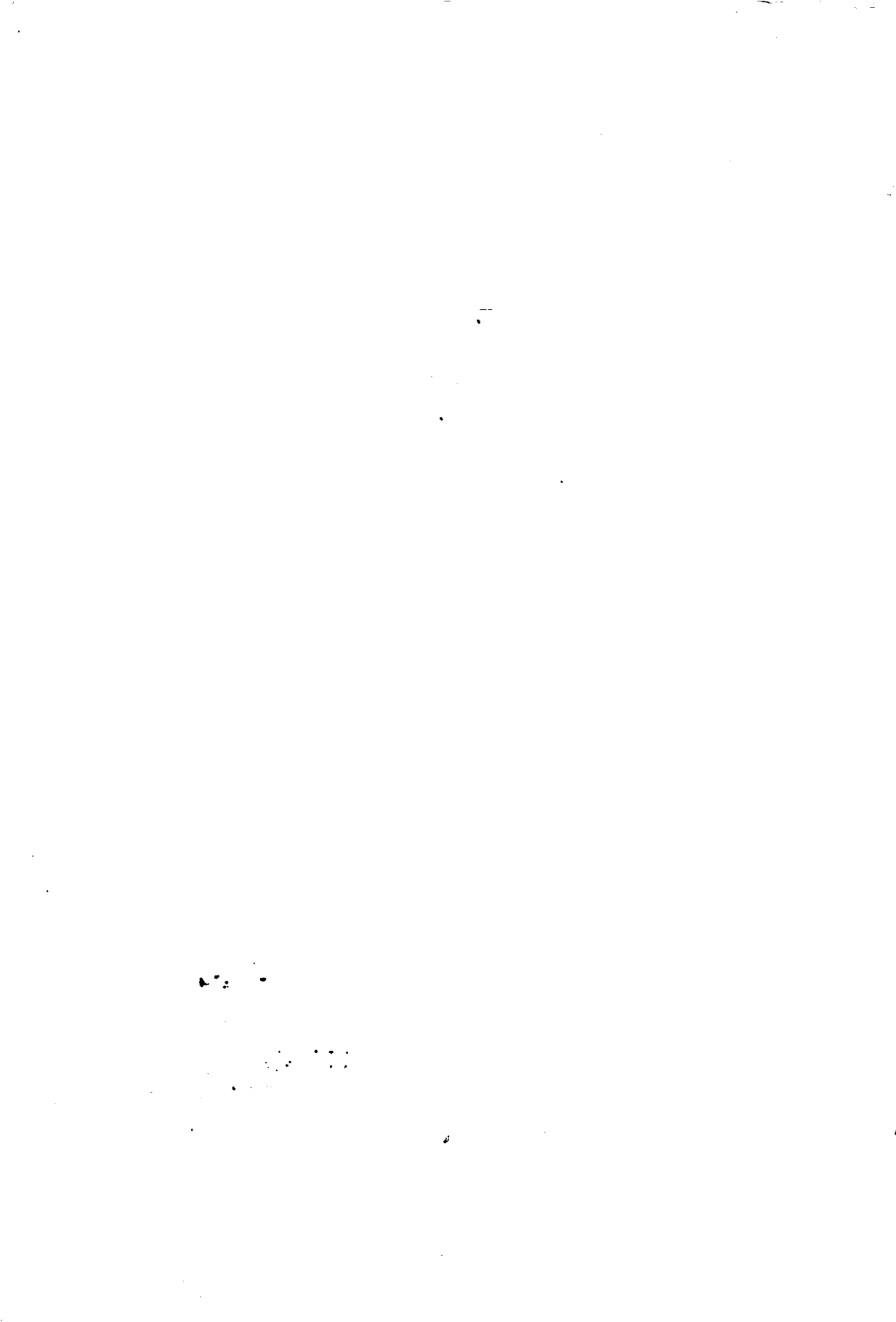


**AVALIAÇÃO DO MOVIMENTO DE
CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO
EM SOLO TRATADO COM
RESÍDUO-CALCÁRIO**

REGINA DE CARVALHO OLIVEIRA

2002



REGINA DE CARVALHO OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO MOVIMENTO DE
CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO EM SOLO
TRATADO COM RESÍDUO-CALCÁRIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição Mineral de Plantas, para obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. João José G. S. M. Marques

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

2003

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

Oliveira, Regina de Carvalho

Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em colunas de solos tratados com resíduo-calcário / Regina de Carvalho Oliveira. -- Lavras: UFLA 2002.

71 p. : il.

Orientador: João Jose Granate de Sá e Melo Marques.

Dissertação (Mestrado) - UFLA.

Bibliografia.

1. Nutrição mineral. 2. solo. 3. Capim brachiaria. 4. Milho. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-631.8

REGINA DE CARVALHO OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO MOVIMENTO DE
CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO EM SOLO
TRATADO COM RESÍDUO-CALCÁRIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 20 de dezembro de 2002

Pesq. Leônidas Paixão Passos

Embrapa-Gado de Leite

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

UFLA-DCS

Prof. Ruy Carvalho

UFLA-DQI


Prof. João José G.S.M. Marques

**UFLA
(Orientador)**

LAVRAS

MINAS GERAIS - BRASIL

A Deus, pela vida.

A minha mãe, Julieta (*in memoriam*), pelo esforço, dedicação, perseverança e exemplo de vida, pois nos méritos de minhas conquistas há muito de sua presença. A minha saudade te traz de volta, porque não morre quem nos outros vive, não morre quem nos vivos vive.

OFEREÇO

Ao meu noivo, Christian Ricardo e minha segunda mãe, Lúcia, que com tanto amor, compreensão e companheirismo me apoiaram para que me sentisse forte e confiante para superar momentos de indecisão e fraqueza conduzindo-me a esta vitória.

DEDICO

Ao meu pai, João; meus irmãos Reginaldo e Carlos Henrique; às minhas tias Aparecida e Marta pelo apoio, força e por tudo que fizeram para que eu concluísse mais esta etapa da minha vida.

AGRADEÇO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso.

À CAPES, pela concessão de bolsa de estudo.

Ao meu orientador Prof. João José G.S.M. Marques e ao meu co-orientador Dr. Leônidas P. Passos (Embrapa-Gado de Leite), pelo incentivo, apoio, amizade, orientação e compreensão incondicionais ao longo do curso de mestrado.

A todos os professores do Departamento de Ciência do Solo, pelos conhecimentos transmitidos e pela atenção dada em todos os momentos;

Aos membros da banca examinadora, Luiz Roberto G. Guilherme e Prof. Ruy Carvalho, pelas críticas e sugestões apresentadas para o melhoramento deste trabalho.

A todos os funcionários do Departamento de Ciência do Solo, pela ajuda imprescindível, especialmente ao Roberto, João, Adriana, Leninha, Vera, Maria Alice, pela amizade.

A todos os colegas de curso e principalmente aos amigos do Departamento de Ciência do Solo, pela amizade e agradável convivência durante o decorrer do curso.

Às colegas de república, "As Meninas Super-Poderosas", Daniela, Letícia, Flávia e Sílvia, pelo convívio, amizade, incentivo, apoio e colaboração no transcorrer do curso.

Aos amigos Paulo César (*in memoriam*), Leônidas, Mari, Graciela, Daniela, Rafaela, Vinícius, Adão, Deila, Oscar, Alessandra, José Geraldo, Adriana, Octacílio, Canela e Coletta, pela amizade, carinho, paciência e confiança transmitida.

À minha família, pelo amor, confiança e apoio, tão presentes e importantes, mesmo na distância.

A todos que participaram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.

MUITO OBRIGADA

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	Iii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Cádmió.....	4
2.2 Zinco.....	11
2.3 Chumbo.....	16
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 Análise mineralógica do resíduo-calcário.....	31
4.2 Condutividade eletrolítica e pH nos lixiviados	32
4.3 Análise dos metais.....	39
4.3.1 Metais no resíduo corretivo.....	39
4.3.2 Metais nos lixiviados.....	41
4.3.3 Teores biodisponíveis de metais.....	42
4.3.4 Teores de metais extraídos pelo método 3051.....	55
4.4 Sugestões para a comercialização do resíduo-calcário.....	56
5 CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
ANEXOS.....	70

RESUMO

OLIVEIRA, Regina de Carvalho. Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário. 2002. p. 84 Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

O movimento descendente de contaminantes pelo perfil dos solos agrícolas pode significar um problema de grande impacto ambiental para a sociedade. Em decorrência do crescente interesse pela utilização de resíduos urbanos contaminados com elementos-traço na agricultura, este tema vem recebendo, nos últimos anos, uma maior atenção pelos pesquisadores, principalmente no que se refere à sua mobilidade. Assim, objetivou-se com este estudo, conduzido em casa-de-vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, avaliar a mobilidade de Cd, Pb e Zn em colunas de solo e verificar o efeito de extratos hidrossolúveis vegetais em sua movimentação. Extratos de braquiária e milho foram preparados e adicionados sobre colunas de PVC contendo um Latossolo Vermelho Distroférico típico onde previamente havia-se aplicado um resíduo-calcário (RC) rico em Cd, Pb e Zn. A irrigação foi feita adicionando-se às colunas água destilada ou extrato vegetal. Apesar do alto teor de metais no calcário, esses acham-se em formas pouco disponíveis. Portanto, uma única dose desse calcário dificilmente acarretará problemas ambientais. O risco de contaminação do lençol freático é nulo ou muito pequeno. A lixiviação com extratos hidrossolúveis foi incapaz de mobilizar apreciavelmente esses metais. Portanto, torna-se imprescindível saber o que ocorrerá com esses metais em estudos de longo prazo envolvendo adições sucessivas, já que os mesmos irão acumular-se no solo em altos teores potencialmente biodisponíveis.

* Comitê Orientador: Dr. João José G.S.M. Marques – UFLA (Orientador), Dr. Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Co-orientador).

ABSTRACT

OLIVEIRA, Regina de Carvalho. Evaluation of the movement of cadmium, lead and zinc in soils treated with limestone residue. 2002. p. 84 Dissertation (Master of Science in Soil and Plant Nutrition) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

The vertical movement of pollutants in the profile of agricultural soils may be a problem of great environmental impact for society. Due to the increasing interest in the use of urban residues contaminated with trace elements in agriculture, this theme has received in the last years large attention from researchers, mainly related to trace element mobility. It was aimed in this study, set in the greenhouse of the Department of Soil Science at the Federal University of Lavras, to evaluate the mobility of Cd, Pb and Zn in columns of soil and to verify the effect of plant water soluble extracts in their movement. Brachiaria grass and maize extracts were prepared and added on columns of PVC where previously there was been applied a Cd-, Pb-, and Zn-rich limestone-residue (RC). The irrigation was made by adding to the columns distilled water or plant water soluble extracts. In spite of the high content of metals in the RC, those are not in easily available forms. Therefore, a sole dose of the RC is not likely to cause environmental problems. The water contamination risk is null or very small. Leaching with plant water soluble extracts was unable to mobilize those metals significantly. It becomes of paramount importance to know the fate of those metals in long-term studies since they will accumulate in soils.

* Guidance Committee: Dr. João José G.S.M. Marques – UFLA (Adviser), Dr. Leônidas Paixão Passos – Embrapa-Gado de Leite (Co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos elementos-traço (ETs) ocorre naturalmente no solo em baixas concentrações e em formas não prontamente disponíveis para as plantas e organismos vivos (Resende et al., 1997). Entretanto, com a intensificação dos processos de produção agrícola e a utilização maciça de insumos industrializados e, mais recentemente, com a utilização dos resíduos e subprodutos de processos industriais na agricultura, tem-se observado o enriquecimento de ETs nos solos. Este enriquecimento é verificado em áreas agrícolas próximas a regiões industriais e em regiões onde predomina a exploração intensiva do solo, cujos processos de produção são sustentados com maior aporte tecnológico. Neste último segmento podem se enquadrar os solos mais produtivos da região do Cerrado (Lima, 2001).

A poluição do solo por ETs está ligada a processos de acúmulo e transporte dessas espécies que dependem, em grande parte, das suas interações com a fase sólida do sistema. Esta interação é bastante complexa, envolvendo reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação e oxirredução, tanto com a fase inorgânica quanto com a orgânica dos mesmos (Dowdy & Volk, 1983; Ellis et al., 1983; Sposito, 1989; Alloway, 1990a e Amaral Sobrinho, 1993). Atributos do solo, tais como pH, teor de matéria orgânica, presença de óxidos de Fe, Al ou Mn, conteúdo de argila e húmus, potencial redox são responsáveis pelo comportamento e a disponibilidade de ETs no solo. O pH e o potencial redox são os mais relevantes (Kabata-Pendias & Pendias, 2000), pois, além de afetarem diretamente as reações supracitadas (Harter, 1983; Barrow, 1985; Basta & Tabatabai, 1992; McBride, 1989; Hesterberg, 1998; Pierangeli et al., 2001a), são também os principais fatores que controlam a especiação dos ETs em solução.

