espectrofotômetros, pode-se considerar satisfatório o balanço de massa das extrações, verificado neste trabalho. Em vários trabalhos de fracionamento de metais, o balanço de massa nunca é 100% (Gomes et al., 1997; Chen et al., 2000; Pagotto et al., 2001). Davidson et al. (1998) trabalhando com solos contaminados, na Inglaterra, relatam uma taxa de recuperação, pelo

fracionamento. de 37–178% para o Cd. No caso desses autores, entretanto, a soma das frações foi comparada com o teor total obtido por água-régia.

TABELA 6. Relação entre a soma de todas as frações e o teor total de Cd proveniente de uma única extração, para o solo contaminado (SC).

Amenizante	Soma	% extraída ¹
	mg kg ⁻¹	
Testemunha	157,4175 e	88,40 a
Calcário (1)	144,1150 d	90,50 a
Calcário (2)	143,7839 d	85,70 a
Calcário (3)	166,8939 f	101,10 b
Calcário (4)	153,8567 e	78,44 a
Gesso (1)	189,1353 g	101,10 b
Gesso (2)	185,3695 g	119,80 b
Gesso (3)	168,0894 f	95,00 a
Gesso (4)	183,5731 g	117,30 b
Vermicomp. (1)	164,1247 f	108,40 b
Vermicomp. (2)	123,0033 c	84,71 a
Vermicomp. (3)	82,5258 a	84,80 a
Serragem (1)	138,4648 d	92,80 a
Serragem (2)	145,5969 d	92,40 a
Serragem (3)	125,3889 c	89,10 a
Solomax (1)	129,1111 c	82,44 a
Solomax (2)	101,3941 b	72,30 a
Solomax (3)	92,0759 b	112,50 b

¹ Porcentagem extraída = Soma das frações/total de extração única com HNO₃/HClO₄/HF concentrado.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, comparam os tratamentos pelo teste de Scott-Knott (P ≤ 0,05).

Comparando-se o percentual extraído em cada fração em relação à soma, em cada tratamento (Figura 11), verifica-se que, embora a presença de Cd em cada fração tenha sido influenciada pelos amenizantes, conforme discutido anteriormente, no geral, o Cd na fração trocável representa a principal forma deste elemento, em ambos solos. Gomes et al. (1997) dentre outros, já evidenciaram esse fato, o qual implica em maior biodisponibilidade e risco de contaminação de mananciais de água por este elemento. Segundo Naidu et al. (1994), o Cd é adsorvido, preferencialmente, via formação de complexo de esfera externa na superfície dos colóides do solo. Dessa forma, ele é facilmente trocado por outros cátions mais competitivos ou presentes em concentrações mais elevadas, o que justifica a grande proporção observada na fração trocável.

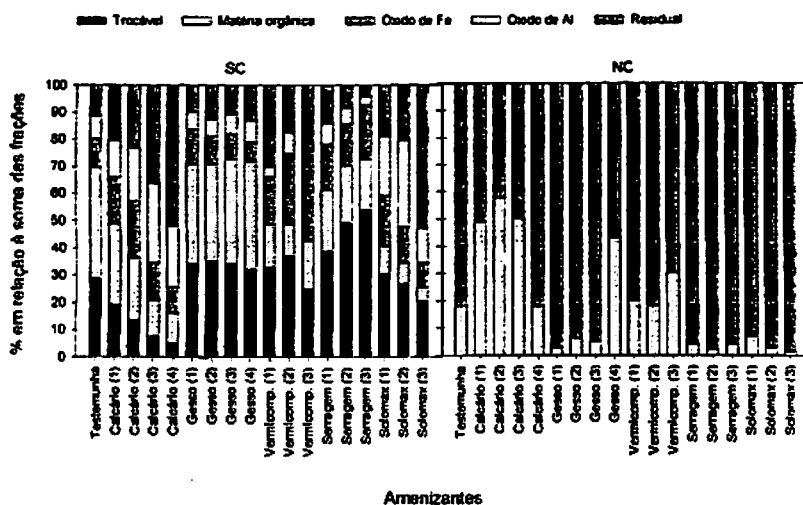


FIGURA 11. Distribuição percentual de Cd em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração, de amostras solo contaminado (SC) e solo não contaminado (NC) após procedimentos de fracionamento. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

4.3.2 Zinco

As menores quantidades de Zn na fração trocável, no SC, foram verificadas no tratamento com calcário (Figura 12) e as maiores, no tratamento com serragem. Em relação à testemunha, o gesso não teve nenhum efeito sobre essa fração. A maior redução do zinco no tratamento com calcário deve-se, provavelmente, ao fato de o mesmo apresentar baixa solubilidade em maiores valores de pH, conforme amplamente documentado na literatura (Alloway, 1990; McBride et al., 1997). De acordo com Kabata-Pendias & Pendias (2001), a solubilidade e a disponibilidade de Zn são negativamente correlacionadas com a saturação dos solos com Ca. Esta relação pode ser reflexo tanto de processos de adsorção e precipitação quanto de interações entre os elementos. A adição de materiais orgânicos pode promover o deslocamento dos metais ligados a outros sítios de adsorção (McBride, 1997), o que explica, em parte, o aumento do Zn na fração trocável nos tratamentos com serragem. Embora a presença de outros íons (como, por exemplo, o Ca fornecido pelo calcário e gesso) também possa promover este deslocamento, tal fato não ficou evidenciado nos demais amenizantes, talvez devido ao aumento da CTC proporcionado pelos mesmos, o qual foi mais acentuado que o proporcionado pela serragem (Tabela 3).

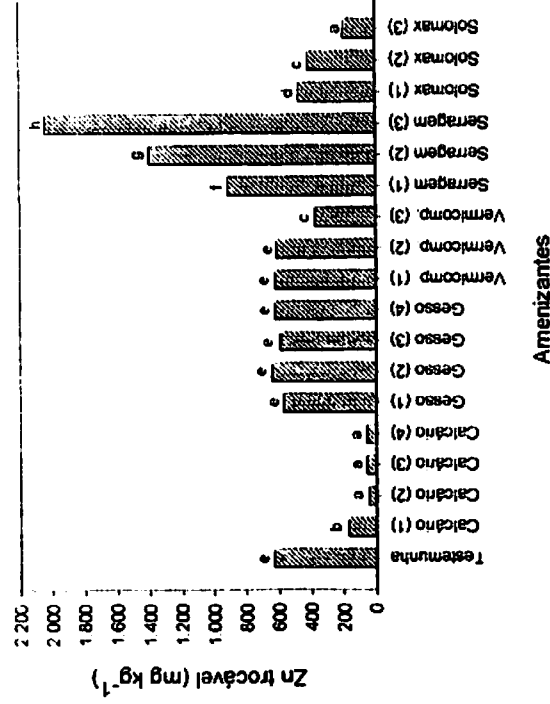


FIGURA 12. Teor de Zn na fração trocável em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Em relação ao somatório das frações, a participação do Zn na fração trocável é bastante pequena, tanto no NC quanto no SC (Figura 13). Verifica-se, em ambos os solos, um pequeno aumento de Zn nesta fração com o aumento das doses de serragem. Talvez a diluição promovida pela adição de serragem favoreça a redistribuição para esta fração, já que a serragem é bem menos reativa que os demais amenizantes, provocando apenas um efeito "físico" de diluição.

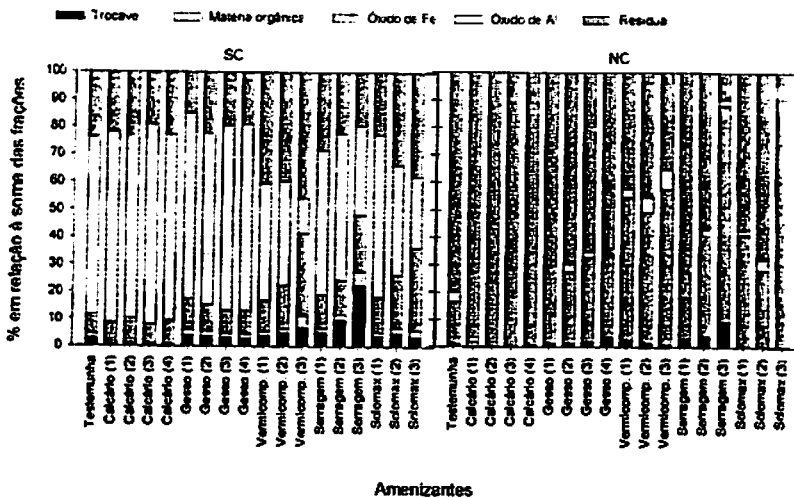


FIGURA 13. Distribuição percentual de Zn em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração, de amostras solo contaminado (SC) e solo não contaminado (NC), após procedimentos de fracionamento. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Muitos estudos sobre adsorção e retenção de Zn, revisados por Lindsay (1972), revelam que minerais de argilas e matéria orgânica presente no solo são capazes de reter esse elemento muito fortemente. Alguns trabalhos com solos tropicais, no entanto, relatam pequena participação do Zn na fração troçável (Oliveira et al., 2003).

O teor de Zn na fração matéria orgânica é mostrada na Figura 14. Dados referentes ao NC não foram mostrados, pois são extremamente baixos ($< 1.0 \text{ mg kg}^{-1}$). No SC, os amenizantes calcário e solomax foram aqueles que resultaram nas menores quantidades de Zn na fração matéria orgânica, seguidos pelo vermicomposto. Por outro lado, o gesso e a serragem, nas maiores doses, promoveram um incremento do Zn nessa fração, com quantidades superiores à da testemunha. Em solos minerais, Kabata-Pendias & Pendias (2001) relatam que a adição de lodo de esgoto aumenta

significativamente as formas solúveis e trocáveis de Zn, em detrimento das formas ligadas à matéria orgânica.

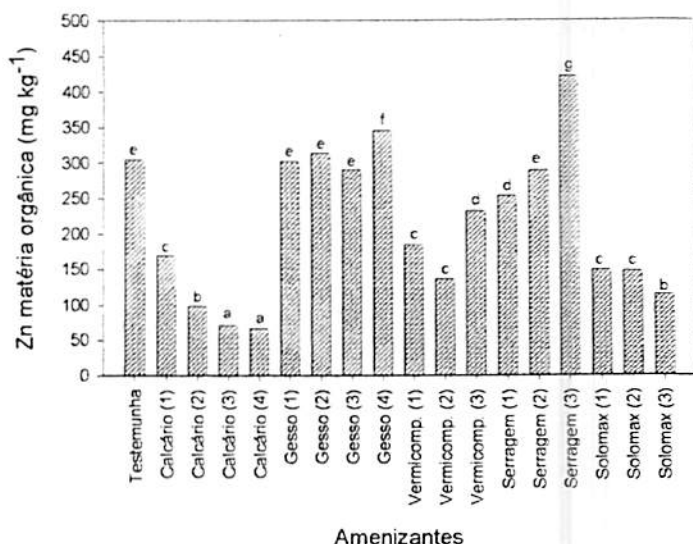


FIGURA 14. Teor de Zn na fração matéria orgânica em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

A menor participação da matéria orgânica na retenção de Zn nos solos estudados é melhor visualizada na Figura 13. Como a adsorção e os mecanismos de retenção de metais em solos contaminados com multielementos é extremamente competitiva, os elementos com maior afinidade pela matéria orgânica podem ter provocado o deslocamento do Zn dos sítios de adsorção. Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001), apenas cerca de 1,5–2,3% do Zn, nos solos, estão associados com a matéria orgânica. Cabe ressaltar que vários fatores interferem nas ligações entre os

ions metálicos e os grupamentos funcionais orgânicos, como, por exemplo, a natureza do sítio de carga negativa e sua conformação molecular, em que impedimentos estéricos podem alterar a afinidade de um ligante pelo cátion (Canellas et al., 1999).

Com relação à fração óxidos de Fe, o efeito dos amenizantes entre os solos NC e SC foi diferenciado (Figura 15).

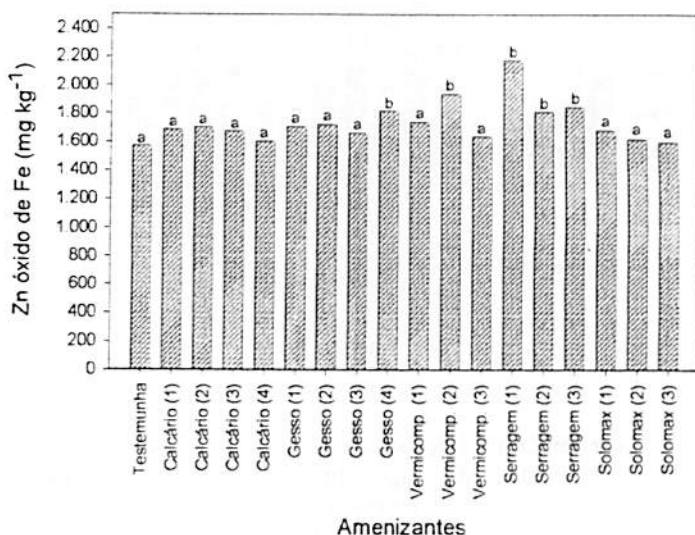


FIGURA 15. Teor de Zn na fração óxido de Fe em amostras de solos solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

No NC, não houve diferença entre os amenizantes com relação à presença de Zn nesta fração. No SC, nenhuma dose de calcário teve influência na quantidade de Zn ligado à fração óxido de Fe, comparativamente à testemunha. Por outro lado, os tratamentos com o gesso (dose 4), vermicomposto (dose 2) e serragem (todas as doses) promoveram

aumento no Zn ligado aos óxidos de Fe. Ribeiro-Filho et al. (2001), trabalhando com os mesmos solos, porém usando o fracionamento proposto por Tessier et al. (1979), observaram uma diminuição da fração óxidos de Fe com a aplicação dos amenizantes orgânicos. Entretanto, a metodologia proposta por Tessier et al. (1979) não contempla a fração óxidos de Al. Neste sentido, os resultados encontrados por Ribeiro-Filho et al. (2001) podem não refletir a realidade.

Observa-se, no SC, importante contribuição desta fração para a retenção de Zn, concordando com dados da literatura, os quais relatam que 14–38% do Zn presente nos solos está associado com os óxidos de Fe e Al (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Qiao et al., 2003).

Diferentemente do observado para o Cd, a participação do Zn na fração óxido de Al é bastante significativa (Figura 16), no SC. No NC, por outro lado, a presença do Zn nesta fração foi irrelevante e por isso não está sendo mostrada na Figura 16. Observa-se que há uma redução significativa no Zn ligado ao óxido de Al, na presença dos amenizantes orgânicos, semelhantemente ao encontrado por Ribeiro-Filho et al. (2001) para metais associados aos óxidos de Fe, corroborando os comentários feitos anteriormente. É importante ressaltar que são poucos os estudos sobre metais envolvendo óxidos de Al, os quais são importantes componentes de solos tropicais mais intemperizados.