De modo geral, os resíduos contendo ETs resultam de atividades industriais ou de sistemas de tratamento de diversas origens, podendo apresentar-se nas formas sólida, semi-sólida, líquida ou gasosa. Em função de suas características específicas, podem apresentar risco efetivo ou potencial à saúde humana, ou gerar impactos aos meios físico, biótico e sócio-econômico, exigindo cuidados especiais quanto ao manuseio, acondicionamento, coleta, transporte e disposição final. Tal disposição depende do grau de periculosidade do resíduo, podendo acontecer em aterros convencionais, para os resíduos inertes, e em aterros especiais, para os não-inertes ou perigosos (Amaral Sobrinho,1998).

O movimento dos ETs no solo tem sido objeto de numerosas pesquisas (Biddappa et al., 1982; Khan & Frankland, 1983; Williams et al., 1985; Welch & Lund, 1989; Alloway, 1990a). Estes estudos têm demonstrado que os metais Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e, principalmente, Cd são relativamente mais móveis, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea (Sheppard & Thibault, 1992). No Brasil, embora haja uma quantia considerável de informação sobre ETs como micronutrientes, trabalhos sobre a mobilidade deles são poucos.

Os objetivos deste estudo são:1) avaliar a mobilidade de Cd, Pb e Zn causada por soluções aquosas e soluções de extratos vegetais em colunas de solo tratadas com resíduo-calcário contaminado com Cd, Pb e Zn e 2) reproduzir no solo os possíveis problemas de contaminação por Cd, Pb e Zn pela utilização do resíduo-calcário como corretivo e fertilizante.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Elementos químicos presentes no solo em concentrações $<1000 \text{ mg kg}^{-1}$ são chamados ETs. Alguns ETs têm importantes funções ambientais e afetam substancialmente a nutrição das plantas e a saúde humana. Os levantamentos mundiais sobre ETs mostram, claramente, que o homem tornou-se o mais importante fator na ciclagem biogeoquímica de tais elementos. A aplicação de micronutrientes ao solo é, muitas vezes, necessária para assegurar-se a contínua produção agrícola. Adicionalmente, devido ao papel do solo como filtro, há uma tendência mundial crescente de aplicar-se lodo de esgoto, lixo urbano e resíduos industriais na agricultura (Cameron et al., 1997). Portanto, o entendimento do comportamento geoquímico de ETs no solo é fundamental para a escolha de práticas de manejo do solo e definição de políticas públicas que envolvam qualidade do solo e dos recursos hídricos.

Há farta literatura sobre geoquímica de micronutrientes e ETs no solo, tanto em inglês (p.e.: Kabata-Pendias & Pendias, 2000) quanto em português (Borkert & Lantmann, 1988; Ferreira & Cruz, 1991; Malavolta, 1994; Marques et al., 2002, Guilherme et al., 2002). A quantidade de artigos científicos publicados no Brasil envolvendo ETs é bastante expressiva. Contudo, a maior parte desses artigos está focada em ETs como micronutrientes para as plantas. Apenas recentemente, a partir dos anos 1990, é que os ETs começaram a ser relacionados com problemas ambientais e de saúde humana.

Estudos dos teores de ETs em corretivos e fertilizantes, realizados por Amaral Sobrinho et al. (1992), mostraram que o resíduo obtido a partir da mineração de Pb e Zn no noroeste do estado de Minas Gerais e comercializado como calcário agrícola, poderia acarretar graves problemas de contaminação por Cd, Zn e Pb. Esses autores recomendaram atenção às concentrações elevadas de Cd, Pb e Zn.

Dessa maneira, fazendo parte da revisão, serão descritas características físico-químicas, obtenção, produção, usos, contaminação ambiental, presença nos sistemas biológicos e ocorrência dos três ETs, Cd, Zn e Pb, objeto desse estudo.

2.1 Cádmio

Do latim *cadmia*, elemento químico representado por Cd, pertence ao grupo IIB da tabela periódica juntamente com o Zn e o Hg. Descoberto em 1817 por Stromeyer como uma impureza do $ZnCO_3$, sendo que a sua produção comercial somente se tornou importante no início do século. O Cd é, portanto, um metal do século XX (WHO, 1992; Mattiazzo-Prezzoto, 1994).

O Cd é um elemento relativamente raro e não é encontrado na natureza em estado puro. Ele está associado principalmente a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu (Greenwood & Earnshaw, 1989). Pode apresentar-se na cor prateado-branqueado, azulado ou metálico lustroso. Tem consistência mole e pode ser facilmente cortado com uma faca (ATSDR, 1997; MEDITEXT, 2000). Ele apresenta várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao Zn, o que explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza. Em minerais e minérios o Cd e Zn são encontrados geralmente em uma relação 1:100 a 1:1000 (ILO, 1998), sendo sua ocorrência principalmente sob a forma de sulfetos. Na natureza, o Cd apresenta estado de oxidação +2.

O Cd é encontrado em traços, 2–3 mg kg⁻¹, na maioria dos minérios de Zn, e destes é extraído. O minério é tratado para formar uma solução de $ZnSO_4$, contendo pequena quantidade de $CdSO_4$. O Cd é recuperado adicionando-se um metal mais eletropositivo, isto é, situado acima na série eletroquímica, que o desloca da solução. Para isso, adiciona-se Zn metálico em pó à solução de

$ZnSO_4/CdSO_4$. Assim, o Zn dissolve-se e o Cd precipita-se. O concentrado de Cd assim obtido é redissolvido em H_2SO_4 e purificado por eletrólise (Lee, 1991).

Pequena produção mundial ocorreu na década de 1920, seguida de um rápido aumento devido ao desenvolvimento da utilização industrial de Cd em eletrodeposição. A produção mundial alcançou um patamar alto na década de 1970, voltando a aumentar a partir da década de 80. A produção mundial de Cd em 1987 foi de ~19 mil Mg (Wilson, 1988, WHO, 1992).

Durante a última década, houve pressão para regulamentar a redução e a eliminação do uso de Cd em muitos países desenvolvidos. Nos EUA, agências estaduais e federais têm regulamentações sobre o Cd no ambiente. O consumo de Cd varia de país para país, dependendo das restrições ambientais, do desenvolvimento industrial, das fontes naturais e dos níveis comerciais (Cardoso & Chasin, 2001).

O uso industrial do Cd é função de seu baixo ponto de fusão. É utilizado na fabricação de ligas metálicas de baixo ponto de fusão, com baixo coeficiente de fricção e grande resistência à fadiga. Estima-se que 40% a 60% do Cd produzido é utilizado em galvanoplastia na indústria automobilística e 35% na construção de baterias juntamente com o Ni. Sulfeto de Cd é usado como estabilizador na indústria de plásticos polivinílicos (16%) e como pigmento amarelo em tintas e vidros (Lee, 1991).

Componentes contendo Cd são usados como compostos fluorescentes em televisores (Cardoso & Chasin, 2001). Ele também pode ser usado como constituinte de amálgama em odontologia (25% Cd: 75% Hg). Óxido e antranilato de Cd são usados como: anti-helmínticos em suínos e aves, em doses 0,03–1 mg Cd kg⁻¹, fornecidas junto com a alimentação (Mattiazzo-Prezzoto, 1994), fungicida CdCl₂ (ILO, 1998), sistemas de proteção contra incêndios (MEDITEXT, 2000), barras de controle de reatores (ATSDR, 1997; MEDITEXT, 2000), e fios de transmissão de energia (MEDITEXT, 2000).

Numerosas atividades humanas resultam em lançamentos de significativa quantidade de Cd ao meio ambiente. As fontes individuais de Cd variam consideravelmente entre países. A emissão de Cd tem origem em duas grandes categorias: fontes naturais e antropogênicas. As emissões ocorrem para o ar, água e solo, e o intercâmbio entre os três meios é considerado importante. O montante emitido no ar tem maior mobilidade que na água que, por sua vez, é maior que no solo (WHO, 1992).

Cádmio introduzido no organismo humano via oral é pouco absorvido; ~95% são eliminados pelo organismo. Porém, o restante se acumula nos rins e no fígado, onde foi detectado que sua meia vida biológica é de 10 anos (Tavares & Carvalho, 1992).

Ao lado do Hg, o Cd é considerado o metal mais tóxico para o ser humano (Ferguson, 1989). O efeito nos pulmões é proveniente da inalação de vapores de CdO, que se aloja nos alvéolos pulmonares, sempre ligado a grupamentos contendo S e provocando enfisema pulmonar. A falência do sistema renal e das funções do fígado é esperado como resultante da ingestão de alimentos contendo Cd, uma vez que nesses órgãos é grande a presença de componentes contendo grupamentos S. Entretanto, o único caso mundialmente aceito de toxicidade de Cd é a tristemente célebre doença de itai-itai observada no Japão em pessoas que se alimentavam de arroz com alta concentração do elemento. Essa doença é traduzida pela osteomalácia, ou "amolecimento" dos ossos. Convém salientar que essa doença foi observada apenas em grávidas, mulheres com deficiência de vitamina D e mulheres idosas (Mattiazzo-Prezzoto, 1994).

O Cd não é um elemento essencial aos vegetais, mas à semelhança do Zn, já que pertencem à mesma família da classificação periódica, é facilmente absorvido e translocado em virtude de sua grande capacidade de movimentação. As plantas variam grandemente na sua habilidade em absorver, acumular e

tolerar Cd. Alface, espinafre, aipo e repolho, por exemplo, tendem a acumular Cd. Ferguson (1989) apresenta trabalhos em que foram detectados teores de Cd na parte aérea dessas plantas variando de 175–354 mg kg⁻¹. Essas plantas cresciam em solos cujo teor de Cd total era 640 mg kg⁻¹. Entretanto, entre todas as espécies vegetais estudadas, a pesquisa tem mostrado que a cultura do fumo é particularmente acumuladora de Cd (Faquin, 1997). Níveis de 0,02 mg Cd kg⁻¹ são considerados normais para arroz (Alloway, 1990a) enquanto que em grãos de trigo e soja o teor normal é 0,2 mg Cd kg⁻¹ e 0,71 mg Cd kg⁻¹ (Adriano, 1986). A toxicidade de Cd em plantas manifesta-se por clorose nas folhas, murchamento e redução do crescimento. Contudo, estes sintomas são raramente encontrados (Alloway, 1990a).

A concentração de Cd na crosta terrestre é ~0,15 mg kg⁻¹ (Bowen, 1979; Heinrichs et al., 1980). A concentração de Cd em solos não contaminados por fontes antropogênicas é governada pelo teor na rocha de origem. Os solos derivados de rochas ígneas contêm entre 0,1–0,3 mg kg⁻¹, os oriundos de rochas metamórficas entre 0,1–1 mg kg⁻¹, enquanto nos provenientes das sedimentares o teor pode chegar a 10 mg kg⁻¹. Nas proximidades das minas de zinco, os teores de Cd são muito mais altos, até centenas de mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Ker (1995), estudando Latossolos derivados de rochas básicas no Cerrado, encontrou teor médio de 10 mg Cd kg⁻¹. Estes níveis estão bem acima do que poderia ser normalmente aceito para solos não contaminados. Concentrações normais de Cd em solos são <1 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Pendias, 2000) e o conteúdo máximo permitido em solos agrícolas na Europa é 3 mg Cd kg⁻¹ (Battelle, 1999). Campos et al. (2003) obtiveram valores médios de 0,66 mg Cd kg⁻¹ em diversos Latossolos brasileiros e Marques et al. (2002), citando estudos em Uberlândia-MG, relata concentrações de Cd 4,5 vezes maiores em solos urbanos do que em solos referência. Solos de áreas vizinhas a

fundições podem apresentar conteúdo de Cd na camada superficial entre 0,2–350 mg kg⁻¹ (Adriano, 1986; Ferguson, 1989; Alloway, 1990b).