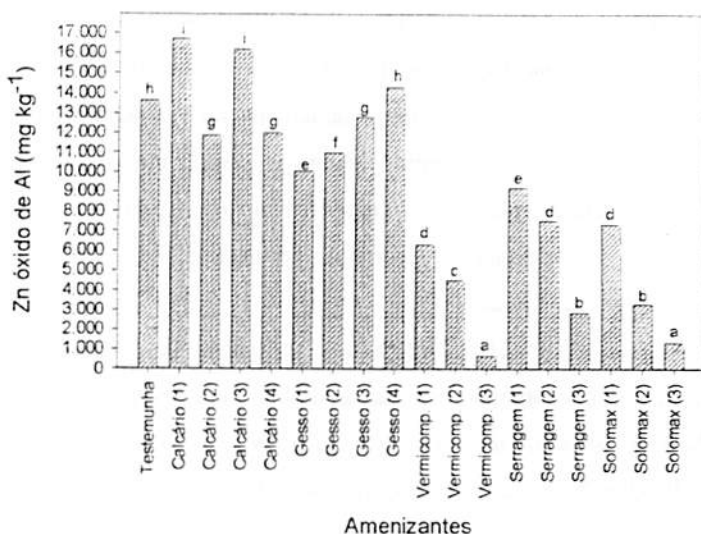


FIGURA 16. Teor de Zn na fração óxido de Al em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

A Figura 13 mostra que, no SC, a participação relativa desta fração na retenção de Zn é maior que nas outras frações. Esse resultado, no entanto, deve ser interpretado com cuidado, pois, como a solubilidade de Zn é extremamente dependente do pH do meio (McBride, 1989; Pardo & Guadalix, 1996), a elevação do pH da suspensão promovida pelo extrator da fração óxido de Al (NaOH) pode ter causado a precipitação do Zn, superestimando sua presença na fração óxido de Al.

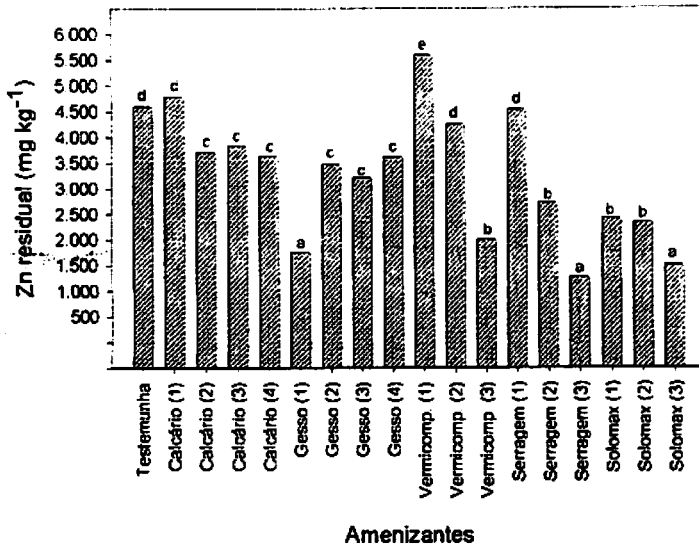


FIGURA 17. Teor de Zn na fração residual em amostras de solos solo contaminado (SC), após procedimentos de extração seqüencial. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

O SC apresentou, na mais elevada dose do amenizante vermicomposto, o maior teor de Zn na fração residual, superior à testemunha (Figura 17). Os demais amenizantes não contribuíram para elevar o Zn da fração residual, embora tenham diferido entre si. As maiores doses de serragem e solomax, ao lado da menor dose de gesso, foram as que apresentaram menores teores de Zn nesta fração.

Na Figura 13, observando o solo SC, verifica-se que maiores proporções de Zn na fração óxidos de Fe e Al implicam na redução do Zn na fração residual. Maiores proporções de Zn nas frações óxidos e residual são relatadas por Chlopecka et al. (1996). Nesta mesma figura, pode ser observado que o NC apresenta maior proporção de Zn ligado à fração residual, concordando com Kabata-Pendias (1993), a qual relata que elementos-traço de origem antropogênica são potencialmente mais móveis

que aqueles inerentes ao material geológico componente da matriz do solo. Nyamangara (1998) também observou, em seus trabalhos com solos, que 53% do Zn nativo estavam presentes na fração residual.

O teor total de Zn, proveniente de uma única extração, é mostrado na Figura 18. A testemunha, no SC, apresentou teor mais elevado em comparação com o verificado nas amostras tratadas com os amenizantes.

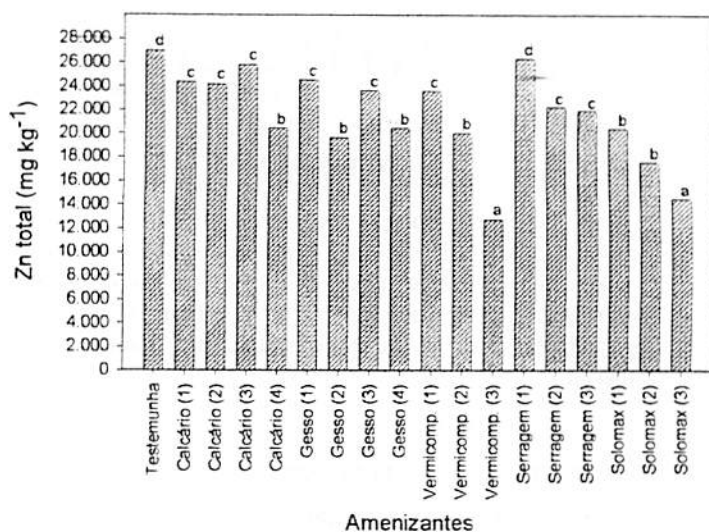


FIGURA 18. Teor total de Zn, proveniente de única extração com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ concentrado, de amostras de solo contaminado (SC). Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Comparando a soma das frações com o teor total, advindos de uma única extração com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ concentrado (Tabela 7), no SC, verifica-se que o fracionamento subestimou a quantidade total de Zn, resultante da soma das frações.

TABELA 7. Relação entre a soma de todas as frações e o teor total de Zn proveniente de uma única extração, para o solo contaminado (SC).

Amenizante	Soma	% extraída ¹
	mg kg ⁻¹	
Testemunha	21.245,23 f	79,4 c
Calcário (1)	24.023,13 g	99,3 d
Calcário (2)	17.944,25 e	75,2 c
Calcário (3)	22.320,72 f	86,4 c
Calcário (4)	17.873,97 e	87,3 c
Gesso (1)	14.883,67 d	60,9 b
Gesso (2)	17.628,34 e	93,5 d
Gesso (3)	19.071,32 e	81,1 c
Gesso (4)	21.212,93 f	103,8 d
Vermicomp. (1)	14.953,51 d	65,1 b
Vermicomp. (2)	11.969,36 c	60,0 b
Vermicomp. (3)	5.426,71 a	44,6 a
Serragem (1)	17.566,65 e	67,1 b
Serragem (2)	14.244,71 d	64,2 b
Serragem (3)	8.927,10 b	41,5 a
Solomax (1)	12.558,02 c	62,7 b
Solomax (2)	8.331,93 b	47,8 a
Solomax (3)	5.244,11 a	36,0 a

¹Porcentagem extraída = Soma das frações/total de extração única com HNO₃/HClO₄/HF concentrado.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, comparam os tratamentos pelo teste de Scott-Knott (P ≤ 0,05).

Possíveis razões para a subestimação dos teores incluem a perda do elemento durante a lavagem dos resíduos, ineficiência dos extratores.

readsorção, etc. Outra fonte de perda, segundo Herck & Vandecasteele (2001), é a pequena remoção de material sólido que ocorre durante a retirada do sobrenadante para as determinações do elemento, após cada extração. No SC, os amenizantes orgânicos tenderam a extrair uma menor porcentagem de Zn. Prováveis causas já foram discutidas para Cd. Em comparação com os teores totais (pseudototais) obtidos por extração com água régia, Davidson et al. (1998) relatam uma taxa de recuperação variando de 110–247%.

4.3.3 Cobre

Os tratamentos com serragem (dose 2 e 3), gesso (dose 4) e vermicomposto (dose 3) promoveram um aumento de Cu na fração trocável (Figura 19), no SC, enquanto, no NC, a presença de Cu nessa fração foi muito pequena, não sendo influenciada pelos amenizantes. Reduções do Cd nesta fração, no SC, em relação à testemunha foram verificadas nos amenizantes calcário (doses 1, 2 e 3), vermicomposto (dose 3) e solomax (doses 1 e 3).

O elevado pH, observado em todos os tratamentos, explica, em parte, a pequena proporção de Cu nesta fração (Figura 20), conforme já verificado por Illera et al. (2000) em solos tratados com biossólidos e resíduos municipais. Ribeiro-Filho et al. (2001), trabalhando com os mesmos solos deste estudo, também observaram pequeno teor de Cu na fração trocável.

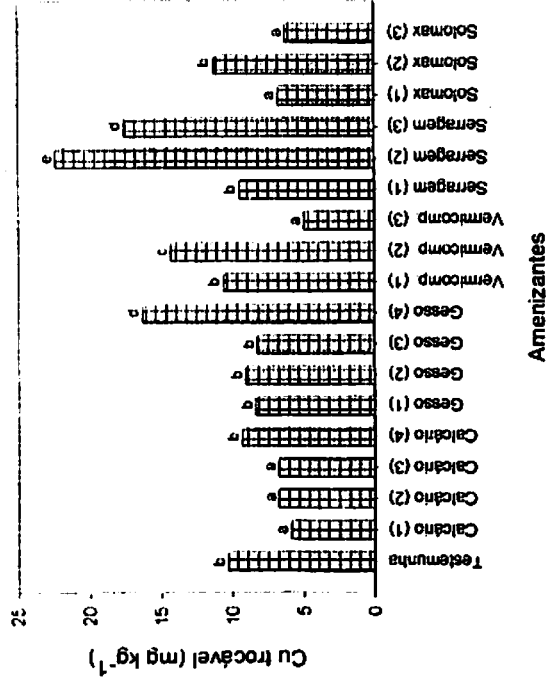


FIGURA 19. Teor de Cu na fração trocável em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Com relação ao Cu presente na matéria orgânica, verifica-se que no SC, os tratamentos com serragem foram aqueles que apresentaram os maiores teores (Figura 21). Os demais amenizantes tiveram efeito igual ou inferior à testemunha. No NC, não houve efeito dos amenizantes no teor de Cu na fração orgânica. Os resultados observados no SC diferem daqueles observados por Ribeiro-Filho et al. (2001), os quais verificaram aumento do Cu ligado à matéria orgânica com a aplicação de solimax e vermicomposto. Além do Cu, outros cátions como Al, Ca e Fe, presentes na solução, também formam complexos com os componentes orgânicos, podendo inibir a formação de complexo Cu-matéria orgânica. Segundo Sirobel et al. (2001), altas concentrações de Fe e Al, aliados à alta afinidade desses elementos com a matéria orgânica, podem deslocar cátions divalentes, como, por exemplo, o

Cu dos sítios de ligação. A concentração de Fe nos amonizantes orgânicos é 4.633, 329 e 2.761 mg kg⁻¹ para o vermicomposto, serragem e solomax, respectivamente. Talvez isso explique porque o vermicomposto e o solomax apresentaram menor Cu ligado à matéria orgânica comparativamente à serragem.

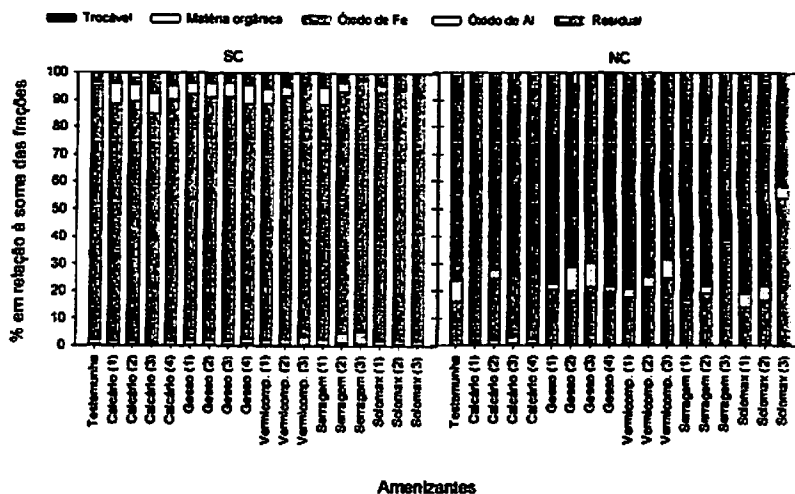


FIGURA 20. Distribuição percentual de Cu em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração, de amostras de solo contaminado (SC) e solo não contaminado (NC), após procedimentos de extração seqüencial. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Embora a associação do Cu com a matéria orgânica seja amplamente relatada na literatura (Alloway, 1990; McBride et al., 1997), no presente trabalho (Figura 20) verifica-se que a participação da matéria orgânica na retenção de Cu foi muito pequena (1,8% em média no SC e 0,5% no NC), provocando a suspeita de que tenha ocorrido uma readsorção na fração remanescente após a queima da matéria orgânica (óxido de Fe) ou

decomposição incompleta da mesma pelo NaClO, conforme já relatado na literatura (Gomes et al., 1997).

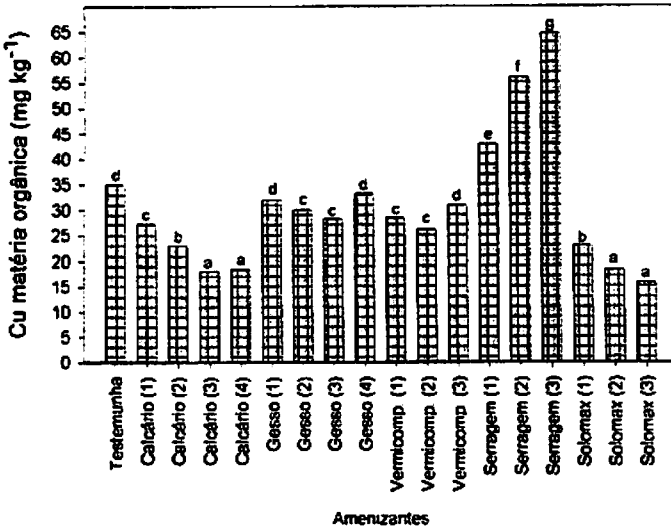


FIGURA 21. Teor de Cu na fração matéria orgânica em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Illera et al. (2000) relatam uma participação de cerca de 40,4% da matéria orgânica na retenção de Cu em solos. Mas, no estudo realizado por estes autores, a fração ligada à matéria orgânica foi extraída com HNO₃ + H₂O₂, tornando difícil a comparação dos resultados. A grande variedade de protocolos utilizados em esquemas de fracionamento, além da falta de uniformidade dos procedimentos e seletividade dos reagentes usados e ineficiente controle de qualidade, na maioria das vezes torna os resultados

altamente dependentes dos procedimentos usados, dificultando a comparação de resultados (Gleyzes et al., 2002).

O teor de Cu na fração óxido de Fe, no SC, é mostrada na Figura 22. Os teores de Cu no NC não são mostrados, pois são muito baixos e não há efeito dos amenizantes. Já no SC, o amenizante gesso, nas doses 1 e 2, foi o único que resultou na elevação da concentração de Cu na fração óxidos de Fe, comparativamente à testemunha. O calcário na dose 4 e os amenizantes orgânicos reduziram o Cu presente nesta fração. Na literatura são relatados aumentos de Cu na fração óxidos de Fe, principalmente quando são adicionados compostos ricos em óxidos de Fe (Illera et al., 2000), os quais proporcionam novas superfícies para a adsorção de Cu, o que não é o caso do presente trabalho.

Alta afinidade de Cu por óxidos de Fe é bem documentada na literatura (McKenzie, 1980), concordando com os dados apresentados na Figura 20, em que se observa a elevada proporção de Cu na fração óxidos de Fe. Gomes et al. (1997) também constataram maior presença de Cu nesta fração, em relação às demais.

O teor de Cu presente na fração óxido de Al, no SC, é mostrado na Figura 23. No SC, houve um grande efeito dos amenizantes, enquanto, no NC, não houve efeito dos mesmos, todos se igualando à testemunha. No SC, em relação à testemunha, solomax nas doses 2 e 3 e vermicomposto e serragem na dose 3 reduziram o teor de Cu nesta fração, enquanto os demais tratamentos proporcionaram aumento. O calcário em todas as doses, por outro lado, promoveu uma substancial elevação do Cu nesta fração, no SC (cerca de 8 vezes). Na dose 3 do solomax e do vermicomposto, no SC, não foi detectada a presença de Cu ligado à fração óxido de Al.

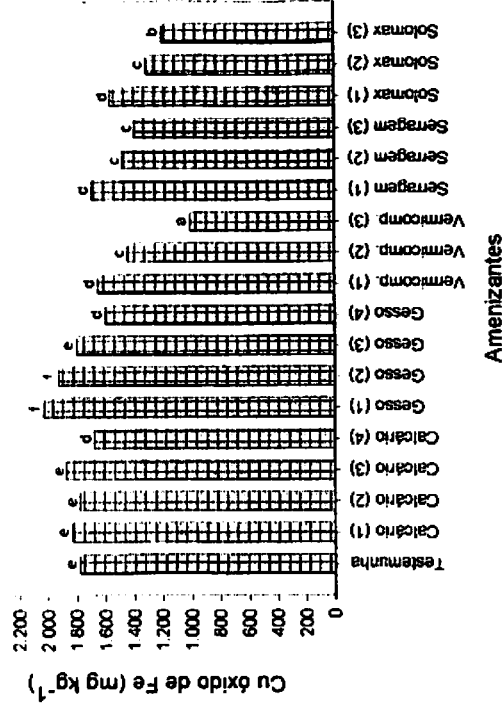


FIGURA 22. Teor de Cu na fração óxido de Fe em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knot. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

No geral, a participação da fração óxidos de Al na retenção de Cu é muito pequena, conforme se observa na Figura 20. Em média, a participação desta fração é de 3.7% no NC e 3.9% no SC. Um percentual de 10.7% de Cu na fração óxido de Al, em relação à soma das frações, é relatado por Gomes et al. (1997).

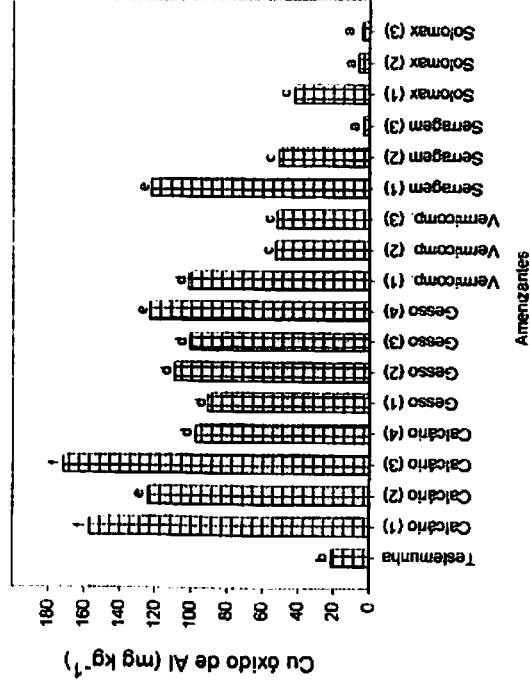


FIGURA 23. Teor de Cu na fração óxido de Al em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras compararam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

No NC, não houve efeito dos amenizantes na quantidade de Cu presente na fração residual (Figura 24). No SC, houve diferenciação entre os amenizantes, tendo o calcário na dose 3 seguido do vermicomposto e serragem na dose 1 e o solimax na dose 3, proporcionado uma elevação do Cu nesta fração, em relação à testemunha (Figura 24). A serragem na dose 3 e o vermicomposto nas doses 2 e 3 proporcionaram uma redução do Cu na fração residual, enquanto os demais tratamentos se igualaram à testemunha. Em solos altamente contaminados, Hickey & Kittrick (1984) e Ma & Rao (1997), entre outros autores, encontraram que a maior parte do Cu estava associada à fração residual.

Neste trabalho, a proporção de Cu ligado à fração residual, no SC, foi pequena (Figura 20), estando o Cu associado principalmente à fração

óxido de Fe (Figura 20). Segundo Shuman (1977), a adsorção de metais em óxidos de Fe de pior grau de cristalização é cerca de 10 vezes maior do que em óxidos bem cristalizados.

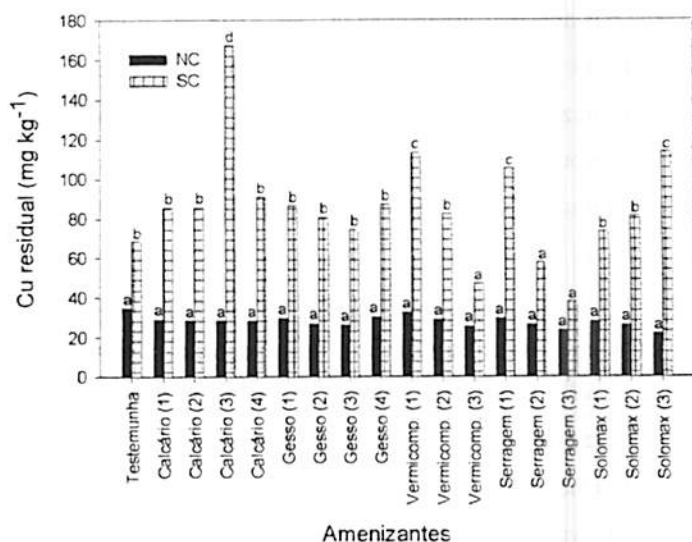



FIGURA 24. Teor de Cu na fração residual em amostras de solo não contaminados (NC) e solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes, dentro de um mesmo solo, pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Já no NC, a maior parte do Cu se encontra associada à fração residual, concordando com vários autores, os quais reportam que a maior parte do Cu nativo nos solos se encontra na fração residual (Nyamangara, 1998; Ma & Uren, 1998). Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001), as maiores concentrações de Cu, em solos, se encontram adsorvidas nos óxidos de Fe e Mn bem cristalizados (hematita, goethita e burnessita) e argilominerais, os quais são os componentes básicos da fração residual.



Alguns autores consideram que a fração residual não é muito significativa, sendo importante apenas para completar o cálculo do balanço de massas dos metais nos solos (Wasay et al., 1998). Isso, no entanto, deve ser verdadeiro apenas para solos mais recentemente contaminados, para os quais não houve tempo ou condições termodinâmicas suficientes para a incorporação dos metais na rede cristalina dos argilominerais.

Os maiores teores de Cu total foram verificados nas doses mais elevadas dos amenizantes inorgânicos, no SC (Figura 25). O NC, por outro lado, não apresentou diferença significativa nos teores totais em função dos amenizantes (Figura 25). A menor quantidade observada nos materiais orgânicos deve-se, provavelmente, como já discutido anteriormente, à oxidação incompleta da matéria orgânica durante o processo de extração.

Em relação à soma das frações, os teores totais, obtidos em uma única extração, foram sempre superiores, resultando em menor porcentagem extraída pelo fracionamento, no SC (Tabela 8). O NC apresentou comportamento semelhante. Taxas de recuperação de Cu em procedimentos de fracionamento, variando de 80–177%, são relatadas por Davidson et al. (1998).

Problemas com sub ou superestimação dos teores totais provenientes de uma única extração, em relação à soma das frações, são amplamente relatados na literatura, conforme já discutido anteriormente. Para contornar esse problema, alguns autores obtêm a fração residual pela diferença entre o teor total (de uma única extração) e o somatório das demais frações (Oliveira et al., 2003; Ribeiro-Filho et al., 2001). Esse procedimento, no entanto, não permite um controle de qualidade satisfatório (Gleyzes et al., 2002).

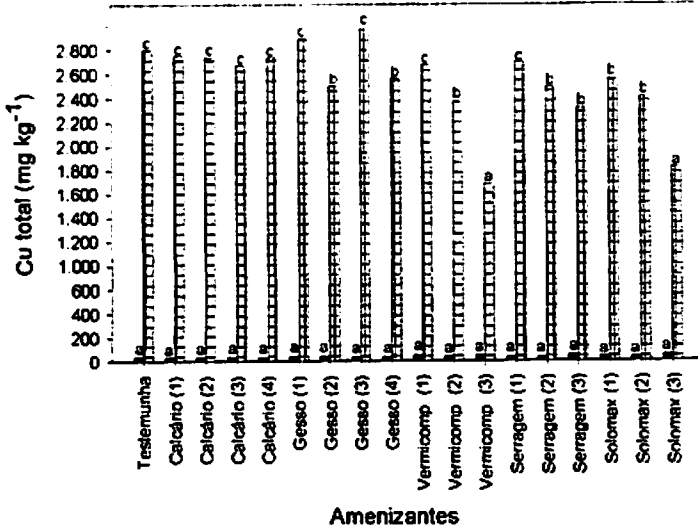


FIGURA 25. Teor total de Cu, proveniente de única extração com HNO₃/HClO₄/HF concentrado, de amostras de solo não contaminado (NC) e solo contaminado (SC). Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes, dentro de um mesmo solo, pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

TABELA 8. Relação entre a soma de todas as frações e o teor total de Cu proveniente de uma única extração, para o solo contaminado (SC).

Amenizante	Soma	% extraída ¹
	mg kg ⁻¹	
Testemunha	1.910,47 d	73,8 a
Calcário (1)	2.103,34 e	82,4 a
Calcário (2)	2.018,09 d	79,5 a
Calcário (3)	2.234,99 e	90,3 a
Calcário (4)	1.896,88 d	74,8 a
Gesso (1)	2.244,70 e	83,3 a
Gesso (2)	2.148,65 e	93,4 a
Gesso (3)	2.008,15 d	72,8 a
Gesso (4)	1.855,06 d	78,1 a
Vermicomp. (1)	1.901,34 d	77,0 a
Vermicomp. (2)	1.616,66 c	75,2 a
Vermicomp. (3)	1.089,66 a	73,5 a
Serragem (1)	1.972,41 d	80,0 a
Serragem (2)	1.664,25 c	72,7 a
Serragem (3)	1.512,29 c	71,4 a
Solomax (1)	1.706,77 c	72,8 a
Solomax (2)	1.419,84 b	64,6 a
Solomax (3)	1.333,08 b	82,23 a

¹ Porcentagem extraída = Soma das frações/total de extração única com HNO₃/HClO₄/HF concentrado.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, comparam os tratamentos pelo teste de Scott-Knott (P ≤ 0,05).

4.3.4 Chumbo

No NC não foi detectado Pb na fração trocável, o mesmo não ocorrendo no SC (Figura 26), o qual apresentou teores variáveis de Pb nesta fração, em função dos amenizantes utilizados. Na Figura 26 pode-se observar que todos os tratamentos, com exceção da serragem na dose 2, promoveram uma redução do Pb nesta fração. Maiores reduções foram verificadas na dose 1 do calcário, gesso e solomax. Esse efeito deve-se à elevação do pH, o qual promove um acentuado aumento da retenção desse metal nos solos, conforme amplamente divulgado na literatura (McKenzie, 1980; McBride, 1994; Pierangeli et al., 2001). Interessante observar que o aumento das doses de calcário, e conseqüente maior aumento do pH, não resulta na redução da fração trocável de Pb, concordando com Pierangeli et al. (2001), os quais verificaram que o aumento da adsorção de Pb, com o aumento do pH, nem sempre é linear. A não linearidade entre a adsorção de Pb e o aumento do pH pode ser explicada por Mahan (1977): a adição de bases a soluções contendo íons Pb^{2+} provoca precipitação de $Pb(OH)_2$ num primeiro estágio, que depois se redissolve no próprio excesso de base como $[Pb(OH)_3]^-$, uma espécie complexa e aniônica.

Proporcionalmente à soma das frações, a participação do Pb na fração trocável é muito pequena (Figura 27). Inúmeros trabalhos relatam comportamento semelhante de Pb (Matos et al., 1996; Gomes et al., 1997; Ribeiro-Filho et al., 2001).