O principal mineral fonte de Cd é a greenockita (CdS), porém nenhuma mina é explorada para extrair Cd exclusivamente. Cádmio ocorre na natureza sempre associado a Zn, com o qual tem similar estrutura iônica e eletronegatividade, e a grupos contendo S, pelo qual tem grande afinidade. Outras importantes fontes de Cd são a esfalerita e a wurtzita, dois minerais ZnS, que apresentam 2–4 g Cd kg⁻¹ na forma de impurezas. Cádmio também é encontrado em minérios de Cu e Zn (Greenwood & Earnshaw, 1989).

O estudo da especiação do Cd tem mostrado que, na solução do solo, a espécie predominante é Cd⁺². Dependendo do pH e de outros íons em solução, o metal também pode formar íons complexos tais como: [CdCl]⁺, [CdOH]⁺, [Cd(HCO₃)]⁺, [Cd(Cl₃)], [Cd(Cl₄)]⁻², [Cd(OH)₃]⁻¹, e [Cd(OH)₄]⁻². O íon Cd⁺² é o mais provavelmente adsorvido à superfície dos sólidos em relação às outras espécies. Deficiente em elétrons d como todo elemento de transição, o Cd tende a combinar-se facilmente em solução com espécies doadoras de elétrons para formar compostos (complexos) estáveis (Huheey et al., 1993). Assim, a reação direta do Cd⁺² com uma fase sólida doadora de elétrons formando um complexo de superfície também estável parece ter preferência em relação à adsorção de espécies já complexadas presentes na fase líquida do solo. Este raciocínio concorda com as observações de Kabata-Pendias & Pendias (2000), segundo os quais a concentração e especiação de um metal, como o Cd, na solução do solo dependerão parcialmente da concentração dos ligantes na solução do solo e da constante de estabilidade dos complexos ligante-metal.

As espécies predominantes de Cd solúveis, em solos poluídos com diferentes origens, foram fracionadas por Tills & Alloway (1983) usando uma combinação de íon trocável e cromatografia fase-reversa. Eles encontraram que o íon Cd⁺² livre predominou, com espécies neutras, tais como CdSO₄ ou CdCl₂,

presentes em quantidades crescentes, quando o pH foi $>6,5$. A proporção de Cd organicamente ligado na solução do solo, foi relativamente pequena em solo que tinha sido tratado excessivamente com lodo de esgoto. Neste solo, apenas 13% do Cd estavam complexados organicamente. O equilíbrio dinâmico do Cd entre a solução do solo e a adsorção na fase sólida do solo depende do pH, da natureza química da espécie do metal, da estabilidade dos complexos de Cd, da energia de ligação dos grupos funcionais, da força iônica das soluções e da presença de íons competidores (Pickering, 1980; Gerritse & Van Driel, 1984).

O Cd tende a ser mais móvel em solos e, portanto, mais disponível para as plantas do que outros ETs. Segundo Alloway (1990a), os processos de adsorção, preferencialmente aos de precipitação, parecem controlar a distribuição de Cd entre as formas solúveis e as retidas pelos constituintes do solo. No entanto, em concentrações extremamente elevadas de Cd, podem ser formados precipitados de fosfatos e carbonatos de Cd.

O pH afeta diretamente a dinâmica do Cd no solo e seu efeito tem sido estudado, tanto em minerais puros como em solos (Naidu et al., 1994). O pH da solução do solo tem marcante influência na adsorção de Cd em solos altamente intemperizados e manifesta-se pela mudança na densidade de carga elétrica da superfície dos minerais de carga variável. A elevação do pH provoca aumento das cargas negativas das superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico (Garcia-Miragaya & Page, 1978). Em solos com cargas variáveis, com altos teores de matéria orgânica ou óxidos de Fe, a concentração de Cd na solução do solo pode ser reduzida, por exemplo pela calagem, com conseqüente redução na fitodisponibilidade e lixiviação do elemento (Naidu et al., 1994).

Existem trabalhos que apontam a faixa de pH 5 a 7 como o pH de máxima mobilidade. Christensen (1984) mostrou que a adsorção de Cd, por solos arenosos e francos, aumentou por um fator de três para cada unidade de pH elevada, entre pH 4–7,7. Observações semelhantes foram feitas em dois

Oxissolos, um Andissolo e um Alfissolo por Naidu et al. (1994). Esse aumento foi atribuído ao aumento na superfície de cargas negativas. Gray et al. (1998) e Filius et al. (1998) relataram que, em baixos valores de pH, o Cd encontra-se ligado a sítios de baixa afinidade. Em contraste, em valores elevados de pH, ocorre aumento do número de sítios de alta afinidade ocupados pelo Cd por adsorção específica, bem como diminuição na efetividade de sítios não-específicos.

A competição com outros íons metálicos, tais como: Ca, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, pode inibir a adsorção de Cd. Christensen (1984) observou que com o aumento da concentração de Ca, por um fator de 10 (10^{-3} para 10^{-2} mol L⁻¹), a capacidade de adsorção de Cd de um solo franco-arenoso fica reduzida em 67%. Cowan et al. (1991) explicaram o forte efeito competitivo observado entre Cd e Ca, por adsorção aos óxidos-hidróxidos de Fe, como decorrente do efeito da ação de massa nos sítios adsorptivos.

O Cd forma compostos bastantes solúveis com o Cl⁻. Diversos autores mencionam decréscimo na adsorção ou aumento na mobilização nos solos, quando ocorrem elevadas concentrações de Cl⁻ em água, tais como em solos salinos e solos irrigados com água salina. Evan et al. (1991) encontraram que a redução na adsorção do metal, na presença de Cl⁻, foi: Zn < Pb < Cd < Hg e isto está diretamente relacionado à capacidade dos metais em formar complexos com Cl⁻.

Mesmo que os níveis de Cd no solo não alcancem valores alarmantes, o metal permanecerá em uma forma potencialmente disponível, por muitos anos. A estimativa de meia-vida do Cd nos solos varia entre 15 e 1.100 anos (Alloway, 1990a). Portanto, há assim necessidade de monitorar-se o comportamento do Cd e outros metais, por um período mais longo. A maioria dos trabalhos publicados neste assunto somente abrange períodos <10 anos.

2.3 Zinco

Elemento químico do grupo IIB da tabela periódica, juntamente com o Cd e o Hg. Séculos antes de o Zn ser reconhecido como um elemento químico, minérios de Zn eram usados na confecção de latão. O Zn metálico já foi produzido no século XIII a.C., na Índia, pela redução da hemimorfita ou calamina [$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$] com substâncias orgânicas. O metal foi redescoberto na Europa em 1746, quando se mostrou que ele podia ser obtido pela redução da hemimorfita com carvão (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

O Zn não mostra valência variável, ou seja, apresenta apenas o estado de oxidação II (Lee, 1991). Assim, como o Cd e Hg, o Zn tem grande afinidade por ligantes contendo S (Greenwood & Earnshaw, 1989).

Os minérios de Zn, principalmente esfarelita e wurtzita, são concentrados por flotação (processo empregado na mineração para separar os componentes de uma mistura sólido-sólido) e aquecidos em presença de ar para formarem ZnO e SO₂. O Zn é obtido por dois processos diferentes: ZnO pode ser reduzido pelo CO a 1200°C num forno de fusão e ZnS pode ser aquecido na presença do ar com a formação de ZnO e ZnSO₄. Esses produtos são dissolvidos em H₂SO₄, e a seguir, a solução de ZnSO₄ é submetida a eletrólise, com a formação de Zn puro (Lee, 1991).

Entre os metais mais usados pela indústria, o Zn ocupa o quarto lugar, atrás de Fe, Al e Cu. Esse uso intensivo é função, principalmente, de suas características de superplasticidade. A maior parte do Zn produzido é utilizada na confecção de fôrmas para as indústrias automobilística, elétrica e de ferramentas. Uma liga consistindo de 78% Zn e 22% Al é tão forte quanto aço, mas de fácil moldagem como plástico. Zinco é utilizado na galvanização de outros metais, tais como o Fe para prevenir corrosão. Óxido de Zn é um material único na civilização moderna, sendo muito usado na confecção de tintas,

produtos de borracha, cosméticos, e indústria farmacêutica. A insulina é um sal de Zn (Mattiazzo-Prezotto, 1994). Devido às suas propriedades óticas, ZnS é utilizado na confecção de mostradores luminosos, aparelhos de raios-x, telas de televisão e lâmpadas fluorescentes. Zinco também é usado como endurecedor para cimento e concreto (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

Nos últimos anos, a concentração de Zn em muitos solos tem aumentado gradualmente, particularmente em países industrializados, como uma conseqüência das atividades humanas. A maior preocupação sobre concentrações excessivas de Zn nos solos relaciona-se à absorção do Zn pelas plantas e conseqüentes efeitos adversos às próprias plantas, aos animais e ao Homem. As principais fontes poluentes de Zn nos solos são atividades de mineração, uso agrícola de lodo de esgoto, resíduos e subprodutos de processos industriais e o uso de agroquímicos tais como fertilizantes. A queima de carvão e de combustíveis fósseis é a principal fonte que contribui para a poluição atmosférica pelo Zn (Kiekens, 1990).

No Homem, já foram identificados pelo menos 18 metaloenzimas contendo Zn, sendo elemento essencial para o funcionamento de outras, entre elas a anidrase carbônica. A síntese de DNA e RNA é inibida quando o teor de Zn é deficiente. Ele é essencial para o metabolismo dos aminoácidos glicina e metionina que contêm grupamentos S. Apenas uma pequena quantidade do Zn ingerido é absorvida, sendo a maioria eliminada pelas fezes, principalmente através do suco pancreático. Homens adultos têm o consumo ideal entre 15 e 20 mg Zn dia⁻¹, sendo o consumo máximo tolerável 1 mg Zn dia⁻¹ kg⁻¹ (<http://www.who.int/zinc>). O Zn é considerado elemento não tóxico a aves e mamíferos, que exibem tolerância à presença de altos teores do elemento em sua dieta (Mattiazzo-Prezotto, 1994). De acordo com Underwood (1977), a ingestão diária, durante um período de quatro meses, de 200 mg de Zn na forma de

ZnSO₄, não teve nenhum efeito bioquímico evidente no organismo humano, mas quantidades maiores poderão afetar o metabolismo de Cu.

O conteúdo de Zn em plantas varia conforme a espécie, sendo algumas espécies, como milho, sorgo, pêssego, maçã, uva, citrinos e cacau, particularmente sensíveis à deficiência de Zn. De modo geral, pode-se dizer que o conteúdo de Zn em plantas é considerado deficiente quando é <10–20 mg kg⁻¹. Níveis normais ocorrem entre 25–150 mg kg⁻¹ e níveis tóxicos ocorrem quando a concentração é >400 mg Zn kg⁻¹ (Mattiazzo-Prezotto, 1994). O Zn auxilia as substâncias que atuam no crescimento e nos sistemas enzimáticos, é essencial para a ativação de certas reações metabólicas e necessário para a produção da clorofila e a formação de carboidratos (Lopes, 1937). Devido à pouca mobilidade, os sintomas de deficiência de Zn nas plantas se manifestam nas folhas e outras partes mais novas das plantas (Faquin, 1997). A deficiência de Zn no milho, por exemplo, é caracterizada pela cor amarelo claro ou branca dos pontos de crescimento e aparece no início do ciclo (Lopes, 1937).

O teor de Zn presente em solos depende diretamente da concentração de Zn na rocha de origem. Porém, também depende de fatores, como pH e conteúdo de matéria orgânica. Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2000), a faixa comum nos solos é 10–300 mg Zn kg⁻¹, sendo o valor médio 50 mg Zn kg⁻¹. Entretanto, estima-se que o conteúdo normal varie, sendo os menores teores os apresentados por solos derivados de granitos e gnaisses e os maiores os apresentados por solos derivados de rochas sedimentares (Kiekens, 1990).

Os principais minérios de Zn são esfalerita, wurtzita, smithsonita (ZnCO₃) e hemimorfita (Greenwood et al., 1989). Segundo Alloway (1990a), as interações de Zn no solo dependem de parâmetros como: concentração do Zn⁺² e outros íons na solução do solo, espécie e quantidade de sítios de adsorção associados com a fase sólida do solo, concentração de todos os ligantes capazes de formarem complexos orgânicos de Zn, pH e potencial redox do solo. A

mudança de um ou mais desses parâmetros. resultará em alteração do equilíbrio global e ocorrerá a transferência de Zn de uma forma para outra, até que novo equilíbrio seja atingido.