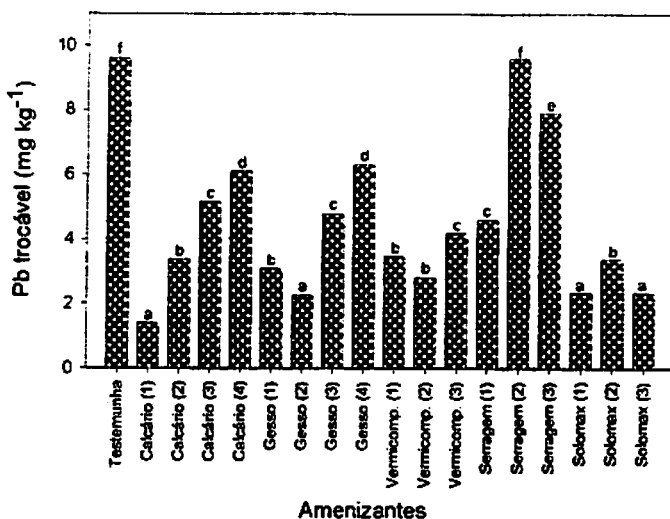
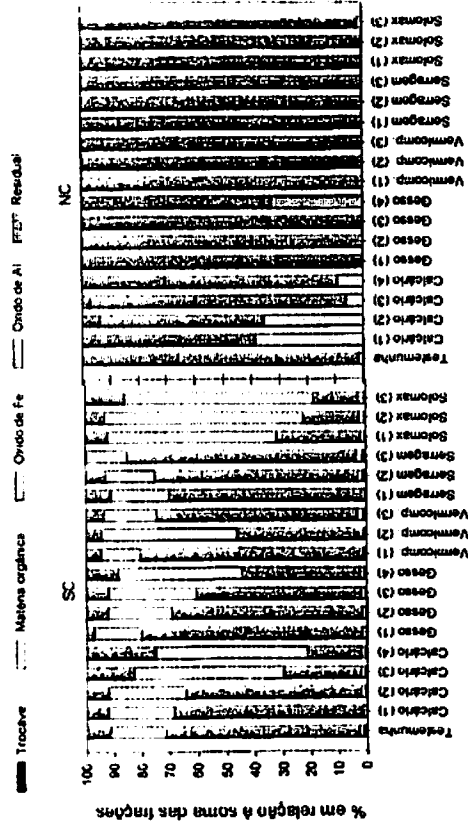


FIGURA 26. Teor de Pb na fração trocável em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Com relação à fração matéria orgânica, o amenizante calcário, nas doses 1, 2 e 3, promoveu um pequeno incremento de Pb ligado à mesma, no NC (Figura 28), enquanto o gesso e o calcário na dose 4 foram semelhantes à testemunha. Apenas nesses tratamentos, juntamente com o gesso e calcário, na dose 4 é que se verifica a participação da matéria orgânica na retenção de Pb (Figura 27). No SC, maior contribuição para o aumento do Pb ligado à matéria orgânica foi verificado no tratamento com o amenizante serragem, na dose 3 (Figura 28), sendo os demais tratamentos iguais ou inferiores à testemunha.



Ameizantes

FIGURA 27. Distribuição percentual de Pb presente em cada fração, em relação ao somatório da quantidade extraída, em solo solo contaminado (SC) e não contaminado (NC) após procedimentos de fracionamento. (O número entre parênteses, após o nome do amezante, indica a dose do mesmo).

A participação relativa da matéria orgânica na retenção de Pb no SC é irrelevante, conforme pode ser observado na Figura 27. Na literatura, tanto são encontradas altas retenções de Pb pela matéria orgânica (Xian, 1989; Gomes et al., 1997; Wasay et al., 1998) quanto baixas (Illera et al., 2000; Pagotto et al., 2001).

Neste mesmo solo (SC), Ribeiro-Filho et al. (2001) relatam que a adição de amezantes orgânicos não aumentou significativamente o Pb ligado à fração orgânica, em virtude da maior afinidade deste elemento pelos componentes mais estáveis do solo (Sheppard & Thibault, 1992). Esse fato é confirmado no presente trabalho, no qual se verifica que o teor de Pb ligado à fração óxido de Fe é bastante elevado (Figura 29).

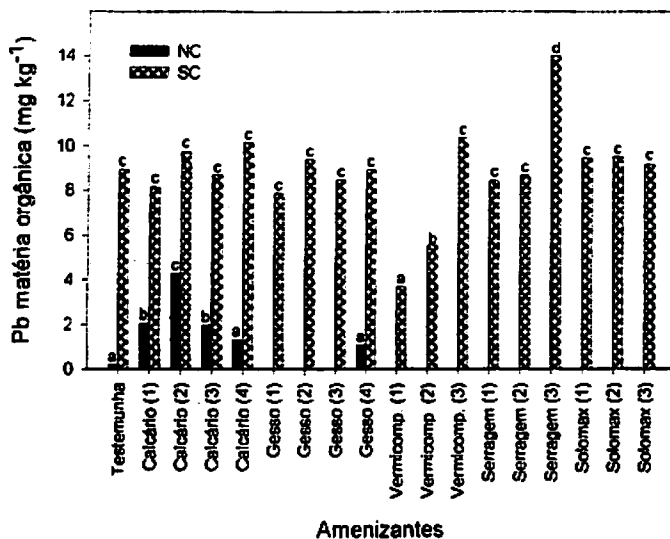


FIGURA 28. Teor de Pb na fração matéria orgânica em amostras de solo não contaminado (NC) e solo contaminado (SC), após procedimentos de extração seqüencial. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes, dentro de um mesmo solo, pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

O teor de Pb na fração óxido de Fe, no NC, foi muito baixo e não houve diferença entre os amenizantes. Para o SC na Figura 29, observa-se que apenas o gesso e a serragem na dose I proporcionaram um aumento do Pb ligado nesta fração, em comparação com a testemunha. Nos demais tratamentos, com o aumento das doses, observa-se uma diminuição do teor de Pb nesta fração. Elevada retenção de Pb pela fração oxidica do solo, independentemente de calagem, é relatada por Matos et al. (1996). Pierangeli et al. (2001) encontraram altas correlações entre a adsorção de Pb e hematita, maghemita, Fe-DCB e Fe-ataque sulfúrico em Latossolos brasileiros.

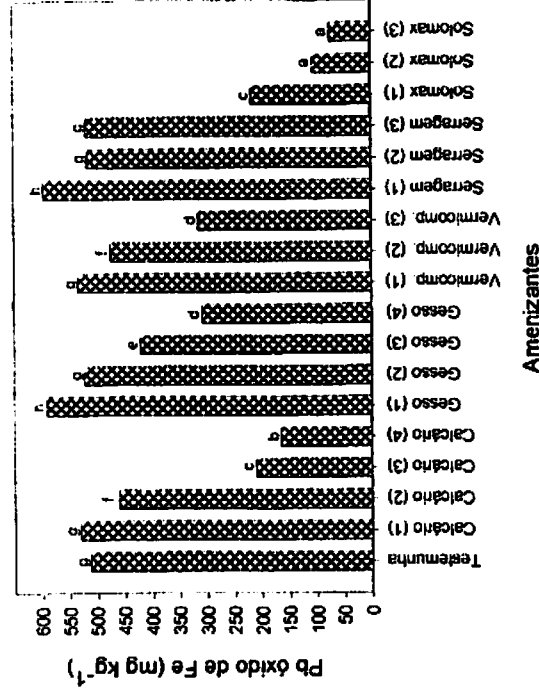


FIGURA 29. Teor de Pb na fração óxido de Fe em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes, pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Apesar do reduzido efeito dos amenizantes no aumento da quantidade de Pb ligado a fração óxido de Fe, a contribuição relativa desta fração na retenção de Pb é muito grande, conforme pode ser visto na Figura 26. No SC, a associação do Pb com os óxidos de Fe representa, em média, 55% da soma de todas as frações. Chlopecka et al. (1996) relatam que 54% do Pb, nos solos por eles estudados, estavam associados à fração óxidos de Fe, enquanto Gomes et al. (1997) reportam valores de cerca de 23%. Segundo McKenzie (1980) e Sheppard & Thibault (1992), os óxidos de Fe e Mn são os principais adsorvedores de Pb em solos. De acordo com McBride (1994), a retenção de metais de transição, especialmente Cu e Pb, aos óxidos de Fe, é altamente específica (quimissorção), processo que resulta na formação de complexos de esfera interna. Isso faz com que estes elementos

sejam poucos móveis nos solos, uma vez que as reações de quimissorção são menos reversíveis que as de troca iônica.

Não foi detectada a associação de Pb com os óxidos de Al no NC, o contrário do observado no SC (Figura 30), em que considerável quantidade de Pb se encontra associada com esta fração.

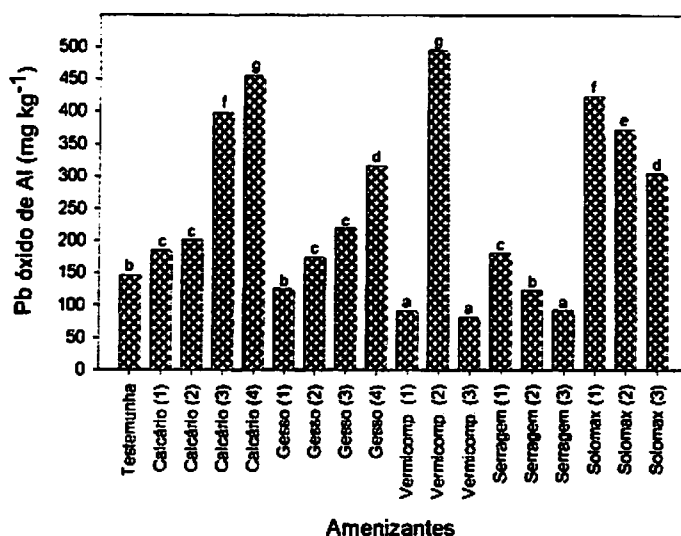


FIGURA 30. Teor de Pb na fração óxido de Al em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Maiores teores de Pb na fração óxido de Al, observados nas maiores doses de calcário e solomax, estão relacionadas com a elevação do pH, o qual promove a deprotonação, liberando sítios para a adsorção de Pb nos óxidos de Al. O atípico comportamento da dose 2 do vermicomposto é difícil de explicar com base em dados da literatura, pois muito pouco é relatado

acerca dos óxidos de Al e de sua contribuição na retenção de metais em solos com variados teores de matéria orgânica. A contribuição média da fração óxido de Al na retenção de Pb é bem significativa, sendo, em média, de 34% (Figura 27).

O teor de Pb na fração residual foi influenciado pelos amenizantes apenas no SC, tendo o calcário nas doses 3 e 4 superado a testemunha (Figura 31). Os demais amenizantes se mostraram iguais ou inferiores à testemunha. No NC, apesar da presença de Pb na fração residual, não se verificou efeito dos tratamentos com os amenizantes. Como essa fração extrai o metal presente na estrutura dos óxidos de Fe mais cristalinos e argilominerais, o incremento verificado no tratamento com as maiores doses de calcário novamente se dá pelo aumento do pH, o qual promove uma maior retenção de Pb nestes componentes. O efeito da calagem em diminuir a solubilidade de Pb é bem documentado na literatura (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Embora presente nas diversas frações, evidenciando associação com os diversos componentes do solo, significativa proporção de Pb está associada à fração residual (Figura 27). Esse fato é constatado por diversos autores (Matos et al., 1996; Gomes et al., 1997; Davidson et al., 1998; Illera et al., 2000; Ribeiro-Filho et al., 2001), nos mais variados tipos de solos.

Deve ser ressaltada, no entanto, a grande diversidade de fontes de Pb presentes nos diversos trabalhos citados acima, o que, de certa forma, dificulta a comparação dos resultados. Gomes et al. (1997), por exemplo, utilizaram sais de nitrato como fonte de Pb, enquanto outros utilizam sais de cloreto (Matos et al., 1996).

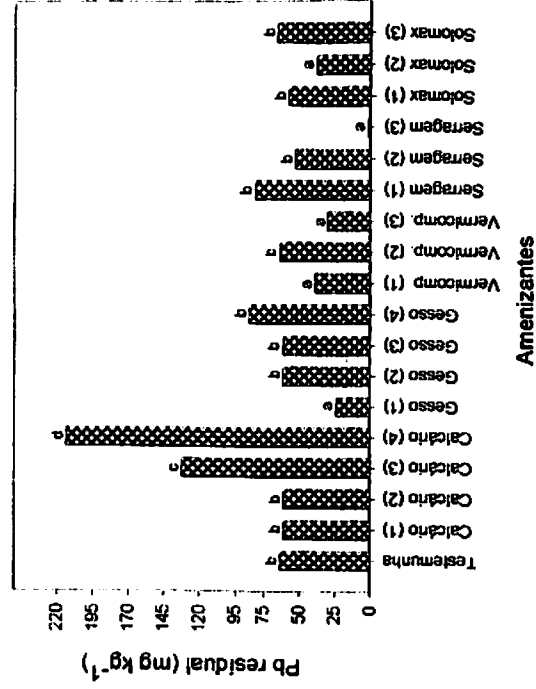


FIGURA 31. Teor de Pb na fração residual em amostras de solo contaminado (SC), após procedimentos de fracionamento. Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes pelo teste de Scott-Knoti. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

Os amenizantes tiveram efeito no teor total de Pb proveniente de extração única (Figura 32) apenas no SC. No NC não foram detectadas diferenças significativas. O calcário na dose 1 aumentou o teor de Pb extraído em relação à testemunha, enquanto o solomax e o vermicomposto na dose 3 foram os que apresentaram maior redução no teor total de Pb. Essas pequenas variações provavelmente são devidas a problemas analíticos ou de amostragem, pois nenhum amenizante tinha a função de aumentar ou diminuir o Pb nesta fração.

Assim como os demais elementos potencialmente tóxicos presentes no SC, o teor de Pb excede os limites considerados fitotóxicos adotados por diversos países (Kabata-Pendias & Pendias, 1992: Kabata-Pendias & Pendias, 2(01)).

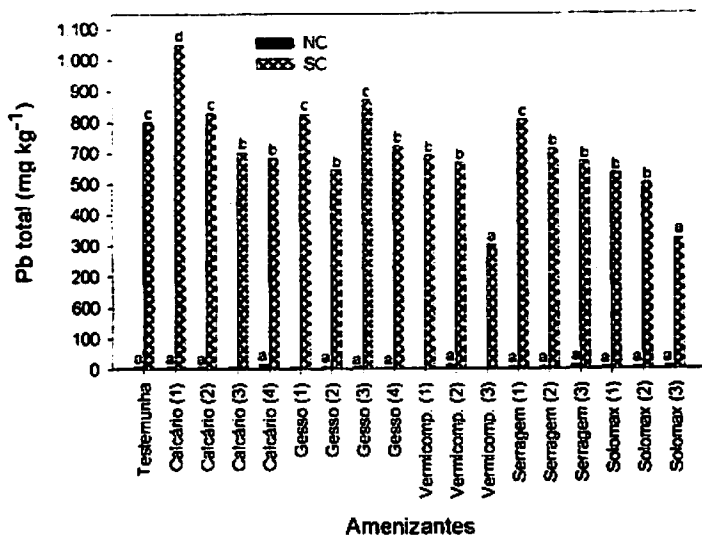


FIGURA 32. Teor total de Pb, proveniente de única extração com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ concentrado, de amostras de solo não contaminado (NC) e solo contaminado (SC). Letras acima das barras comparam os tratamentos com amenizantes, dentro de um mesmo solo, pelo teste de Scott-Knott. (O número entre parênteses, após o nome do amenizante, indica a dose do mesmo).

A porcentagem de Pb extraída no SC variou de 75–161, não sendo detectadas diferenças significativas entre os amenizantes pelo teste de Scott-Knott ($P \leq 0,05$). O teste de Tukey ($P \leq 0,05$) classifica as médias em dois níveis, a e b, porém este teste não discriminou diferenças significativas, uma vez que os níveis a e b se sobrepõem nos tratamentos. Taxas de recuperação de Pb variando de 110–157% são relatadas na literatura (Davidson et al., 1998).