A concentração de Zn na solução do solo é muito baixa quando comparada ao conteúdo médio total de Zn nos solos (~50 mg kg⁻¹). Kabata-Pendias & Pendias (2000) mencionam que os teores de Zn na solução do solo são normalmente 4–270 µg L⁻¹, dependendo do solo e da técnica usada para a obtenção da solução. Contudo, em solos muito ácidos, pH <4, foram encontradas concentrações de Zn na solução do solo de 7137 µg L⁻¹.

O pH tem forte influência na adsorção do Zn, já que, junto com potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas iônicas hidrolisadas dos metais (Lindsay, 1979). Alloway (1990), calculando a atividade das diferentes espécies de Zn⁺² como função do pH, observou que em pH <8, o Zn⁺² é a espécie predominante, enquanto que em valores acima desse pH prevalece o ZnOH⁺. Em solução com valores de pH >9, as espécies neutras Zn(OH)₂⁰ predominam e as espécies Zn(OH)₃⁻ e Zn(OH)₄⁻² nunca são as principais espécies solúveis na faixa de pH normal dos solos. Além disso, pode ser calculado que, em pH 5, a atividade de Zn⁺² nas soluções está ao redor de 10⁻⁴ mol L⁻¹ (6,5 mg L⁻¹), enquanto que em pH 8 esta decresce para cerca de 10⁻¹⁰ mol L⁻¹ (0,007 µg L⁻¹).

O Zn pode formar complexos com cloretos, fosfatos, nitratos e sulfatos. Os complexos com os ânions (SO₄)⁻² e (HPO₄)⁻² são os mais abundantes e podem contribuir significativamente para o Zn total na solução (Kiekens, 1990). O Zn também pode estar presente na solução do solo como espécies orgânicas. O Zn solúvel total apresenta, deste modo, frações de Zn orgânico e inorgânico. De acordo com Hodgson et al. (1966), o Zn na fração inorgânica pode ser estimado pela extração do solo, na presença ou ausência de carvão, o qual absorve complexos orgânicos de Zn.

A adsorção de Zn pelos solos e seus constituintes tem sido extensivamente estudada. Argilas e matéria orgânica podem adsorver Zn fortemente e, aparentemente, dois mecanismos de adsorção de Zn ocorrem: um, em condições ácidas, relacionado a sítios de troca catiônica e outro, em condições alcalinas, que é considerado quimiossorção, sendo esta altamente afetada pelos ligantes orgânicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

As substâncias húmicas contêm um número relativamente grande de grupos funcionais -OH, -COOH, -SH e -CO, havendo grande afinidade para íons metálicos, como o Zn^{2+} . Muitos autores, estudando as interações entre substâncias húmicas e Zn, revelaram que os ácidos fúlvicos apresentam seletividade junto ao íon metálico, o que pode ser comprovado pelas constantes de estabilidade dos complexos e quelatos de ácido fúlvico e metal. Em solos extremamente lixiviados, os ácidos húmicos podem peptizar o Zn e moverem-se para cima ou para baixo no perfil dependendo do regime hídrico prevalecente.

Finalmente, deve ser enfatizado que compostos orgânicos simples, como aminoácidos, são efetivos complexantes ou agentes quelantes para Zn, o que aumenta a solubilidade e mobilidade desse metal nos solos. Sem dúvida, a matéria orgânica do solo é um importante fator que afeta o comportamento do Zn nos solos. A fração ácido fúlvico e ácidos orgânicos de baixo peso molecular formam, principalmente, complexos solúveis e quelatos com Zn, aumentando sua mobilidade. Devido à sua natureza coloidal, os humatos de Zn podem ser considerados como um "reservatório" orgânico de armazenamento para o Zn.

1.3 Chumbo

O Pb pode ter dois estados de oxidação: II e IV. Entretanto, na natureza ele ocorre principalmente como Pb(II) (Davies, 1990). Ele apresenta quatro

isótopos estáveis, cuja abundância relativa aparece entre parênteses: ^{206}Pb (24,1%); ^{207}Pb (22,1%); ^{208}Pb (52,4%); ^{204}Pb (1,4%) (Hammond, 2000). A variável composição isotópica resulta do lento decaimento (meia-vida 10^9 – 10^{10} anos) radiogênico dos isótopos de U e Th para formar isótopos estáveis de Pb. A relativa quantidade de isótopos de Pb formados é função da relativa quantidade de U e Th existentes inicialmente e do período de tempo durante o qual o decaimento tem ocorrido. Este reflete-se na composição isotópica de amostras individuais de Pb (Bacon, 1996).

O uso do Pb remonta a 5000 a.C., com os egípcios, que o utilizavam para a cunhagem de moedas e fabricação de cosméticos. Na Idade Média, usou-se Pb para armar os vitrais das igrejas e em calhas, escoadouros, encanamentos e nos tetos das catedrais, mosteiros e castelos. O Pb foi também usado na guerra, graças ao baixo ponto de fusão, para lançá-lo derretido sobre os invasores, e à densidade, para fabricação de balas de canhão e outros projéteis (Greenwood & Earnshaw, 1989). Os principais países produtores do Pb nos últimos anos foram os Estados Unidos, China e Alemanha (DNPM, 2001).

Os compostos inorgânicos do Pb estão presentes em uma variedade de produtos industriais e comerciais, incluindo tintas, plásticos, baterias, ligas metálicas, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicas. Seu uso diversificado é atribuído principalmente à sua maleabilidade e resistência à corrosão.

O consumo do Pb vem diminuindo de forma mais acentuada nos países industrializados, basicamente por problemas de contaminação ambiental e por sua toxidez para o ser humano. Ao lado disso, vêm se desenvolvendo substitutos deste metal por outros produtos menos tóxicos.

As atividades de mineração e fundição de Pb primário (oriundo do minério) e secundário (oriundo da recuperação de sucatas ou baterias) constituem importantes fontes emissoras de Pb. O impacto das atividades de mineração e fundição pode persistir por longo período de tempo no ambiente

(WHO, 1989). Emissões atmosféricas de Pb, resultantes de operações de mineração e metalurgia, constituíram cerca de 22% de todas as fontes antropogênicas do metal em 1983 (Thornton, 1995). Em 1984, a combustão da gasolina com Pb foi responsável por aproximadamente 90% do total de emissões antropogênicas. Em 1988, essa porcentagem diminuiu para 34% das emissões anuais de Pb (ATSDR, 1993). Com as medidas restritivas em relação ao uso do Pb na gasolina, essa quantidade diminuiu ainda mais. Embora a combustão do Pb na gasolina ainda seja uma fonte antropogênica importante de liberação do metal na atmosfera em alguns lugares, liberações industriais no solo, provenientes de fundições de metais, fábricas de baterias e indústrias químicas são hoje os maiores contribuintes para o total de Pb liberado (ATSDR, 1993).

A exposição ocupacional aos compostos inorgânicos de Pb já era conhecida desde a civilização grega. Nos dias atuais, apesar do conhecimento dos efeitos tóxicos causados por estes compostos ao homem, ainda é comum a exposição acentuada de trabalhadores da indústria metalúrgica, de fábricas de baterias automotivas, das indústrias automobilísticas, de oficinas mecânicas e de indústrias de cerâmicas e de tintas, colocando em risco sua saúde (Matos et al., 1996).

A absorção do Pb pelo Homem pode ocorrer pelas vias respiratória, oral ou cutânea (USEPA, 1994) e depende de vários fatores, como a forma física e química em que se encontra o metal, a concentração, assim como a idade, o estado geral e a atividade metabólica do indivíduo (WHO, 1995). Sob o ponto de vista ocupacional, a absorção pela via respiratória apresenta caráter relevante na exposição dos trabalhadores (<http://www.who.int/lead>).

Chumbo se acumula no organismo formando ligações covalentes (complexos), principalmente com grupos sulfídricos (-SH) de moléculas biológicas, e também com grupos amino (-NH₂) e carboxílicos (-COOH). A interação do Pb com o grupo -SH é considerada como o efeito toxicológico de

maior significado. As principais ações tóxicas do Pb no organismo humano compreendem: biossíntese do heme, sistema nervoso, sistema renal, trato gastrointestinal e fígado. As principais vias de absorção do Pb inorgânico são os pulmões e o trato gastrointestinal. Comitê da FAO/OMS (1994), acerca dos efeitos e limites de exposição ao Pb, afirma que a estimativa de queda do Quociente de Inteligência (QI) é de 1–3 pontos para cada aumento de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb no sangue das crianças. De acordo com a literatura atual, estes efeitos podem ocorrer, quer por exposição ambiental, quer por transferência placentária mãe-feto .

O Pb ocorre naturalmente em plantas e resulta de processos de captação e incorporação. Existe uma relação positiva linear entre as concentrações de Pb nas plantas e no solo, sendo que o metal afeta as plantas em locais onde as concentrações ambientais são muito elevadas (WHO, 1995). O Pb provoca mudanças na permeabilidade das membranas celulares e interfere nas reações com grupos tióis. Este metal apresenta afinidade para reagir com grupamentos fosfatos e grupos ativos da ADP e ATP (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). As principais conseqüências da toxicidade de Pb nas plantas são a interrupção do metabolismo do Ca, inativação enzimática, redução na assimilação de CO_2 , com inibição da respiração e transpiração e conseqüente redução do crescimento (Bergmann, 1992). Além disso, concentrações excessivas de Pb interferem na divisão celular e inibem a extensão do sistema radicular, com efeito principal no alongamento das células das raízes. Em plântulas de *Fagus sylvatica* L., concentrações de 44 mg Pb kg^{-1} provocaram o espessamento das pontas das raízes e concentrações $>55 \text{ mg kg}^{-1}$ reduziram significativamente a massa das raízes (Baligar et al., 1998). Concentrações subtóxicas de Pb, no entanto, parecem estimular o crescimento radicular (Bergmann, 1992; Baligar et al., 1998).

Chumbo é um dos ETs mais abundantes, tendo uma concentração média de 10 a 20 mg kg⁻¹ no solo. As maiores fontes naturais de Pb são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas (Alloway, 1990a). O conteúdo natural de Pb no solo está fortemente relacionado ao material de origem, sendo em geral ligeiramente mais elevado em solos derivados de rochas máficas. O teor de Pb no solo é muito influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte do metal através do ar, oriundo de várias fontes. Tanto a deposição seca quanto a úmida são importantes vias de contaminação. Em oceanos, os níveis de Pb são muito baixos, não sendo afetados diretamente por fontes significativas de emissão do metal (WHO, 1995).

O Pb é um elemento calcófilo e sua forma geológica primária na natureza é a galena, PbS (Kabata-Pendias & Pendias, 2000), cuja mineração visa também o aproveitamento de outros metais a ela associados, como Ag, Au, Zn, Cd, Bi, As e Sb. Outros minérios de Pb são: anglesita (PbSO₄), cerussita (PbCO₃), piromorfita [Pb₅(PO₄)₃Cl] e mimetesita [Pb₅(AsO₄)₃Cl]. Como os principais minérios de Pb, galena, cerussita e anglesita, são de composição extremamente variável, existem diversas técnicas de mineração (Greenwood & Earnshaw, 1989).

O minério de Pb é preparado por ustulação (aquecimento do ar), para separação do S, quando o PbS converte-se, pela volatilização do SO₂, em PbO. Pela fusão, o PbO é reduzido em alto forno, ao qual se adicionam o coque, um fundente e óxido de Fe. O produto obtido, chamado Pb bruto ou Pb de obra, é separado dos demais elementos (mate e escória) por diferença de densidade dos produtos no cadinho. Em seguida, é submetido a refinação, para remoção das impurezas metálicas, por refinação eletrolítica ou por destilação. O Pb obtido por esse processo pode apresentar teor de pureza de 99,999% (Greenwood & Earnshaw, 1989).

As características geoquímicas do Pb, em alguns casos, assemelham-se ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que determina a habilidade do Pb em deslocar K, Ba, Sr e Ca em minerais e sítios de sorção (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Por isso, Pb é considerado um dos metais pesados menos móveis, apresentando-se acumulado naturalmente nos horizontes superficiais. A forma em que Pb encontra-se nos solos pode variar consideravelmente de um tipo de solo para outro. O Pb associa-se principalmente a minerais de argila, oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, além da matéria orgânica. Em alguns solos, Pb pode estar concentrado em partículas de CaCO_3 ou em fosfatos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Em solos brasileiros contaminados com dejetos de mineração, >90% do teor total de Pb foram encontrados na forma residual, isto é, na fração de baixa disponibilidade para as plantas e pouco ou nenhum risco ambiental (Ribeiro Filho et al., 1999). No entanto, como o teor total de Pb alcançava $\sim 3000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ribeiro Filho et al., 1999), a fração potencialmente biodisponível, <10% do total, ainda assim poderia eventualmente causar problemas de toxidez para as plantas. Na verdade, solo contaminado com esse resíduo de mineração mostrou-se altamente tóxico às plantas que nele tentou-se introduzir (Marques et al., 2000).


Práticas de manejo do solo afetam grandemente a disponibilidade de Pb. A solubilidade de Pb pode ser diminuída pela calagem. Em valores altos de pH, Pb precipita-se como hidróxido, fosfato ou carbonato. A calagem também pode promover a formação de complexos Pb-matéria orgânica (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Existem evidências de que a matéria orgânica do solo forma quelatos de baixa solubilidade com o Pb. A localização de maiores concentrações de Pb próximas à superfície do solo está relacionada à acumulação superficial de matéria orgânica. Frequentemente, são encontradas altas concentrações de Pb em horizontes de solos enriquecidos organicamente

(Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Além da calagem e da matéria orgânica, também a adição de adubos fosfatados afeta a disponibilidade de Pb. O Pb forma, com fosfatos, precipitados de baixíssima solubilidade. A adição de adubos fosfatados a solos contaminados com Pb é a forma mais usual de remediação de eventuais problemas de toxidez com Pb (Traina & Laperche, 1999).

Marques (2002) fez um levantamento dos teores de elementos traço em 45 solos da região do Cerrado. Ele encontrou teores médios de Pb iguais a $10 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$. Campos et al. (2003) mediram os teores de Pb em diversos Latossolos brasileiros. Esses autores obtiveram valores médios de 22 mg Pb kg^{-1} . Diversos autores também obtiveram resultados semelhantes, geralmente $10\text{--}20 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ para outros solos brasileiros (Curi & Franzmeier, 1987; Gomes et al., 1997; Pérez et al., 1997; Muggler, 1998). Portanto, solos cujo teor de Pb for muito maior que esses valores, poderão eventualmente estar contaminados.

Estudo com 17 Latossolos brasileiros revelou que estes possuem uma grande capacidade de retenção de Pb, sendo que as quantidades adsorvidas dependem do pH e, em menor grau, da força iônica da solução de equilíbrio. Cabe ainda salientar que considerável fração de Pb permanece adsorvida mesmo em pH 4,5, mostrando que, mesmo em valores de pH mais baixos, a disponibilidade de Pb em Latossolos pode ser reduzida (Pierangeli et al., 2001a, b).

O tempo de residência de Pb no solo é tão longo que ele pode ser considerado como permanente nos solos. Em muitas áreas, ele ainda está se acumulando e está disponível para absorção pelas plantas. Felizmente, suas características de solubilidade, mobilidade e, mesmo de biodisponibilidade, são baixas. Apesar disso, em vários ambientes, suas concentrações são suficientemente elevadas, a ponto de causar risco potencial à saúde,


especialmente próximo à maioria das indústrias que usam Pb, e nas grandes cidades, com grande número de carros movidos a combustíveis ricos em Pb.

Percebe-se que há, de modo geral, uma tendência de Zn, Pb e Cd combinarem-se com substâncias orgânicas (ligantes) doadores de elétrons para formação de complexos estáveis. Este fato, influenciado por altos pHs, parece regular a percolação dos elementos no solo. Assim, produtos da decomposição da matéria orgânica deixada sobre o solo em sistema de plantio direto podem constituir o mecanismo pelo qual esses metais seriam carregados até camadas mais profundas do solo, particularmente em condições de alto pH geradas pela calagem superficial (Franchini et al., 1999; 2001). Extratos vegetais solúveis em água podem constituir bons indicadores desse tipo de mecanismo de movimentação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido em dois ensaios em casa-de-vegetação no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras em

tubos de percolação de PVC. Os tubos tinham 0,05 m de diâmetro e 0,36 m de comprimento, sendo que apenas 0,3 m dos tubos foram preenchidos com solo. A parte inferior lateral destes tubos tinha um orifício conectado com uma mangueira flexível de 5 mm de diâmetro, para permitir a saída dos lixiviados para os recipientes coletores. Na parte inferior da coluna, colocou-se lã-de-vidro e pedras de quartzo para impedir a passagem de partículas de solo e evitar o entupimento do orifício de drenagem. Aspectos dos tubos de percolação utilizados no experimento podem ser vistos na Figura 1.

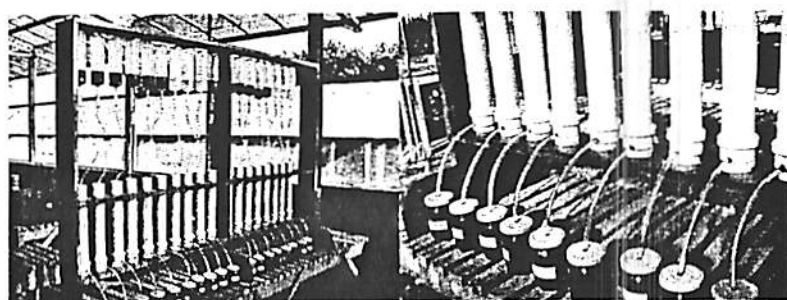


FIGURA 1 Vista parcial do experimento.

O solo utilizado no experimento foi coletado do horizonte Bw (1,8–2,3 m) de um Latossolo Vermelho Distrófico Típico textura muito argilosa, localizado no Campus da Universidade Federal de Lavras. O solo foi secado ao ar e passado em peneira de 2 mm de malha. As análises de caracterização deste solo encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1 Resultados da análise química da amostra do solo utilizado no experimento (média e desvio padrão, n = 2).

Parâmetros químicos	Valor
pH em água	5,2 ± 0,14
Ca ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	4,0 ± 0,0
Mg ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	1,5 ± 0,7
Al ⁺³ (cmol _c dm ⁻³)	0,1 ± 0,0
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	2,9 ± 0,4
P (mg kg ⁻¹)	0,5 ± 0,1
K (mg kg ⁻¹)	17 ± 21
Cd (mg kg ⁻¹)	0,1 ± 0,0
Pb (mg kg ⁻¹)	0,6 ± 0,0
Zn (mg kg ⁻¹)	1,2 ± 0,0
C orgânico (g kg ⁻¹)	0,6 ± 0,0
Soma de bases (cmol _c dm ⁻³)	0,6 ± 0,0
t (cmol _c dm ⁻³) ¹	0,7 ± 0,0
T (cmol _c dm ⁻³) ²	3,5 ± 0,4
V (%) ³	17 ± 3
m (%) ⁴	15 ± 1

¹t - CTC efetiva. ²T - CTC a pH 7. ³V - Porcentagem de saturação por bases da CTC a pH 7. ⁴m - Porcentagem de saturação por Al.

O delineamento experimental dos ensaios 1 e 2 foi inteiramente casualizado, com três repetições. No primeiro ensaio, os tratamentos foram três extratos para percolação (milho, braquiária e água destilada) e três formas de aplicação de calcário (aplicação superficial, aplicação incorporada e sem calcário), totalizando-se assim 27 colunas. No ensaio 2, os tratamentos foram: 1) CaCO_3 p.a. + extrato de braquiária + coquetel de metais; 2) sem CaCO_3 p.a. + extrato de braquiária + coquetel de metais; 3) CaCO_3 p.a. + água destilada + coquetel de metais; 4) CaCO_3 p.a. + água destilada + sem coquetel de metais; 5) testemunha; totalizando 15 colunas. O ensaio 2 foi realizado com o objetivo de simular, com os reagentes p.a., uma situação de máxima solubilidade do RC.

Nos tratamentos do ensaio 1, onde o calcário foi incorporado, a aplicação do calcário foi feita três meses antes do início do experimento. Nos tratamentos onde o calcário foi superficial, aplicação do calcário foi feita um dia antes do início do experimento. Nos tratamentos do ensaio 2, tanto a solução coquetel contendo os metais quanto o calcário foram aplicados um dia antes do início do experimento.

Para fazer-se os extratos hidrossolúveis, amostras de braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf) e milho (*Zea mays* L.) foram coletadas em uma área comercial em Lavras-MG e secas em estufa a 65°C por 48 horas, moídas e armazenadas em sacos de papel. Para a extração dos compostos hidrossolúveis, foram transferidos 3,75 g do material vegetal para Erlenmeyer de 250 mL e adicionados 125 mL de água destilada. A mistura foi agitada durante 8 horas a 175 rpm e, depois, filtrada, conforme Franchini et al. (2001). A Tabela 2 apresenta os resultados do pH e do teor de cátions básicos nos extratos do material vegetal. Os extratos vegetais foram adicionados para simular a ação dos produtos de decomposição de restos culturais.

A dose de calcário utilizada no experimento do ensaio 1 foi a necessária para que se corrigisse 100% da acidez do solo, de acordo com o método da neutralização do Al^{3+} e da elevação dos teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} trocáveis, tanto no tratamento em que o calcário foi incorporado quanto no tratamento em que o calcário foi aplicado superficialmente. Foi utilizado um resíduo calcário (RC),

ensaio 2 foi feito somente um ciclo de umedecimento e secagem com 15 dias de solo nas colunas após três meses de ciclos de umedecimento e secagem, no início do experimento. Como visualmente não notou-se diferença no aspecto do umedecimento e secagem foi feito quinzenalmente durante 90 dias antes do umedecer as colunas sem causar percolação da água. No ensaio 1, o ciclo de total, ou seja, 88 mL de água destilada. Esta quantidade foi suficiente para similar à condição natural. Os solos foram umedecidos a 15% do seu volume umedecimento e secagem para que pudesse reagregar-se, atingindo uma situação As colunas foram preenchidas com solo, o qual foi submetido a ciclos de

Cátions básicos	Braquiária	Milho
Ca^{+2} (g kg^{-1})	3,38 ± 0,93	4,99
Mg^{+2} (g kg^{-1})	3,20 ± 0,68	3,64
S (g kg^{-1})	0,82 ± 0,30	1,51
P (g kg^{-1})	0,89 ± 0,47	2,17
K (g kg^{-1})	19 ± 6	21
Zn (mg kg^{-1})	37 ± 6	26
Cd (mg kg^{-1})	0,8	0,7
Pb (mg kg^{-1})	0,0	0,00
Mn (mg kg^{-1})	28,96 ± 16,82	21,22
Fe (mg kg^{-1})	167	98
Cu (mg kg^{-1})	12 ± 5	19

TABELA 2 Resultados da análise química dos extratos utilizados no experimento (para braquiária: média ± desvio padrão, n = 2).

subproduto da mineração de Pb e Zn, comercializado como calcário dolomítico. O poder reativo de neutralização total (PRNT) foi determinado por titulação com NaOH (Figura 2). Devido à turbidez da amostra, não foi possível usar o indicador fenolftaleína recomendado por Silva (1997). Por isso, a titulação foi feita monitorando-se o pH com um pHmetro. O PRNT foi igual a 90%. O RC foi aplicado na dose de $1,7 \text{ Mg ha}^{-1}$, equivalente a $0,5 \text{ g}$ por coluna.

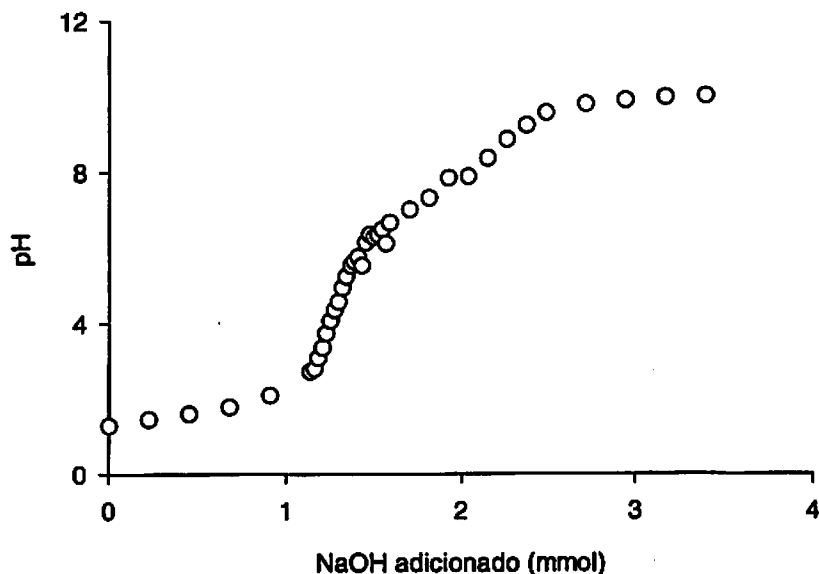


FIGURA 2 Titulação de $50 \text{ mL HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, após a reação com 1 g do resíduo-calcário, com NaOH. Valores médios de três repetições.