4.3.5 Afinidade relativa dos metais com as frações dos solos e disponibilidade

Como as concentrações molares dos metais Cd, Cu, Pb e Zn nos solos estudados são diferentes, a comparação entre as suas associações nas

diversas frações só é possível em termos relativos. Para cada amenizante e condição de solo, NC e SC, a distribuição comparativa dos elementos nas diversas frações é mostrada na Figura 33, para o SC, e Figura 34, para o NC. O efeito de cada tratamento no comportamento dos metais, nas diversas frações, já foi discutido anteriormente.

No NC, Figura 34, observa-se maior proporção de todos os metais na fração residual, embora a fração óxido de Fe tenha uma importante participação na retenção de Pb, Zn e Cu. Como pode ser visto na Figura 33, a participação do Cd na fração trocável do SC é bem mais elevada que a dos demais elementos, independentemente dos amenizantes utilizados. A ocorrência dos metais nesta fração segue a ordem $Cd > Zn > Pb > Cu$. Como o SC é um solo multicontaminado com diversos elementos, a competição entre eles pode ter desfavorecido a retenção de Cd. Echeverría et al. (1998) relatam que a presença de Cu e Pb suprimiu a sorção de Cd, Zn e Ni em solos contaminados simultaneamente com estes elementos.

Como conseqüência ou causa da maior participação de Cd na fração trocável, nas demais frações a sua presença relativa é sempre inferior à dos demais metais, exceto na matéria orgânica. Comportamento semelhante é relatado por Morera et al. (2000), os quais verificaram, nos solos por eles estudados, que a tendência de ligações nas formas menos estáveis foi maior para Cd, Zn e Ni em relação ao Cu e Pb.

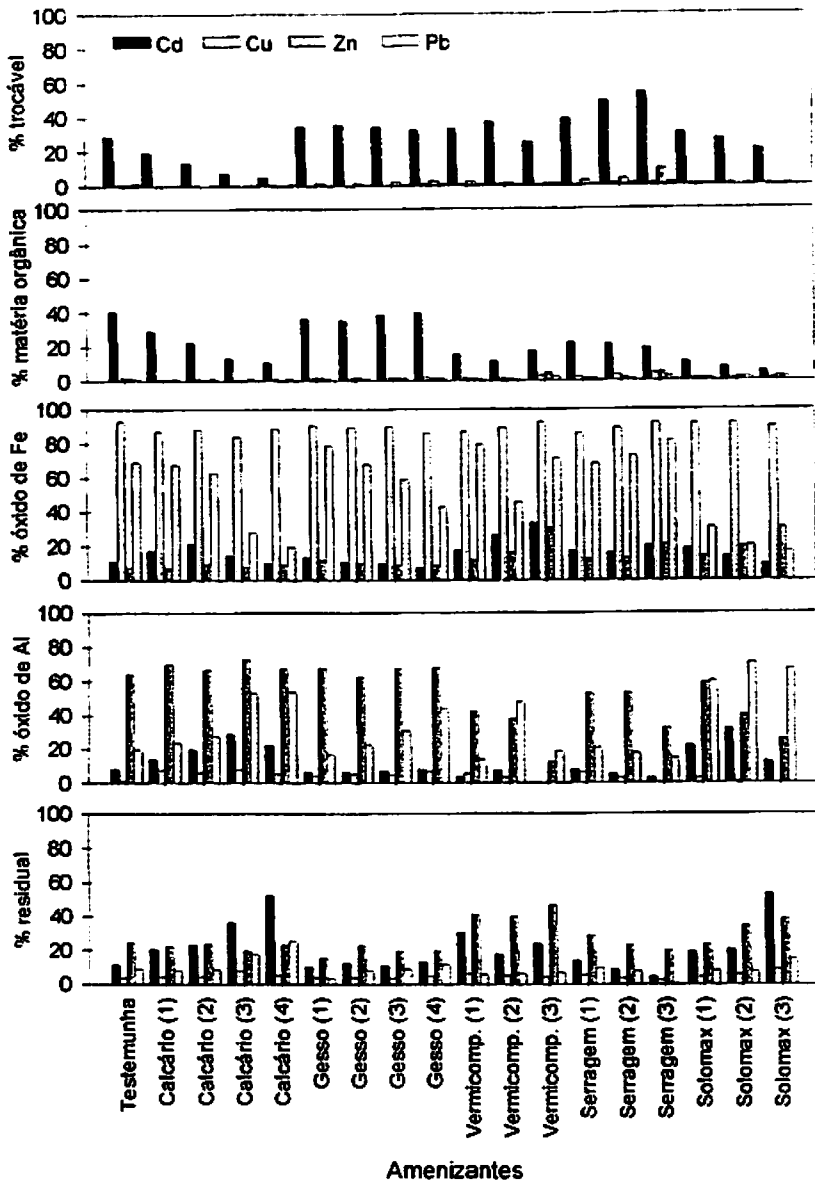


FIGURA 33. Participação relativa (teor do metal na fração/soma das frações) dos metais Cd, Cu, Zn e Pb nas frações trocável, matéria orgânica, óxido de Fe, óxido de Al e residual, em amostras de solo contaminado (SC) tratadas com amenizantes de fitotoxicidade por excesso de metais.

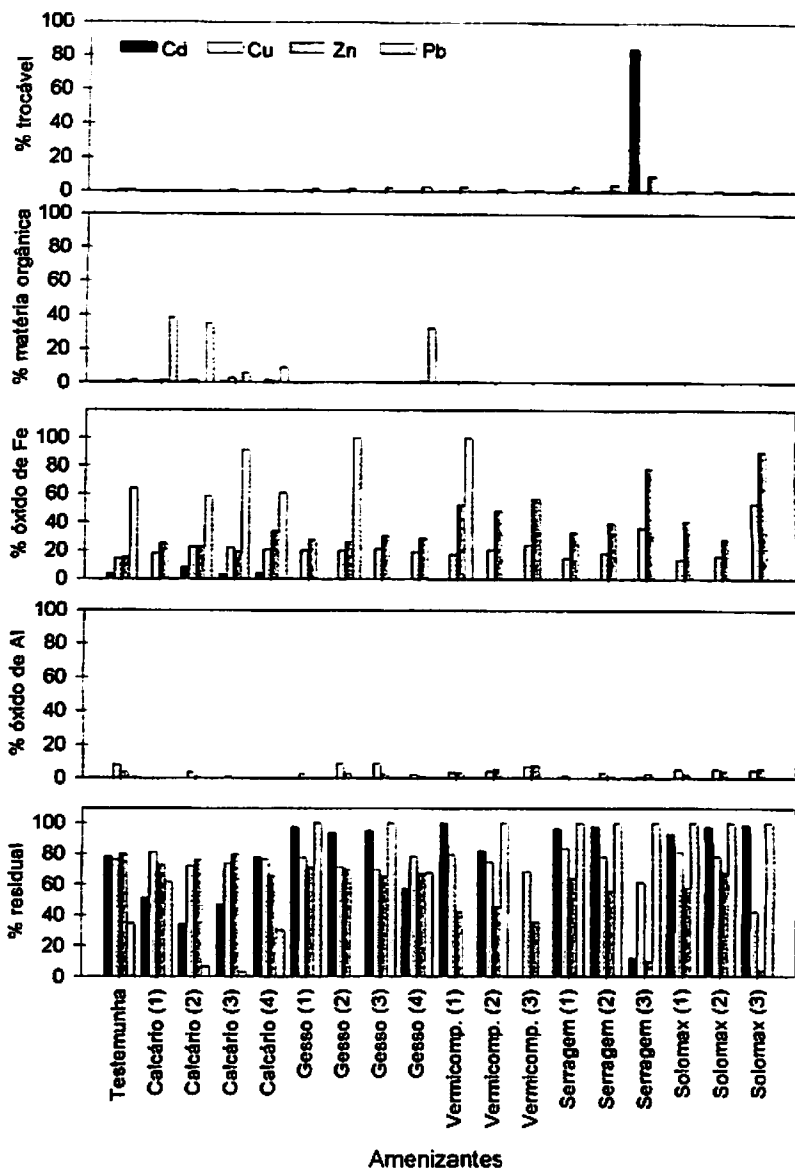


FIGURA 34. Participação relativa (teor do metal na fração/soma das frações) dos metais Cd, Cu, Zn e Pb nas frações trocável, matéria orgânica, óxido de Fe, óxido de Al e residual, em amostras de solo não contaminado (NC) tratadas com amenizantes de fitotoxicidade por excesso de metais.

Aparentemente contraditória aos dados da literatura, os quais relatam pouca afinidade do Cd pela matéria orgânica, a participação mais elevada do Cd nesta fração, em comparação com os demais elementos, pode ser devido à maior solubilidade do mesmo, tanto que sua presença relativa nas plantas de sabiá, como ilustrado na Figura 35 para o SC e na fração trocável (Figura 33), é superior à dos demais elementos, fazendo crer que, estando disponível no "pool" trocável, este elemento facilmente se deslocaria para a solução do solo e, posteriormente, se ligaria aos sítios de cargas negativas da matéria orgânica presente ou seria absorvido pelas plantas. Isso não ocorre com os demais metais, pois eles estão presentes, na fração trocável, em menores proporções, estando, na maioria das vezes, ligados às frações mais estáveis do solo, tais como as frações oxidicas e residual. De acordo com Evans (1999) e McBride (1994), a maioria dos cátions metálicos pode formar complexos de esfera interna nas superfícies inorgânicas através do processo de troca de ligantes, sendo muito comuns os formados entre os óxidos e hidróxidos, tais como goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), gibbsita ($\alpha\text{-Al}_2(\text{OH})_6$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Com relação às ligações dos metais na fração orgânica, cabe ressaltar a dificuldade de comparação entre os vários trabalhos existentes na literatura. Isso porque, como é sabido, a matéria orgânica apresenta diversos grupamentos funcionais reativos, responsáveis pela retenção de metais, tais como: aminas; iminos; carboxilas; fenólicos; alcoólicos; carbonilas e sulfidrilas. Aquela matéria orgânica com predominância de grupos carboxílicos certamente será diferente de uma outra em que prevalecem grupos nitrogenados. Assim, o ideal, antes de se proceder ao fracionamento, seria caracterizar a matéria orgânica presente, o que demanda o uso de instrumental sofisticado, como Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectrofotômetros de massa, etc.

De grande interesse prático, nas Figuras 33 e 34 a distribuição dos metais na fração trocável é bem visualizada, principalmente na condição de solo contaminado. Nestas condições, em que a contaminação na maioria das

vezes se dá por múltiplos elementos. os tratamentos mais adequados devem, preferencialmente, reduzir a ocorrência dos elementos mais presentes na fração trocável. Isso porque os elementos extraídos nesta fração são aqueles, teoricamente, retidos na superfície dos solos por forças fracas de interação eletrostática, sendo, por isso, mais disponíveis, tanto para lixiviação como para absorção pelas plantas (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

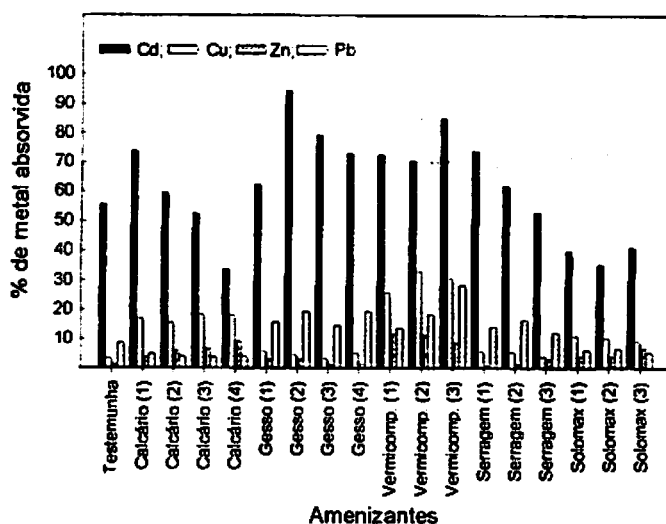


FIGURA 35. Distribuição percentual de metal absorvido [metal absorvido (teor nas raízes + teor na parte aérea)/teor total do metal (proveniente de extração única com HNO₃/HClO₄/HF concentrado)] por plantas de sabiá (*Mimosa caesalpinifolia* Benth.), cultivadas em solo contaminado (SC) tratadas com vários amenizantes de fitotoxidez por excesso de metais.

Além de permitir análises sobre eventual biodisponibilidade de elementos-traço, dentro do contexto de remediação de áreas contaminadas, a determinação dos metais com técnicas extrativas seletivas, tais como as

determinação dos metais com técnicas extrativas seletivas, tais como as utilizadas no fracionamento, tem sido feita, tanto para determinar se o metal pode ser removido por lavagens ácidas ou eletrocinética como para prever a eficiência de determinada técnica (Mulligan et al., 1999).

De acordo com Evans (1989) e McBride (1994), dois principais mecanismos são envolvidos na retenção de metais pelos solos: (a) o metal pode ser retido por reações de adsorção, envolvendo a formação de complexos de esfera externa ou interna (adsorção específica) na superfície dos constituintes inorgânicos e orgânicos; e (b) o metal pode ser retido por reações de precipitação (formação de mineral secundário). Sendo assim, cabe ressaltar que, no caso da utilização de técnicas para diminuição da toxicidade, através da imobilização dos metais com o uso de calcários, seria de suma importância a quantificação do teor de metais na fração carbonatos.

4.3.6 Teores de Cd, Cu, Zn e Pb extraídos por Mehlich-1 e DTPA

Os amenizantes influenciaram os teores extraídos por Mehlich-1 e por DTPA e uma discussão detalhada a respeito pode ser encontrada em Simão (1999) e Ribeiro-Filho et al. (2001). Estes extratores são geralmente utilizados para determinação de micronutrientes em solos em análise de fertilidade e os teores extraídos, via de regra, apresentam boas correlações com o absorvido pelas plantas (Malavolta, 1994).

O Mehlich-1 é um extrator que não extrai formas definidas de... elementos-traço, podendo-se esperar, pelo efeito solubilizante dos ácidos, que formas não lábeis, além das trocáveis, sejam também extraídas. Isso foi verificado, neste trabalho, em que os teores extraídos pelo Mehlich-1 (Figura 36) foram superiores àqueles observados na fração trocável para todos os elementos, no SC. Tal fato pode ser observado comparando-se a Figura 36 com as respectivas figuras em que estão plotados os teores trocáveis de cada elemento. Para nenhum metal foram observadas correlações entre o teor extraído por Mehlich-1 e os teores trocáveis obtidos no fracionamento

(Tabela 9). Por outro lado, todos os metais apresentaram correlações entre os teores extraídos por Mehlich-1 e o teor total, embora estes, exceto para o Cd, sejam sempre mais elevados. Menor teor extraído por Mehlich-1 era de se esperar, pois, mesmo sendo um extrator ácido, o Mehlich-1 não consegue dissolver totalmente os minerais silicatados nem os óxidos presentes na matriz dos solos.