Nos tratamentos do ensaio 2 foi utilizada uma solução contaminante, consistindo de um coquetel com $269 \text{ mg Pb kg}^{-1}$, $3860 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ e $1171 \text{ mg Cd kg}^{-1}$, preparado utilizando-se os seguintes reagentes p.a.: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $8\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Esse coquetel visou reproduzir a quantidade de ETs adicionados ao solo pelo RC, numa forma de máxima mobilidade. Porém, a quantidade de Cd no coquetel foi maior que a existente no RC para conseguir-se observar e medir seu efeito no solo. O Cd é um elemento de grande risco de

movimentação e as quantidades originalmente presentes no RC eram tão pequenas que dificultariam as medições. Por este motivo, optou-se por concentrações mais elevadas. Esse coquetel foi aplicado superficialmente ao solo, isolado ou juntamente a 0,41 g de CaCO_3 por coluna, o qual visou simular o efeito corretivo do RC.

Em ambos os ensaios, a irrigação foi feita adicionando-se às colunas de solo, por gotejamento, 130–140 mL de água destilada ou extrato vegetal diariamente. Nos efluentes, os quais eram coletados no dia seguinte à irrigação, foram analisados o pH, a condutividade eletrolítica (CE), o volume lixiviado e as concentrações de Zn, Cd e Pb. Os demais ETs não foram analisados porque Amaral Sobrinho et al. (1992) verificaram que estes eram os mais críticos neste produto. Os metais foram analisados por espectroscopia de absorção atômica de chama ar-acetileno. O experimento durou sete e dez dias nos ensaios 1 e 2, respectivamente. Ao encerrar-se o experimento, as colunas de percolação foram desmontadas e seccionadas nas profundidades 0–0,05; 0,05–0,1; 0,1–0,2; e 0,2–0,3 m.

Para extração de Cd, Zn e Pb do solo e do RC, foi utilizado o método USEPA 3051 (USEPA, 1998). Os teores biodisponíveis desses metais foram extraídos por solução DTPA (Lindsay & Norvell, 1978) e por solução Mehlich-1 (Abreu et al., 1995) com relação solo:solução 1:2,0; 1:2,5, respectivamente. Para as análises USEPA 3051 e DTPA foi usada como controle de qualidade, uma amostra padrão (UFLA-1) a qual forneceu coeficientes de variação <22%; <21%; <18%, respectivamente para Zn, Pb e Cd, pelo método USEPA 3051, e <54%; <16%; <27 %, para Zn, Pb e Cd, pelo método do DTPA, respectivamente. Os resultados em mg kg^{-1} para a amostra padrão UFLA-1 foram 12 ± 3 para o Zn, 18 ± 4 para o Pb e 5 ± 1 para o Cd pelo método 3051. Já para o método DTPA, os resultados em mg kg^{-1} para a UFLA-1 foram $0,10 \pm 0,06$ para o Zn, $1,13 \pm 0,18$ para o Pb e $0,04 \pm 0,01$ para o Cd.

O limite de detecção qualitativo de cada método analítico (MDL) foi calculado medindo-se a concentração de Cd, Pb e Zn em sete amostras em branco e aplicando-se a fórmula abaixo:

$$\text{MDL} = Fd \times (\bar{x} \pm t \times s) \quad (1)$$

em que: Fd é o fator de diluição das amostras, \bar{x} é o teor médio de Pb, Cd e Zn em sete amostras em branco, s é o desvio padrão das sete amostras em branco e t é o valor de Student para n-1 graus de liberdade (n = 7) e probabilidade α igual a 0,01 (APHA, 1989).

O método 3051 da USEPA (1998) é brevemente descrito a seguir. Cerca de 0,5 g de solo ou calcário foram digeridas por 10 mL de HNO₃ concentrado em frascos de Teflon[®] hermeticamente fechados aquecidos em forno de microondas por 10 minutos. O MDL para este método foi de aproximadamente, 8 mg Pb kg⁻¹, 1 mg Cd kg⁻¹, 2 mg Zn kg⁻¹ no RC. No solo, o MDL foi 14 mg Pb kg⁻¹, 6 mg Cd kg⁻¹, 7 mg Zn kg⁻¹ no ensaio 1 e, no ensaio 2, 21 mg Pb kg⁻¹, 5 mg Cd kg⁻¹ e 5 mg Zn kg⁻¹. Este método é considerado o procedimento oficial nos EUA, para determinação de metais pesados poluentes em solos, adubos e outros materiais e é uma medida semi-total do teor de metais pesados em solos, visto que nem todo o solo é dissolvido. O método 3051 extrai o máximo potencialmente biodisponível em uma condição extrema (Link et al., 1998).

Cádmio, Pb e Zn biodisponíveis foram extraídos por uma solução de DTPA em pH 7,3 na relação solo:solução de 1:2 (Abreu et al., 2001). O MDL para este método foi 1,06 ± 0,15 mg Pb kg⁻¹, 0,08 ± 0,00 mg Cd kg⁻¹, 0,21 ± 0,04 mg Zn kg⁻¹.

O RC foi analisado pelo método do pó em um difratômetro de raios-x dotado de goniômetro vertical e geometria $\theta/2$, com variação angular de 2–60°2 θ , radiação de CoK α , filtro de Fe, e velocidade de exposição de 1°2 θ min⁻¹.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância em esquema de parcelas subdivididas, considerando-se as formas de aplicação nas parcelas e

a profundidade em faixa nas subparcelas. Para comparação das médias do experimento do ensaio 1, utilizou-se o teste de Tukey desdobrando-se as interações significativas a 5% de probabilidade. Já no experimento do ensaio 2, para comparação das médias, utilizaram-se contrastes e o teste de Tukey, desdobrando-se as interações significativas ao nível de 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o aplicativo computacional SISVAR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise mineralógica do resíduo calcário

O difratograma de raios-x do RC é apresentado na Figura 3. Observa-se que o mineral predominante é a dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], identificada pelos seus reflexos mais intensos a 0,29, 0,22 e 0,18 nm, o que está coerente com a classificação do RC como calcário dolomítico. Pequenas quantidades de quartzo também estão presentes (picos a 0,34 e 0,43 nm). Foi igualmente detectada a presença de um sulfeto de Zn (picos mais intensos a 0,32 e 0,19 nm). Vários sulfetos de Zn ocorrem na natureza e a sua identificação ao raio-x é complexa pois têm seus reflexos na mesma posição. O RC contém, provavelmente, esfarelita, pois esse é o sulfeto de zinco mais comum. Com base no resultado da análise química do RC (item 4.3.1), estima-se que a quantidade de esfarelita no RC seja $\sim 10 \text{ g kg}^{-1}$. Essa quantidade de mineral normalmente não seria detectada pelo raio-x. Porém, a esfarelita é um mineral que exhibe picos anormalmente intensos aos raios-x (Prof. D.G. Schulze, Purdue University, comunicação pessoal, 2002).

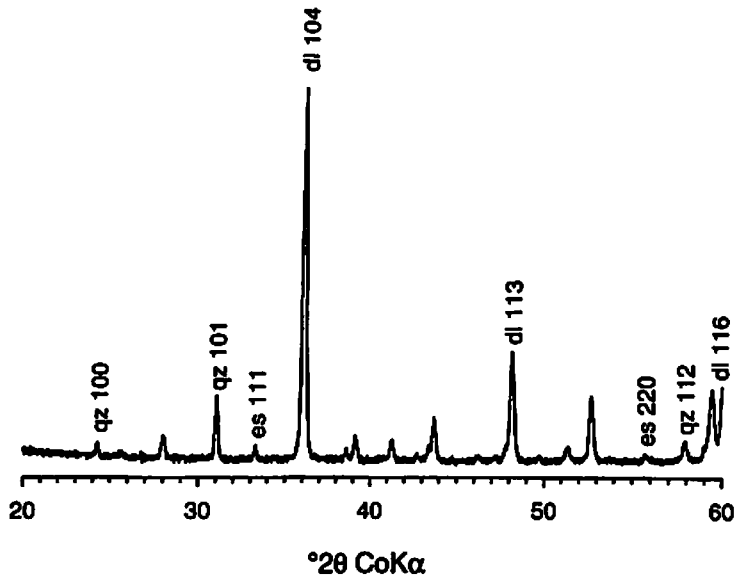


FIGURA 3 Difratoograma de raios X (método do pó) do resíduo calcário, dl: dolomita, qz: quartzo, e es: esferilita. Números acima dos picos indicam planos hkl. Todos os picos não assinalados pertencem à dolomita.

4.2 Condutividade eletrolítica e pH nos lixiviados

Os valores médios da CE e pH determinados nos lixiviados coletados após a passagem pelos solos de água e de extratos no ensaio 1 e 2 encontram-se nas Figuras 4, 5, 6 e 7.

A CE está relacionada intimamente não à concentração iônica de uma solução, mas sim à força iônica efetiva da mesma (Sposito, 1989). Pode-se observar, nos tratamentos do ensaio 1, um aumento da CE em função do número de volumes de poros do efluente aplicado, tanto no tratamento onde o RC foi adicionado superficialmente quanto no tratamento em que o RC foi incorporado ao solo. Neste último, ela foi maior e mais visível. No entanto, quando se observa o tratamento onde o RC não foi aplicado, este efeito segue a mesma

tendência que nos tratamentos anteriores (Figura 4). Provavelmente, cátions do próprio extrato estão sendo mobilizados. Cátions oriundos da dissolução do RC não parecem estar sendo mobilizados ou se estão, tal mobilização parece ser mínima.

Nos tratamentos do ensaio 2 (Figura 5), observou-se que a CE também aumentou em função do número de volumes de poros em todos os tratamentos que receberam extrato. Mesmo tendo-se aplicado CaCO_3 p.a., o efeito dos íons oriundos desse foi largamente sobrepujado pelo dos contidos no extrato. A CE também tendeu a ser mais alta nas colunas que receberam extrato de braquiária do que naquela que recebeu extrato de milho. Possivelmente, íons orgânicos são mais abundantes no extrato de braquiária que no de milho.

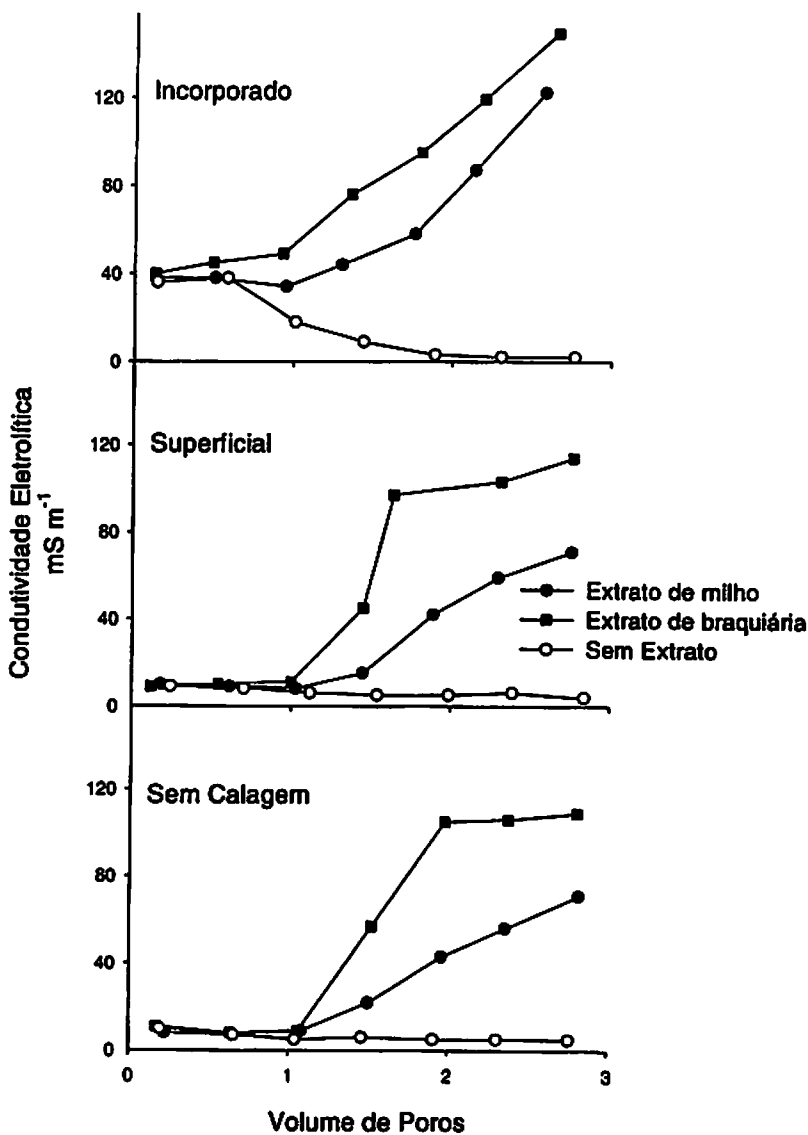


FIGURA 4 Condutividade eletrolítica dos lixiviados coletados nos diferentes tratamentos do ensaio 1 em relação ao número de volume de poros.

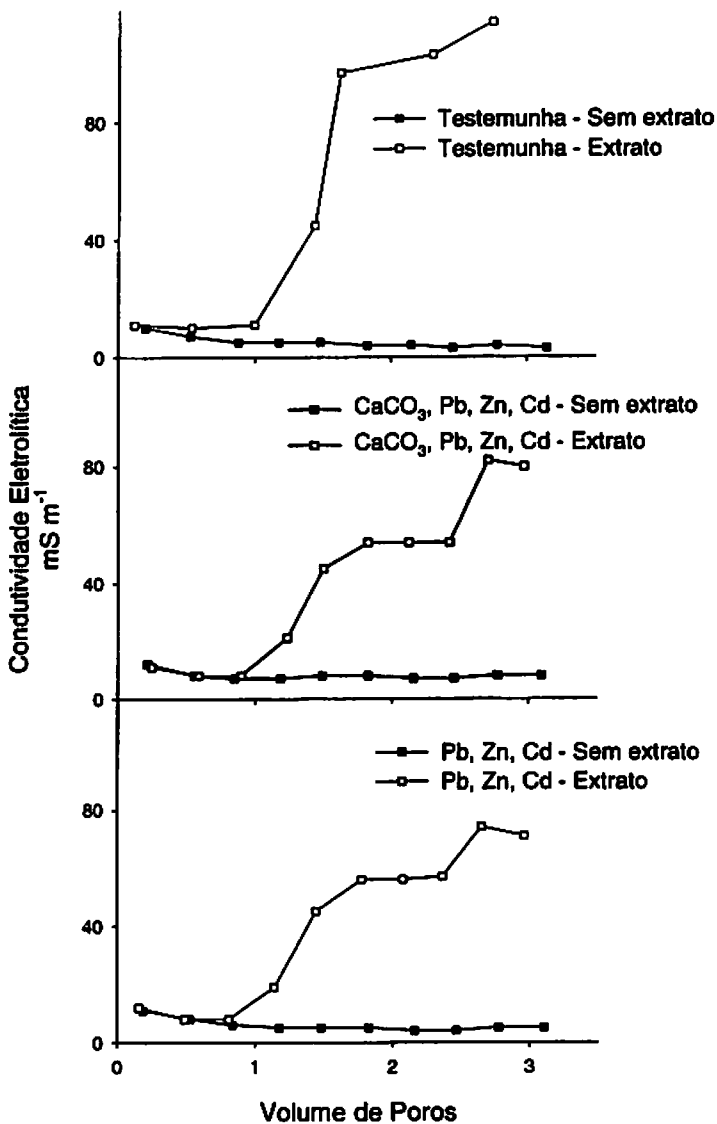


FIGURA 5 Condutividade eletrolítica dos lixiviados coletados nos diferentes tratamentos do ensaio 2 em relação ao número de volume de poros.

Nota-se, de maneira geral, que os valores de pH nos lixiviados mantiveram-se na faixa 5,0–8,5 (Figuras 6 e 7). Os extratos utilizados tiveram ligeira tendência no sentido de diminuir levemente o pH do lixiviado. Não houve diferença marcante entre os extratos de braquiária e milho quanto ao pH do lixiviado. Resultados semelhantes foram obtidos por Franchini et al. (1999) em lixiviados de tubos de percolação contendo solos tratados com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. O efeito do RC no pH foi mínimo nas colunas em que o RC foi incorporado ao solo. A incorporação certamente parece ter favorecido a mobilização do RC e a lixiviação de íons. Nos tratamentos em que houve aplicação superficial, quer de RC quer de CaCO_3 p.a., o pH dos lixiviados foi unicamente devido aos extratos vegetais (Figuras 6 e 7). Esse fato evidencia a baixa mobilidade de íons carbonatos no solo, quer venham do RC, de calcários ou de produtos puros para análise.

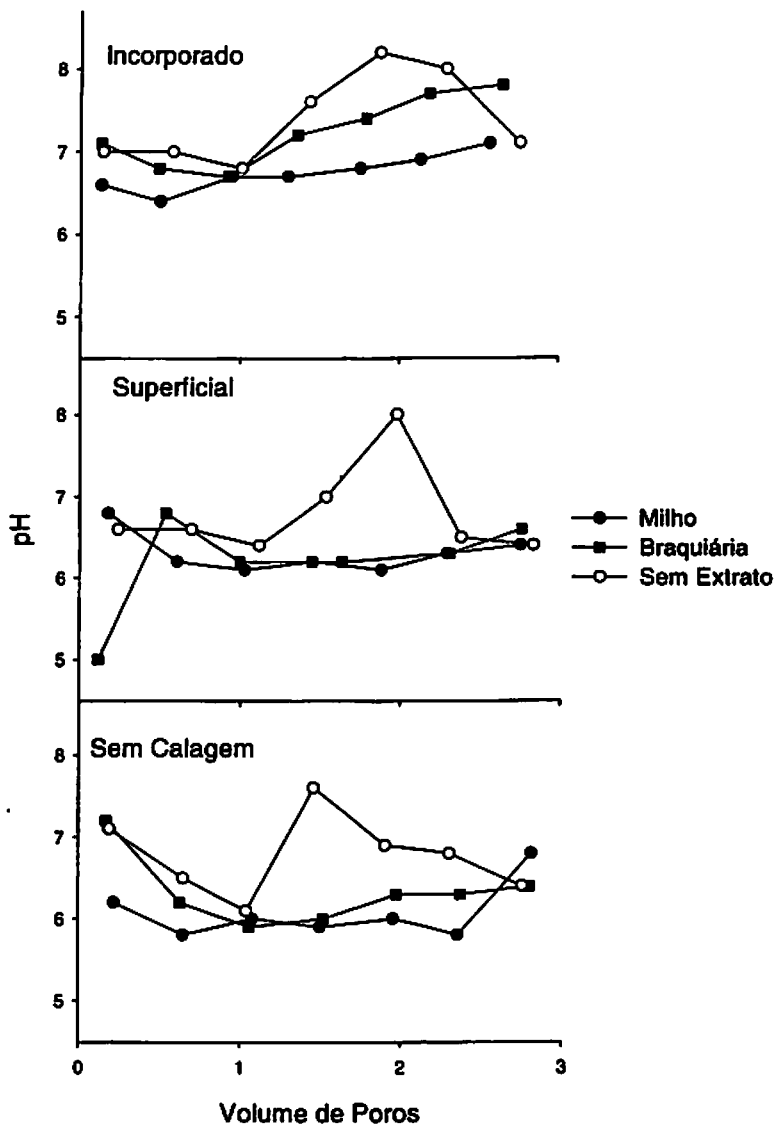


FIGURA 6. Níveis de pH do lixiviado obtido com os diferentes tratamentos do ensaio 1, em relação ao número de volume de poros.

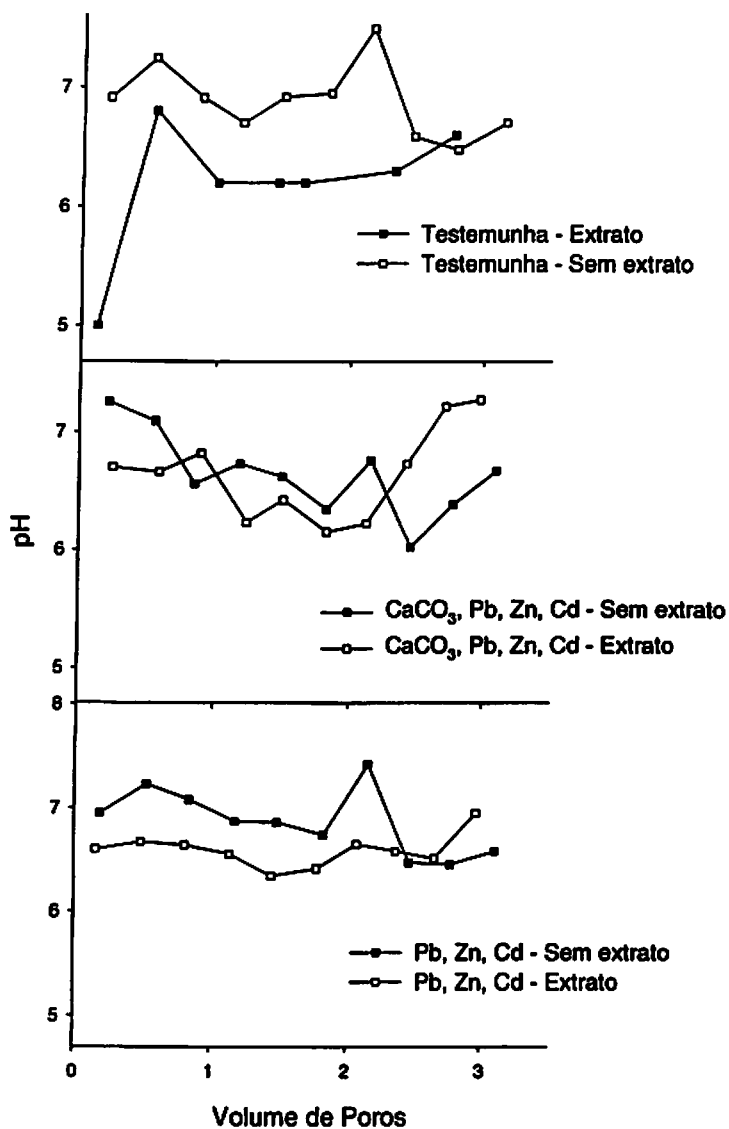


FIGURA 7 Níveis de pH do lixiviado obtido com os diferentes tratamentos do ensaio 2, em relação ao número de volume de poros.

4.3 Análise de metais

4.3.1 Metais no resíduo corretivo

O RC apresentou teores muito elevados dos metais pesados extraídos pelo método USEPA 3051 ($17 \pm 0,4$ mg Cd kg⁻¹, 752 ± 11 mg Pb kg⁻¹, 3.953 ± 117 mg Zn kg⁻¹). Deve-se lembrar que o método USEPA 3051 extrai o teor máximo de metais pesados potencialmente biodisponíveis, não o teor total (Link et al., 1998). Nesse método, a matéria orgânica é oxidada pelo HNO₃ sob alta temperatura e pressão e partículas de argila, carbonatos e outros são dissolvidos pelo HNO₃ concentrado. Contudo, a fração silicatada não é solubilizada (Raij et al., 2001; Campos et al., 2003).

Amaral Sobrinho et al. (1992) analisaram os teores de Cd, Zn, Pb, Ni, Cu, Fe, Mn e Cr, em várias amostras de corretivos, entre eles o mesmo RC utilizado no presente estudo. O RC apresentou ~ 52 mg Cd kg⁻¹, ~ 2800 mg Pb kg⁻¹ e ~ 10.220 mg Zn kg⁻¹. A concentração encontrada de Pb foi extremamente elevada, sendo maior que o dobro do máximo já encontrado em calcários [máxima concentração "típica" 1250 mg Pb kg⁻¹ (Battelle, 1999)] e uma quantidade de Zn extremamente elevada, aproximadamente 10 g Zn kg⁻¹ [máxima concentração "típica" 450 mg Zn kg⁻¹ (Battelle, 1999)]. Esses autores alertam para o perigo potencial de contaminação de Cd, Pb e Zn. As concentrações máximas normais de Zn, Pb e Cd em solos agricultáveis, segundo Kabata-Pendias & Pendias (2000), são 3–8 mg Cd kg⁻¹, 100–400 mg Pb kg⁻¹, 70–400 mg Zn kg⁻¹. Segundo Amaral Sobrinho et al. (1992), para se atingir o nível crítico utilizando o RC com o Cd, necessitar-se-iam 23 aplicações do RC; para o Pb, necessitariam-se 13 aplicações do RC, enquanto que o Zn atingiria o nível crítico no solo com apenas uma aplicação do RC.