A falta de correlação entre o extrator Mehlich-1 e os teores trocáveis pode ser explicada pelo baixo pH (cerca de 2,0) deste extrator. Realmente, se o pH da solução extratora diminui, a quantidade de metal liberado do solo aumenta, conforme relatado na literatura, não ocorrendo uma troca de ions. Pagotto et al. (2001), por exemplo, verificaram que cerca de 87% do conteúdo de metal de solos contaminados podem ser solubilizados por soluções ácidas. Segundo estes autores, sob condições ácidas ($\text{pH} < 4$), o Cd torna-se o mais solúvel dos metais, sendo, por isso, potencialmente mais móvel e biodisponível.

O DTPA é uma solução composta por reagentes complexantes (Lindsay & Norvell, 1978; Boon & Soltanpour, 1991) largamente utilizada para determinação do teor biodisponível de elementos-traço (Cox, 1987; Abreu et al., 1996; Abreu et al., 2002). As correlações entre os teores dos metais Cd, Cu, Pb e Zn obtidos por este extrator e os presentes nas diversas frações do solo SC, após o fracionamento, são mostradas na Tabela 10. Semelhantemente ao verificado com Mehlich-1, no SC, apenas para o Cd e o Zn, as correlações entre o DTPA e a fração trocável foram significativas (Tabela 10). A máxima estabilidade dos quelatos de Zn, Cd, Cu e Pb com o DTPA ocorre em $\text{pH} \sim 10$, sendo os valores das constantes de estabilidade ($\log K$) iguais a 18,6; 19, 21; e 18,8 para Pb, Cd, Cu e Zn, respectivamente (Durhan & Ryskiewch, 1958; Blaedel & Meloche, 1963). Entretanto, em condições de equilíbrio heterogêneo, Paim (2002) verificou que o paradoxo sobre a estabilidade dos quelatos DTPA-metais depende ou não do pH, parecendo relacionar-se mais com o tempo necessário para se atingir o equilíbrio na reação de formação dos quelatos. Segundo este autor, aos 30 e

60 dias a estabilidade foi pH-dependente porque há a necessidade de deprotonação das carboxilas do ligante para que haja a reação com os metais. Aos 90 dias, no entanto, mesmo em pH baixo (~ 5,5), a extração foi elevada.

É bom lembrar que todo extrator, notadamente os complexantes, tem uma capacidade máxima de extração e, em solos altamente contaminados, pode haver um esgotamento desta capacidade. Tal fato pode resultar na falta de correlações entre o extraído pelo extrator e o presente nas frações. Sabe-se, por exemplo, que, teoricamente, um máximo de 10 mmol kg^{-1} de todos os metais poderia ser extraído por DTPA. Na condição de maior nível de contaminação neste trabalho, o solo SC, há pelo menos 412 mmol kg^{-1} de Zn, 40 mmol kg^{-1} de Cu, $1,57 \text{ mmol kg}^{-1}$ de Cd e $3,87 \text{ mmol kg}^{-1}$ de Pb. Nestas condições, é perfeitamente compreensível a saturação dos sítios de adsorção. Ainda com relação ao DTPA, o mesmo tem 8 pontos de coordenação (ou complexação): três grupamentos amino e cinco grupamentos carboxílicos. Cada grupo apresenta, na espectroscopia de infravermelho, uma determinada banda (ou estiramento), como, por exemplo, 3453 cm^{-1} . Observou-se, na prática, que quanto maior o pH, provocado pelo incremento das doses de Si no solo (CaSiO_3 como fonte de Si), maior o deslocamento das bandas H-O e C=O do grupo carboxila. Isto mostra que quanto maior o pH, maior a deprotonação (saída de H^+) e maior a complexação¹.

As correlações com a matéria orgânica e os óxidos de Fe e Al são coerentes com o fato de que são essas as frações que mais prontamente ressuprem a solução do solo, à medida que os elementos são exauridos da solução (McBride, 1994).

As correlações entre os teores de Cd, Cu, Pb e Zn extraídos em cada fase do fracionamento, por DTPA e por Mehlich-1, e os teores absorvidos pelas plantas de sabiá (*Mimosa caesalpinifolia* Benth.) são mostradas na Tabela 11. Detalhes sobre o comportamento geral dessa planta, nos solos

¹ Ruy Carvalho, informação pessoal, maio 2003

deste estudo, podem ser encontrados em Simão (1999). O Cd foi o único metal que apresentou correlação entre o teor na planta e o extraído por Mehlich-1 e DTPA, o que também foi observado por Ribeiro-Filho et al. (2001). O Zn também apresentou correlação positiva entre o teor na planta e o extraído por DTPA, indicando ser este extrator adequado para estimar a sua biodisponibilidade, nas condições de solos estudadas. Cobre e chumbo nas plantas, por outro lado, não se correlacionaram nem com o DTPA nem com o Mehlich-1. De acordo com Abreu et al. (2002), esforços consideráveis têm sido feitos para determinar a biodisponibilidade de Cu e Zn em solos com baixos e médios teores desses elementos. Entretanto, segundo esses mesmos autores, para a situação de excesso, existe pouca informação, tanto no Brasil quanto no exterior. DTPA e Mehlich-3 são considerados, por Abreu et al. (1998), extratores eficientes para avaliação da disponibilidade de Pb. Segundo Abreu et al. (1995 e 2002), são necessários vários estudos, envolvendo diferentes classes de solo e plantas, para subsidiar a escolha de métodos adequados de avaliação da disponibilidade de metais no solo. Neste contexto, diferentes níveis de contaminação também devem ser estudados.

Embora haja muita discussão acerca de qual fração do metal no solo é a biodisponível, a absorção de metais pelas plantas, em solos tratados com biossólidos, têm sido freqüentemente correlacionada com a fração trocável (Qiao et al., 2003). No presente estudo, apenas os teores de Zn e Cd, do SC, nas plantas foram correlacionados com a fração trocável (Tabela 8), indicando que a solução de $BaCl_2$ pode ser usada para estimar a biodisponibilidade desses dois elementos. No entanto, para fins de diagnóstico ambiental, a determinação apenas da fração biodisponível não é muito útil, principalmente devido à ocorrência de diversos organismos potencialmente afetados pelos elementos-traço nos ecossistemas. Fica difícil, na maioria das vezes, definir qual organismo (planta, animal ou microrganismo) priorizar no estabelecimento de valores críticos. Além do mais, não há um método universalmente aceito para estimar a biodisponibilidade desses elementos em solos (King, 1996; Marques, 2002).

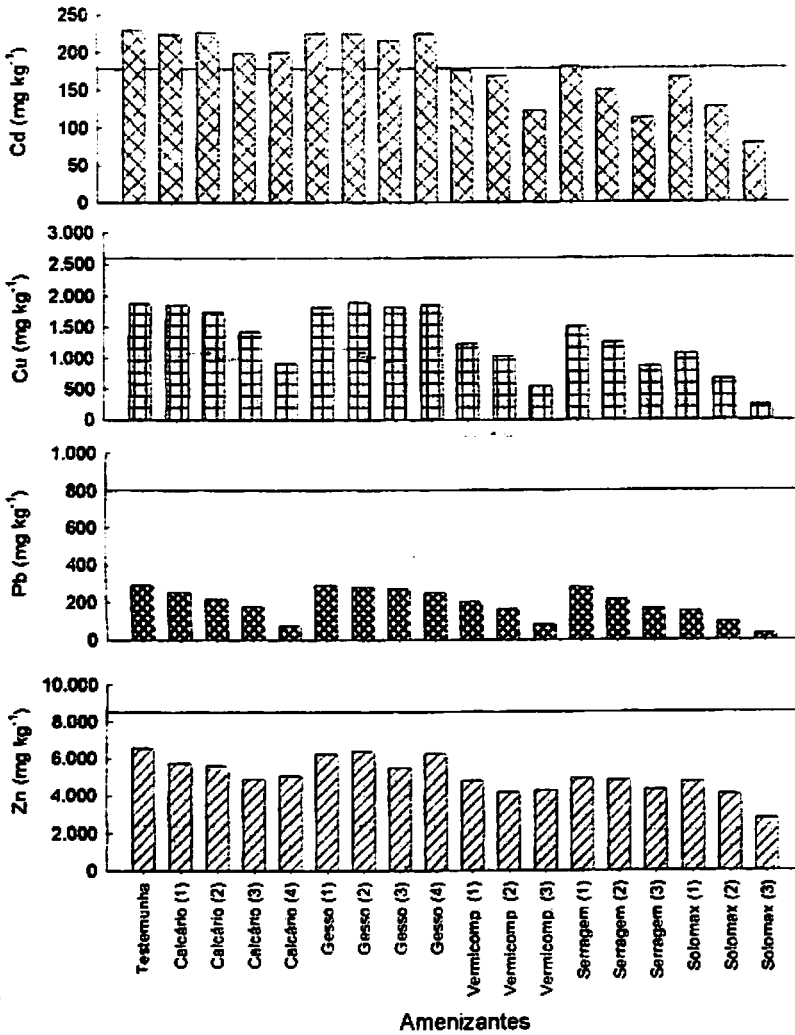


FIGURA 36. Teores de Cd, Cu, Pb e Zn de amostras de solo contaminado (SC) extraídos por Mehlich-1 (para fins de comparação, a linha horizontal indica o teor total da testemunha, proveniente de uma única extração com HNO₃/HClO₄/HF concentrado).

TABELA 9. Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os teores dos metais Cd, Cu, Pb e Zn extraídos por Mehlich-1 de solo contaminado (SC) e os teores presentes nas frações, após procedimentos de fracionamento.

Frações ¹	Cd	Cu	Pb	Zn
Trocável	0,14	0,00	0,15	-0,04
MO ²	0,76**	0,12	-0,23	0,40*
Óxido de Fe	0,12	0,86**	0,79**	-0,03
Óxido de Al	0,25	0,69**	-0,43*	0,77**
Residual	0,07	0,08	-0,20	0,40
Total	0,80**	0,78**	0,76**	0,60**

¹Operacionalmente definidas com base no reagente usado em cada fase do fracionamento;

²MO: matéria orgânica;

**,* significativos ao nível de 1 e 5%, respectivamente.

TABELA 10. Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os teores dos metais Cd, Cu, Pb e Zn extraídos por DTPA de solo contaminado (SC) e os teores presentes nas frações, após procedimentos de fracionamento.

Frações ¹	Cd	Cu	Pb	Zn
Trocável	0,54*	-0,80	-0,33	0,86**
MO ²	0,81**	-0,02	0,00	0,68*
Óxido de Fe	-0,14	0,91**	-0,57**	0,64*
Óxido de Al	-0,20	0,77**	0,52*	-0,31
Residual	-0,23	0,22	0,55**	-0,01
Total	0,45*	0,83**	-0,04	0,21

¹Operacionalmente definidas com base no reagente usado em cada fase do fracionamento;

²MO: matéria orgânica;

**,* significativos ao nível de 1 e 5%, respectivamente.

TABELA 11. Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os teores dos metais Cd, Cu, Pb e Zn em plantas de *Mimosa caesalpiniaefolia* Benth. (sabiá) cultivadas em solo contaminado (SC) e os teores extraídos por Mehlich-1, DTPA e os teores presentes nas frações, após procedimentos de fracionamento.

Frações ¹	Cd	Cu	Pb	Zn
Mehlich-1	0,68**	-0,23	-0,37	0,04
DTPA ²	-0,13	-0,10	0,26	0,51*
Trocável	0,52*	-0,23	-0,35	0,61*
MO	0,75**	-0,42*	-0,49*	0,67**
Óxido de Fe	0,32	-0,10	-0,10	-0,14
Óxido de Al	-0,36	0,22	0,33	-0,14
Residual	-0,32	0,31	0,28	-0,20
Total	0,37	-0,08	-0,08	0,12

¹Operacionalmente definidas com base no reagente usado em cada fase do fracionamento;

²MO: matéria orgânica;

**,* significativos ao nível de 1 e 5%, respectivamente.

Não houve correlação entre o teor na planta e os teores totais dos elementos nos solos, concordando com vários autores, para os quais os teores totais nem sempre se relacionam com a biodisponibilidade (Alloway, 1990, Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

As correlações negativas observadas entre a fração matéria orgânica e os teores de Cu e Pb na planta, ao contrário das correlações positivas verificadas para Cd e Zn, nesta mesma fração, corroboram a hipótese de que os complexos formados entre o Cu e Pb com a matéria orgânica são mais estáveis que os organo-complexos de Cd e Zn (Alloway, 1990). Wasay et al. (1998) apresentam a seguinte ordem de complexos de metais com a matéria orgânica: $Cu^{2+} > Fe^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$. Canellas et al. (1999) observaram que a adsorção de Cu por ácidos húmicos é específica, envolvendo grupamentos carboxílicos com alta energia de ligação, e que para o Cd ocorre principalmente interação com grupamentos OH.

Tanto os resultados do presente estudo quanto aqueles obtidos por Simão (1999) e Ribeiro-Filho et al. (2001) evidenciam que os extratores Mehlich-1, exceto para o Cd; DTPA, exceto para o Cd e Zn, e a fração dos elementos considerada trocável não são eficientes em determinar a disponibilidade desses elementos para as plantas de sabiá, principalmente em áreas multicontaminadas por elementos-traço. Deve-se considerar que tanto a concentração do elemento prontamente trocável quanto daqueles contidos nas estruturas dos óxidos de Fe, Al e Mn e minerais silicatados afetam a sua biodisponibilidade e mobilidade (McBride, 1994).

A relação entre o teor de metal no solo, ou em cada fração do solo, com o teor de metal absorvido pelas plantas é difícil de ser avaliada por causa, entre outros, dos mecanismos de proteção ou exclusão das raízes com relação à absorção de elementos-traço. De acordo com Bermond (1992), é difícil avaliar a mobilidade de metais com base na distribuição dos mesmos nas diferentes fases do solo, especialmente quando as condições usadas diferem drasticamente das condições naturais. Contudo, o estabelecimento dessas relações, ainda que de forma qualitativa, é importante porque permite estimativas de risco de contaminação e de fitotoxicidade.

5 CONCLUSÕES

A metodologia proposta por Mann & Ritchie (1993), com uma extração extra, foi a mais eficaz e seletiva na dissolução dos óxidos de Fe, sendo considerada adequada para a extração de elementos-traço ligados a estes óxidos.

A metodologia para concentrar óxidos de Fe utilizada por Gomes et al. (1997), com uma extração extra, foi a mais eficaz e seletiva na dissolução dos óxidos de Al, sendo considerada adequada para a extração de elementos-traço ligados a estes óxidos.

O fracionamento evidenciou maiores proporções de Cd na fração trocável, comparativamente aos metais Cu, Pb e Zn.

No solo não contaminado, todos os metais se encontram ligados à fração residual, enquanto, no solo contaminado, Cu e Pb estão em maiores proporções na fração óxido de Fe e Zn, na fração óxido de Al.

Apesar de estar em menor concentração molar nos solos, em relação aos demais metais, proporcionalmente o Cd foi o elemento mais absorvido pelas plantas de sabiá.

O fracionamento se mostrou promissor para avaliação das práticas mais adequadas para aumentar a retenção dos metais Cd, Cu, Pb e Zn em solos contaminados e tratados com diferentes amenizantes de fitotoxidez causada por excesso de elementos-traço.

Com base nas correlações entre os teores de metais nas plantas de sabiá, o DTPA e o Mehlich-1 se mostraram adequados para a avaliação da biodisponibilidade de Zn e Cd, respectivamente. Para Cu e Pb, não se observaram correlações significativas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A.; RAIJ, B. van; TANAKA, R. T. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 1, p. 91-97, 1998.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. **Bragantia**, Campinas, v. 57, n. 1, p. 185-192, 1998.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química do solo para metais pesados. In: ALVAREZ, V. H. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p. 645-692.
- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; RAIJ, B. van, B.; SANTOS, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 463-468, set./dez. 1995.
- ALLOWAY, B. J. The origin of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p. 29-39.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B do. **Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo Podzólico Vermelho-Amarelo**. 1993. 163 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. de; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 16, n. 2, p. 271-276, maio/ago. 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GOMES, M. F.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. de. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 17-21, jan./mar. 1997.
- AXE, L.; ANDERSON, P. R. Intraparticle diffusion of metal contaminants in amorphous oxide minerals. In: JENNE, E. A. **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. cap. 8. p. 193-200.

BAGHDADY, N. H.; SIPPOLA, J. Efficiency of aqua regia in extracting Cd, Cr, Hg, Ni and Pb of soils of different origins. *Annales Agriculturae Fenniae*, Jokioinen, v. 22, n. 4, p. 240-244, 1983.

BAKER, D. E.; CHESNIN, L. Chemical monitoring of soils for environmental quality and human health. *Advances in agronomy*, New York, v. 27, p. 305-374, 1975.

BARROW, N. J. The reaction of plants nutrients and pollutants with soils: II. Effect of pH. *Soil Science*, Baltimore, v. 153, n. 3, p. 195-204, Mar. 1989.

BATAGLIA, O. C.; FURLANI, A. M. C.; TEIXEIRA, J. P. F.; FURLANI, P. R.; GALLO, J. R. *Métodos de análise química de plantas*. Campinas: Instituto Agronomico, 1983. 48 p. (Boletim Técnico, 78)

BERMOND, A. P. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Environmental Technology*, London, v. 13, n. 12, p. 1175-1179, Dec. 1992.

BLAEDEL, W. J.; MELOCHE, V. W. *Elementary quantitative analysis*. 2. ed. New York: Harper & Row Publishers, 1963. 464 p.

BOON, D. Y.; SOLTANPOUR, N. P. Estimating total Pb, Cd and Zn in contaminated soils from NH_4HCO_3 -DTPA extractable levels. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 22, n. 5/6, p. 369-378, 1991.

BOURG, A. C. M. *Caractérisation expérimentale des associations entre éléments traces et composants des sols: solutions alternatives aux extractions chimiques séquentielles*. Orléans, France: Bureau de Recherches Géologique et Minières. Service Géologique National, 1987.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extrato de solo e material vegetal. *Revista Ceres*, Viçosa, v. 21, n. 113, p. 73-85, jan./fev. 1974.

BRASIL. Ministério da Agricultura. *Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais*. Brasília: [s. n.], 1988. 104 p.

CALVET, R.; BOURGEOIS, S.; MSAKY, J. J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Reading, v. 39, n. 1, p. 31-45, 1990.

- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A de; AMARAL SOBRINHO, N. M. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênesis. 1999. p. 69-89.
- CHANG, A. C.; PAGE, A. L.; WARNEKE, J. E.; GRGUREVIC, E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 1, p. 33-38. 1984.
- CHAO, T. T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 5, p. 764-768, Sept./Oct. 1972.
- CHAO, T. T.; ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, n. 2, p. 225-232, Mar./Apr. 1983.
- CHEN, Z. S.; LEE, G. L.; LIU, J. C. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n. 1/4, p. 235-242, July 2000.
- CHESTER, R.; HUGHES, M. J. A chemical technique for the separations of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. **Chemical Geology**, Amsterdam, n. 2, p. 249-262, 1967.
- CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M. J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 1, p. 69-79, Jan./Feb. 1996.
- CHRISTENSEN, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 44, n. 1/2, p. 71-82, Mar. 1989.
- COX, F. R. Micronutrient soil test: correlation and calibration. In: **Soil testing: sampling, correlation, calibration, and interpretation**. Madison: SSSA. 1987. p. 97-117.
- DANG, Y. P.; CHABRA, R.; VERMA, K. S. Effect of Cd, Ni, Pb and Zn on growth and chemical composition onions and fenugreek. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 21, n. 9/10, p. 717-735, 1990.

DAVIDSON, C. M.; DUNCAN, A. L.; LITTLEJOHN, D.; URE, A. M.; GARDEN, L. M. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 363, n. 1, p. 45-55, Jan. 1998.

DUFFUS, J. H. "Heavy Metals" - A Meaningless Term. *Chemistry International, Research Triangle Park, Brewer*, v. 23, n. 6, p. 163-167, 2001.

DURHAN, E. J.; RYSKIEWICH, D. P. The acid dissociation constants of DTPA of some its metal chelates. *The Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 8, n. 16, p. 3171-3110, Aug. 1958.

ECHVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, Oxford, v. 101, n. 2, p. 275-284, 1998.

ELLIOTT, H. A.; SHIELDS, G. A. Comparative evaluation of residual and total metal analyses in polluted soils. *Communication in Soil Science Plant and Analysis*, New York, v. 19, n. 16, p. 1907-1915, 1988.

EVANS, L. J. Chemistry of metal retention by soils: several processes are explained. *Environmental Science and Technology*, Washington, v. 23, n. 9, p. 1046-1056, Sept. 1989.

FAC. *Methoden für Bodenuntersuchungen*. Liebefeld-Bern, Switzerland: Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene (FAC), 1989. (Schriftenreihe der FAC Nr 5).

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

FRAMPTON, J. A. *The association of cobalt, nickel, copper, and zinc with iron and manganese oxides of soils*. Dissertation (Ph.D.) - University of California, Davis, CA. (Diss. Abstr. 83-26072).

GIBBS, R. J. Mechanisms of trace metals transports in rivers. *Science*, Washington, v. 180, n. 4081, p. 698-704, 1973.

GIBSON, M. J.; FARMER, J. G. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution - Serie B*, Oxford, v. 11, n. 2, p. 117-135, 1986.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of a sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, London, v. 21, n. 6/7, p. 451-467. June/July 2002.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M. da; MENDONÇA, E. de S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 21, n. 4, p. 543-551. out./dez. 1997.

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

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. Elementos-traço em solos, sedimentos e nas águas. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS – ÁGUA E BIODIVERSIDADE, 5., 2002, Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte, 2002. p. 30-54.

GUPTA, S. K.; CHEN, K. Y. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental Letters*, New York, v.10, n. 2, p. 129-158, 1975.

HAQ, A. U.; BATES, T. E.; SOON, Y. K. Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel, and copper in contaminated soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 44, n. 4, p. 772-777, July/Aug. 1980.

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P. M. (Ed.). *Soil chemistry and ecosystem health*. Madison: Soil Science Society of America, 1998. p. 45-84. (SSSA Special Publication ; n. 52).

HERCK, P. van; VANDECASTEELE, C. Evaluation of use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. *Waste Management*, Oxford, v. 21, n. 8, p. 685-694, 2001.

HICKEY, M. G.; KITTRICK, J. A. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 13, n. 3, p. 372-376. 1984.

HOENIG, M. Preparation step in environmental trace element analysis – facts and traps. *Talanta*. Amsterdam. v. 54. n. 6. p. 1021-1038. Jan. 2001.

HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science Society of America Proceedings*. Madison. v. 31. n. 2. p. 210-211. Mar./Apr. 1967.

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

ILLERA, V.; WALTER, I.; SOUZA, P.; CALA, V. Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam. v. 255, n. 1/3, p. 29-44. Feb. 2000.

JACKSON, M. L. *Soil chemistry analysis*. Cliffs NJ: Prentice Hall. 1958.

JENNE, E. A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soil and water. The significant role of hydrous Mn and Fe oxides in "Trace organics in water". *Advance Chemical Science*, Washington, v. 73, p. 337-387. 1968.

JOHNSON, C. M.; ULRICH, A. *Analytical methods for use in plant analyses*. [S. 1.] : California Agriculture Experimental Station, 1959. p. 27-33. (Bulletin, 766).

KABATA-PENDIAS, A. Behavioral properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*, Oxford. v. 2. p. 3-9. 1993. Supplement.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, Florida: CRC Press. 1992. 365 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 4. ed. Boca Raton: CRC Press. 2001. 413 p.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. *Clays and Clay Minerals*, Lawrence, v. 30. n. 6. p. 401-408. 1982.

KELLER, C.; VÉDY, J. C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *Journal of Environmental Quality*. Madison. v. 23. n. 5. p. 987-999. Sept./Oct. 1994.

KHEBOIAN, C.: BAUER, C. F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 59, n. 10, p. 1417-1423, May 1987.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985. 429 p.

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V. V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Ed.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o seu desenvolvimento sustentável**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. p. 823-836.

KORCAK, R. F.; FANNING, D. S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 7, n. 4, p. 506-512, 1978.

KUO, S.; JELLUM, E. J.; BAKER, A. S. Effects of soil type, liming, and sludge application on Zn and Cd availability to swiss chard. *Soil Science*, Baltimore, v. 139, n. 2, p. 122-130, Feb. 1985.

KUO, S.; McNEAL, B. L. Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 48, n. 5, p. 1040-1044, Sept./Oct. 1984.


LANGENBACH, T.; SERPA, M. Teor de cádmio nos fertilizantes fosfatados brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 9, n. 2, p. 179-181, maio/ago. 1985.

LE RICHE, H. H.; WEIR, A. H. A method of studying trace elements in soil fractions. *Journal of Soil Science*, Oxford, v. 14, n. 2, p. 225-235, June 1963.

LEVY, D. B.; BARBARRICK, K. A.; SIEMER, E. G.; SOMMERS, L. E. Distribution and portioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 21, n. 2, p. 185-195, Apr./June 1992.

LINDSAY, W. L. Zinc in soils and plant nutrition. *Advanced Agronomy*, New York, v. 24, p. 147, 1972.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 42, n. 3, p. 421-428, May/June 1978.



MA, L. Q.; RAO, J. N. Chemical fractionation of Cd, Cu, Ni and Zn in contaminated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 1, p. 259-264, Jan./Feb. 1997.

MA, Y. B.; UREN, N. C. Transformation of heavy metal added to soil – application of a new sequential extraction procedure. **Geoderma**, Amsterdam, v. 84, n. 1/3, p. 157-168, June 1998.

MAHAN, B. H. **Química, um curso universitário**. Berkeley: Edgar Blucher, 1977. 655 p.

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

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 31, n. 3, p. 255-270, 1993.

MANNING, D. C. Aspirating small volume samples in flame atomic absorption spectroscopy. **Atomic Absorption Newsletter**, Norwalk, n. 14, p. 99-102, 1975.

MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N.; SCHULZE, D. G. **Trace elements in cerrado soils**. In: ALVAREZ, V. H. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p. 103-142.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 3, p. 379-386, ago. 1996.

McBRIDE, M. B. Chemisorption of Cd on calcite surfaces. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, n. 1, p. 26-28, Jan./Feb. 1980.

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

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

McBRIDE, M. B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 48, n. 2, p. 337-346, June 1997.

McKENZIE, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 18, n. 1, p. 61-73, 1980.

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

MENCH, M. J.; DIDIER, V. L.; LOFFLER, M.; GOMEZ, A.; MASSON, P. A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, n. 1, p. 58-63, Mar. 1994.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELASNY, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, n. 3, p. 598-601, May/June 1986.

MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKJARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 113, n. 2, p. 135-144, July 2001.

MULCHI, C. L.; ADAMU, C. A.; BELL, P. F.; CHANEY, R. L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended Coastal Plain soils: I. Comparison of extractants. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, n. 9/10, p. 919-941, 1991.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Removal of heavy metals from contaminated soils and sediments using the biosurfactant surfactation. **Journal of Soil Contamination**, Boca Raton, v. 8, n. 2, p. 231-254, 1999.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 419-429, Dec. 1994.

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.

NYAMANGARA, J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic salts. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 69, n. 2, p. 135-141, June 1998.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.
Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 171-181, jan./mar. 2003.

PAGOTTO, C.; RÉMY, N.; LEGRET, M.; LE CLOIREC, P. Heavy metal pollution of road dust and roadside soil near a major rural highway. *Environmental Technology*, London, v. 22, n. 3, p. 307-319, Mar. 2001.

PAIM, L. A. Contaminação do solo por metais pesados: silício e fósforo como agentes amenizantes. 2002. 67 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PARDO, M. T.; GUADALIX, M. E. Zinc sorption-desorption by two Aandepts: effects of pH and support medium. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 47, n. 2, p. 257-263, June 1996.

PARDO, R.; BARRADO, E.; PÉREZ, L.; VEJA, M. Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river. *Water Research*, Oxford, v. 24, n. 3, p. 373-379, Mar. 1990.

PICKERING, W. F. Metal ion speciation – soil and sediments. *Ore Geology Review*, Amsterdam, n. 1, p. 83-146, 1986.

PICKERING, W. F. Selective chemical extraction of soil components and dound metal species. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Boca Raton, v. 12, n. 4, p. 233-266, 1981.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 269-277, abr/jun. 2001a.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 279-288, abr/jun. 2001b.

PIERZYNSKI, G. M.; SCHWAB, A. P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 22, n. 2, p. 247-254, Apr./June 1993.

QUEVAUVILLER, P.; RAURET, G.; GRIEPINK, B. Single and sequential extraction in sediments and soils. *International Journal of Environmental Analysis Chemistry*, Reading, v. 51, n. 1/4, p. 231-235, 1993.

QUEVAUVILLER, P.; RAURET, G.; MUNTAU, H.; URE, A. M.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; FIEDLER, H. D.; GRIEPINK, B. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. New York, v. 349, n. 12, p. 808-814, Aug. 1994.

QIAO, X. L.; LUO, Y. M.; CHRISTIE, M. H.; WONG, M. H. Chemical speciation and extractability of Zn, Cu, and Cd in two contrasting biosolids-amended clay soils. *Chemosphere*, Oxford, v. 50, n. 6, p. 823-829, Feb. 2003.

RAIJ, B. van. New diagnostic techniques, universal soil extractants. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 25, n. 7/8, p. 799-816, 1994.

RAMOS, L.; HERNANDEZ, L. M.; GONZALEZ, M. J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 23, n. 1, p. 50-57, Mar. 1994.

RANDALL, S. R.; SHERMAN, D. M.; RAGNARSDDOTTIR, K. V.; COLLINS, R. C. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Oxford, v. 63, n. 19/20, p. 2971-2987, Oct. 1999.

RAURET, G.; RUBIO, R.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, L. F.; CASASSAS, E. Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (river Tene, Catalonia, Spain). *Water Research*, Oxford, v. 22, n. 4, p. 449-455, Apr. 1988.

RAURET, G.; RUBIO, R.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, L. F.; CASASSAS, E. Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Reading, v. 35, n. 2, p. 89-100, 1989.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J. O.; MOTTA, P. E. F. da. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 453-464, abr./jun. 1999.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, n. 2, v. 25, p. 453-464, abr./jun. 2001.

RÖMKENS, 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.

SHAN, X. Q.; CHEN, B. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Analytical Chemistry*, Washington. v. 65, n. 6, p. 802-807, Mar. 1993.

SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Science Society of American Journal*, Madison. v. 56, p. 415-423. 1992.

SHUMAN, L. M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Science Society of American Journal*, Madison. v. 41, n. 2, p. 703-706, Mar./Apr. 1977.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, Baltimore. v. 140, n. 1, p. 11-22, July 1985.

SHUMAN, L. M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Science Society of America Journal*, Madison. v. 46, n. 6, p. 1099-1102, Nov./Dec. 1982.

SHUMAN, L. M. Sodium hypochlorite method for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, Madison. v. 47, n. 4, p. 656-660, July/Aug. 1983.

SHUMAN, L. M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. *Soil Science*, Baltimore. v. 127, p. 10-17, 1979.

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

SIMMONS, W. J.; PLUES-FORTER, L. A. Improved method of analysing difficult soil extracts by flame atomic absorption spectrometry-application to measurement of copper in ammonium oxalate extracts. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne. v. 15, n. 2, p. 171-175, 1977.

SINGH, B. R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAL, R.; STEWART, B. A. (Ed.). *Soil Processes and water quality*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 398 p.

SINGH, J. P.; KARWASRA, S. P. S.; SINGH, M. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calacarcous soils of India. *Soil Science*. Baltimore, v. 146, n. 6, p. 359-366, Dec. 1988.

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

SPEVACKOVÁ, V.; KUCERA, J. Trace element speciation in contaminated soils studied by atomic absorption spectrometry and neutron activation analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Reading, v. 35, n. 4, p. 241-251, 1989.

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

STEVENSON, F. J. *Humus chemistry – genesis, composition, reactions*. 2. ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

STROBEL, B. W.; HANSEN, H. C. B.; BORGGAARD, O. K.; ANDERSEN, M. K.; RAULUND-RASMUSSEN, K. cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Oxford, v. 65, n. 8, p. 1233-1242, Nov. 2001.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. ed. New York: John Wiley, 1996. 1022 p.

TAYLOR, R. W.; IBEABUCHI, I. O.; SISTANI, K. R.; SHUFORD, J. W. Accumulation of some metals by legumes and their extractability from acid mine spoils. *Journal of Environmental Quality*. Madison, v. 21, n. 2, p. 176-180. Apr./June 1992.

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H.; VAN LEEUWEN, H. P.; LOBINSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000). *Pure Applied Chemistry*. Warsaw, v. 72, n. 8, p. 1453-1470, Aug. 2000.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. Washington, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

TILLER, K. G.; GERTH, J.; BRUEMMER, G. W. The relative affinities of Cd, Ni, and Zn for different clay fraction and goethite. *Geoderma*. Amsterdam, v. 34, n. 1, p. 17-35, 1984.

TISDELL, S. E.; BRESLIN, V. T. Heavy metals in environment. *Journal of Environment Quality*, Madison, v. 24, n. 5, p. 827-833, Sept./Oct. 1995.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA. **Guidance manual for the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children (IEUBK)**. EPA 540-R-93-081. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 1994.

VICENT-BECKETT, V. A.; PASCUAL, C. B.; KWAN, C. S.; BECKETT, R. Levels and distribution of trace metals in sediments of Laguna lake (Philippines) and its tributary rivers. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Reading, v. 45, n. 2, p. 101-116, 1991.

WALKER, D. J.; CLEMENTE, R.; ROIG, A.; BERNAL, M. P. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environmental Pollution*, Oxford, v. 122, n. 2, p. 303-312, July 2003.

WASAY, S. A.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. Retention form of heavy metals in three polluted soils. *Journal of Soil Contamination*, Boca Raton, v. 7, n. 1, p. 103-119, 1998.

XIAN, X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant Soil*, Dordrecht, v. 113, n. 2, p. 257-264, Jan. 1989.

ZHANG, M.; ALVA, A. K.; LI, Y. C.; CALVERT, D. V. Fractionation of iron, manganese, aluminum e phosphorus in selected sandy soils under citrus production. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 61, n. 3, p. 794-801, May/June 1997.

ZHANG, T.; SHAN, X.; LI, F. Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metals in soils and plant availability. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 29, n. 7/8, p. 1023-1034, 1998.

ANEXOS

Página

ANEXO A	109
TABELA 1A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd, na fração trocável, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	109
TABELA 2A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd, na fração matéria orgânica, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	109
TABELA 3A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd, na óxido de Fe, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	109
TABELA 4A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd, na fração óxido de Al, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	110
TABELA 5A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd, na fração residual, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	110
TABELA 6A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd, na fração total, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	110
TABELA 7A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn, na fração trocável, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	111
TABELA 8A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn, na fração matéria orgânica, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	111
TABELA 9A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn, na fração óxido de Fe, após procedimentos de	

fracionamento. em solos com diferentes níveis de contaminantes. tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	111
TABELA 10A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn, na fração óxido de Al, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes. tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	112
TABELA 11A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn, na fração residual, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes. tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	112
TABELA 12A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn, na fração total, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	112
TABELA 13A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração trocável, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	113
TABELA 14A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração matéria orgânica, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes. tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	113
TABELA 15A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração óxido de Fe, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes. tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	113
TABELA 16A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração óxido de Al, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes. tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	114
TABELA 17A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração residual, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	114
TABELA 18A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração total, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes. tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	114
TABELA 19A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração trocável, após procedimentos de fracionamento.	

em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	115
TABELA 20A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração matéria orgânica, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	115
TABELA 21A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração óxido de Fe após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	115
TABELA 22A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração óxido de Al, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	116
TABELA 23A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração residual, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	116
TABELA 24A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração total, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.	116
ANEXO B.	117
FIGURA 1B. Croqui da área onde foram coletadas as amostras de solos utilizadas n experimento de fraciobamento. Setas indicam o sentido da declividade do terreno, que varia de 4 a 8% nos locais amostrados. DR-área de deposição sem vegetação; DRe-área de deposição plantada com eucalipto; ES-área sob influência de escoamento sem vegetação; EVa-área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo sem vegetação rasteira; EVr-área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo com vegetação graminóide; EVb-área com <i>Brachiaria</i> ; DRu-área de deposição dos resíduos da ustulação (Ribeiro-Filho et al., 1999).	117

ANEXO A

TABELA 1A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd. na fração trocável, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	6.520,85	0,0
Amenizantes	17	326,61	0,0
Solo x amenizantes	34	107,15	0,0
Erro	108		

CV (%) = 8,57

TABELA 2A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd. na fração matéria orgânica, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	3.319,34	0,0
Amenizantes	17	224,18	0,0
Solo x amenizantes	34	86,22	0,0
Erro	108		

CV (%) = 13,62

TABELA 3A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd. na óxido de Fe, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	3.893,34	0,0
Amenizantes	17	229,81	0,0
Solo x amenizantes	34	167,25	0,0
Erro	108		

CV (%) = 10,21

TABELA 4A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd. na fração óxido de Al. após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	5.880,97	0,0
Amenizantes	17	312,41	0,0
Solo x amenizantes	34	176,71	0,0
Erro	108		

CV (%) = 14,06

TABELA 5A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd. na fração residual, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	1.591,49	0,0
Amenizantes	17	108,57	0,0
Solo x amenizantes	34	47,55	0,0
Erro	108		

CV (%) = 8,57

TABELA 6A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd. na fração total, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	3.517,95	0,0
Amenizantes	17	19,29	0,0
Solo x amenizantes	34	7,10	0,0
Erro	108		

CV (%) = 8,57

TABELA 7A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn. na fração trocável, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	4.860,25	0,0
Amenizantes	17	625,11	0,0
Solo x amenizantes	34	206,35	0,0
Erro	108		

CV (%) = 9,44

TABELA 8A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn. na fração matéria orgânica, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	1.031,58	0,0
Amenizantes	17	51,91	0,0
Solo x amenizantes	34	15,56	0,0
Erro	108		

CV (%) = 21,71

TABELA 9A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn. na fração óxido de Fe, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	3.760,75	0,0
Amenizantes	17	53,49	0,0
Solo x amenizantes	34	39,85	0,0
Erro	108		

CV (%) = 9,97

TABELA 10A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn. na fração óxido de Al, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	2.337,93	0,0
Amenizantes	17	61,87	0,0
Solo x amenizantes	34	42,58	0,0
Erro	108		

CV (%) = 21,56

TABELA 11A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn, na fração residual, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	640,01	0,0
Amenizantes	17	11,06	0,0
Solo x amenizantes	34	8,20	0,0
Erro	108		

CV (%) = 28,83

TABELA 12A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Zn, na fração total, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	1.633,11	0,0
Amenizantes	17	13,86	0,0
Solo x amenizantes	34	5,96	0,0
Erro	108		

CV (%) = 16,78

TABELA 13A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu. na fração trocável, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	585,44	0,0
Amenizantes	17	18,46	0,0
Solo x amenizantes	34	8,79	0,0
Erro	108		

CV (%) = 29,04

TABELA 14A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu. na fração matéria orgânica, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	1.260,97	0,0
Amenizantes	17	41,82	0,0
Solo x amenizantes	34	13,96	0,0
Erro	108		

CV (%) = 20,39

TABELA 15A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu. na fração óxido de Fe, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	4.029,58	0,0
Amenizantes	17	31,41	0,0
Solo x amenizantes	34	11,52	0,0
Erro	108		

CV (%) = 11,25

TABELA 16A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração óxido de Al, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	927,41	0,0
Amenizantes	17	41,39	0,0
Solo x amenizantes	34	32,28	0,0
Erro	108		

CV (%) = 31,18

TABELA 17A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração residual, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	275,54	0,0
Amenizantes	17	7,67	0,0
Solo x amenizantes	34	4,30	0,0
Erro	108		

CV (%) = 22,69

TABELA 18A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Cu, na fração total, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	3.231,64	0,0
Amenizantes	17	15,12	0,0
Solo x amenizantes	34	5,13	0,0
Erro	108		

CV (%) = 11,79

TABELA 19A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb. na fração trocável, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	941,30	0,0
Amenizantes	17	22,07	0,0
Solo x amenizantes	34	14,97	0,0
Erro	108		

CV (%) = 37,91

TABELA 20A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb. na fração matéria orgânica, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	935,83	0,0
Amenizantes	17	15,19	0,0
Solo x amenizantes	34	17,39	0,0
Erro	108		

CV (%) = 23,01

TABELA 21A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb. na fração óxido de Fe após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	2.687,27	0,0
Amenizantes	17	108,94	0,0
Solo x amenizantes	34	39,36	0,0
Erro	108		

CV (%) = 12,49

TABELA 22A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração óxido de Al, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	1.261,06	0,0
Amenizantes	17	52,07	0,0
Solo x amenizantes	34	25,86	0,0
Erro	108		

CV (%) = 25,43

TABELA 23A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração residual, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	941,30	0,0
Amenizantes	17	22,07	0,0
Solo x amenizantes	34	14,97	0,0
Erro	108		

CV (%) = 37,91

TABELA 24A. Resumo da ANAVA para o efeito dos amenizantes sobre os teores de Pb, na fração total, após procedimentos de fracionamento, em solos com diferentes níveis de contaminantes, tratados com diferentes amenizantes de fitotoxicidez.

Fonte de variação	GL	F	P ≤
Solo	2	1.733,56	0,0
Amenizantes	17	17,40	0,0
Solo x amenizantes	34	8,94	0,0
Erro	108		

CV (%) = 16,89

ANEXO B

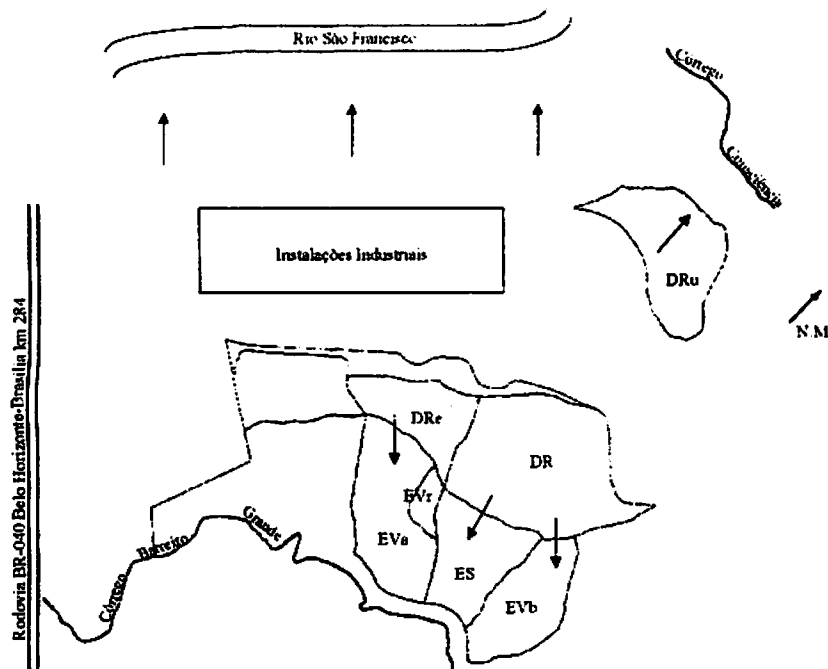


FIGURA 1B. Croqui da área onde foram coletadas as amostras do solo contaminado utilizadas no experimento de fracionamento. Setas indicam o sentido da declividade do terreno, que varia de 4–8% nos locais amostrados. (DR: área de deposição sem vegetação; DRe: área de deposição plantada com eucalipto; ES: área sob influência de escoamento sem vegetação; Eva: área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo sem vegetação rasteira; EVr: área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo com vegetação graminóide; EVb: área com *Brachiaria*; DRu: área de deposição dos resíduos da ustulação) (Ribeiro-Filho et al., 1999).