Os teores encontrados no RC no presente trabalho foram bastante menores que os observados por Amaral Sobrinho et al. (1992). De acordo com

os cálculos propostos por este mesmo autor, para se atingir o nível crítico com o RC usado no presente estudo para o Cd, seriam necessárias 70 aplicações do RC; para o Pb, 48, enquanto que o Zn atingiria o nível crítico no solo com duas aplicações. Nota-se assim que o risco de contaminação com o uso do RC diminuiu desde Amaral Sobrinho et al. (1992). Isso mostra o esforço da empresa que explora esse material em tentar reduzir os teores de metais em seu produto.

Lima (2001), estudando a biodisponibilidade de Cd, Pb e Zn oriundos do RC para o feijoeiro (*Phaseolus vulgaris*), encontrou que o RC apresentava ~39 mg Cd kg⁻¹, ~1052 mg Pb kg⁻¹ e ~3900 mg Zn kg⁻¹. Seus resultados mostraram que Cd e Zn no RC, apesar de estarem em quantidades elevadas, não foram absorvidos pelas plantas em quantidades significativas. Embora em caráter preliminar, os resultados de Lima (2001) levam à conclusão de que o RC apresenta-se seguro em relação a estes dois metais. O mesmo não pode ser dito em relação a Pb. Para todos os três solos e em todos os tratamentos, foi verificada a absorção do elemento, inclusive pelas testemunhas. Os valores de Pb encontrados nos grãos de feijão, inclusive nas testemunhas, foram muito acima (~18 mg Pb kg⁻¹) daqueles permitidos pela legislação brasileira, cujo valor máximo permitido para alimentos é 2 mg Pb kg⁻¹ (Portaria Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde 685/98). O trabalho de Lima (2001) mostrou-se pouco definido em relação ao potencial de entrada de Pb na cadeia alimentar, pois este autor considerou que as condições de casa de vegetação não seriam as mais apropriadas para se chegar a um resultado conclusivo.

Quando se comparam os teores encontrados no RC com os encontrados por Lima (2001), os valores deste estudo são ligeiramente inferiores para Cd e Pb, enquanto que para o Zn os valores são próximos. Essa diferença entre os dados de Lima (2001) e os teores encontrados no presente trabalho pode ser atribuída à metodologia utilizada para a abertura das amostras. Lima (2001) utilizou água régia (Ure, 1990), enquanto no presente trabalho utilizou-se o

método 3051 (USEPA). É possível, portanto, que o 3051 não seja tão eficiente quanto a água régia para extração de Cd e Pb, neste material corretivo.

4.3.2 Metais nos lixiviados

Os teores de Cd, Pb e Zn nos lixiviados, tanto no ensaio 1 quanto no ensaio 2, estiveram sempre abaixo do MDL. Isso não indica a ausência destes metais na solução percolada da coluna de solo, mas sim que seus níveis foram sempre inferiores a 0,2 mg Cd L⁻¹; 0,8 mg Pb L⁻¹; e 0,2 mg Zn L⁻¹. A utilização de equipamento adequado para medir concentrações de metais na faixa de µg L⁻¹ é essencial em trabalhos desse tipo. Os limites máximos aceitáveis desses metais em águas superficiais de boa qualidade (Classe 1) são 0,18 mg Zn L⁻¹; 0,001 mg Cd L⁻¹; e 0,03 mg Pb L⁻¹ (Resolução CONAMA 20/86). Logo, é impossível dizer se a água lixiviada de solos em que o RC foi aplicado pode ou não eventualmente, vir a contaminar os recursos hídricos, mas ela certamente não apresenta grave contaminação.

Os resultados acima relatados concordam com aqueles do trabalho de Anjos & Mattiazzo (2000) sobre lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com biossólidos. Estes autores relatam que a possível ausência de metais, apesar de terem sido incorporados via biossólido, provavelmente está relacionada à interação de vários fatores: elevação do pH do solo, presença de ligantes orgânicos e Ca (proveniente do tratamento do lodo com CaO) e óxidos de Fe e Al do solo. Essa interação tem sido usada por diversos autores para explicar a ausência de metais no percolado de solos tratados com biossólidos ou outros resíduos que contêm metais pesados (Mattiazzo-Prezotto, 1994; Alloway, 1995; Wittbrodt & Palmer, 1996; Ladonin & Margolina, 1997).

4.3.3 Teores biodisponíveis de metais

Para avaliar a biodisponibilidade de Cd, Pb e Zn nos solos dos diferentes tratamentos, nos ensaios 1 e 2 foram utilizados os extratores Mehlich-1 e DTPA (Tabelas 3, 4, 5, 6, 7 e 8).

Para o ensaio 1, as médias originais e o teste de Tukey em função dos métodos de extração dentro de cada tratamento nos solos são apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5. Os resultados para os teores de Cd extraídos por esses métodos estiveram sempre abaixo do MDL. Situação semelhante foi observada também para o Pb. Por isso, na Tabela 4, os resultados do Pb-Mehlich não são apresentados e, na Tabela 5, os resultados do Cd para os métodos Mehlich e DTPA também não são apresentados. Isto significa que Cd e Pb, embora presentes em quantidades totais apreciáveis, estão presentes, na forma biodisponível, em pequenas quantidades. Assim, deveria ser pouco provável a sua extração pelas plantas. Porém, não foi isso o observado por Lima (2001). Conforme já relatado, esse autor observou notável absorção de Pb em feijão cultivado em solos adubados com RC. É possível, no entanto, que o solo utilizado no presente estudo tenha maior capacidade de adsorver metais que o utilizado no experimento de Lima (2001).

Zinco foi extraído em quantidades detectáveis por ambos os métodos, Mehlich-1 e DTPA. Neles, os teores de Zn foram $<10 \text{ mg kg}^{-1}$. Teores nessa faixa são considerados não-tóxicos e podem inclusive incrementar a produção vegetal.


Pode-se observar, nas Tabelas 3 e 4, que Pb e Zn, de maneira geral, tenderam a concentrar-se na profundidade de contato direto entre o RC e o solo (0-0,05 m), principalmente quando o RC era aplicado apenas superficialmente. Os extratos hidrossolúveis, simulando os primeiros produtos da decomposição de restos culturais, mostraram pouco ou nenhum efeito no aumento da

mobilidade de metais. Pode-se observar que o RC proporcionou aumento significativo nos teores totais de Cd, Pb e Zn, o que não significa que uma única dose desse RC atingiria o nível crítico do metal no solo.

Provavelmente, a pequena mobilidade observada para esses metais está relacionada a dois fatores: (i) elevação do pH, do solo para valores >6, tanto nos tratamentos que receberam RC quanto naqueles que receberam extrato e (ii) grande presença de óxidos de Fe e Al [234 g Fe₂O₃ kg⁻¹ e 299 g Al₂O₃ kg⁻¹, extraídos pelo ataque sulfúrico (Marques, 2002)].

Esta retenção dos metais pesados no solo pode se dar de diferentes formas. O pH possui, reconhecidamente, forte influência na adsorção de ETs, já que, em conjunção com condições de oxirredução do meio, determina o equilíbrio entre as formas mais móveis, de mais baixas valências. Em geral, o pH deve exceder a 6,5, a fim de minimizar a mobilidade e toxicidade de tais elementos (Ellis & Knezek, 1977). Os óxidos de Fe e Al presentes possuem sítios negativos de adsorção em que os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas, podendo ou não formar complexos de esfera interna (Sposito, 1989).

Aos óxidos de Fe e Al, designação genérica dos óxidos, hidróxidos e oxiidróxidos, importantes constituintes dos solos de regiões de clima tropical, têm sido atribuídas fortes interações com os metais, notadamente na forma de adsorção específica (Shuman, 1977). Além disso, os metais podem ser complexados com compostos orgânicos (Baes & Sharp, 1983; Amacher et al., 1986; King, 1988). A formação de complexos orgânicos com metais, mediante a quelatação, é também importante mecanismo de ligação em solos. Essa interação tem sido usada por diversos autores para explicar a ausência de metais no percolado, por meio dos solos tratados com biossólidos ou outros resíduos que contêm ETs (Mattiazzo-Prezzotto, 1994; Alloway, 1995; Wittbrodt & Palmer, 1996; Matos et al., 1996; Ladonin & Margolina, 1997).



Amaral Sobrinho et al. (1992) e Zhang et al. (1997) consideram como mecanismo responsável pela redução da solubilidade de metais a formação de co-precipitados de óxidos de Fe e Al e metais pesados. Durante os estágios iniciais de formação dos solos, o processo de precipitação de Fe e Al ocorre, inicialmente, pela formação de núcleos primários, seguida de crescimento dos cristais pela adsorção de cátions aos sítios livres da superfície das micelas. Posteriormente, os metais podem ser ocluídos, ocupando uma posição fixa dentro do mineral (Ross, 1994). É altamente improvável que esse mecanismo contribua para redução da solubilidade de metais pesados em solos altamente intemperizados como o usado neste experimento. Nestes solos, os óxidos de Fe e Al já acham-se precipitados e bem cristalizados. Assim, dificilmente metais pesados recém-adicionados lograriam penetrar no interior da sua estrutura cristalina. Este mecanismo talvez seja mais comum em solos submetidos a ciclos de oxidação e redução de Fe.

Oliveira (2000) observou que elevados valores de CE (força iônica) e pH do solo (6,5–7,5) proporcionavam condições para que a atividade iônica dos cátions metálicos fosse bastante reduzida. Para citar um exemplo, em solos com pH >6, a atividade iônica dos metais Cu^{+2} e Zn^{+2} na solução foi estimada, respectivamente, em $<6,3 \times 10^{-5}$ e $<6,5 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$ (Lindsay, 1981). Estas concentrações são bem menores que o MDL deste estudo.

Outra hipótese para a pequena mobilidade desses metais quando adicionados a esses solos é a baixa solubilidade do RC, apesar do PRNT 90%. Mesmo após o término do experimento, uma fração pequena, mas significativa, do RC, continuava não dissolvida na superfície do solo (Figura 4).

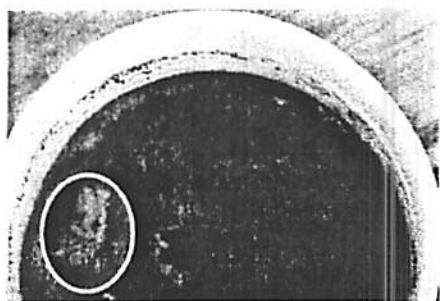


FIGURA 4 Vista parcial da coluna com o resíduo-calcário (aplicação superficial) remanescente (círculo branco) após o término do experimento no ensaio 1.

Observa-se que os teores de Zn extraídos por DTPA foram menores que os extraídos por Mehlich 1 (Tabela 3), confirmando o alto poder de extração do Mehlich 1 em relação ao DTPA. Estes resultados sugerem que o extrator Mehlich 1 está extraindo os metais associados às formas de maior solubilidade, os ETs trocáveis e uma pequena parte ligados à matéria orgânica e aos óxidos de Fe. Por outro lado, o extrator DTPA está recuperando os metais adsorvidos ao solo, principalmente por forças eletrostáticas. Resultados semelhantes foram observados por Ribeiro Filho et al. (1999) em metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. Conforme comentado por Gomes (1997), sugerem-se mais estudos nessa linha de pesquisa, envolvendo diferentes classes de solos e plantas para subsidiar a adaptação de métodos simples de avaliação da disponibilidade de metais do solo.

TABELA 3 Teores de Zn recuperados dos solos pelos extratores DTPA, Mehlich-1 e 3051 no ensaio 1.

Prof.	RC					
	Incorporado			Superficial		
	Extratos					
	¹ BR	Milho	² SE	¹ BR	Milho	² SE
DTPA						
m	mg kg ⁻¹					
0,00-0,05	3,4Aa	1,8Ba	0,4Ca	5,7Aa	3,4Ba	2,8Ca
0,05-0,10	0,5Ab	0,5Ab	0,3Aa	0,1Ab	0,3Ab	0,0Ab
0,10-0,20	0,4Ab	0,4Ab	0,3Aa	0,1Ab	0,1Ab	0,0Ab
0,20-0,30	0,3Ab	0,3Ab	0,3Aa	0,1Ab	0,1Ab	0,2Ab
Mehlich 1						
m	mg kg ⁻¹					
0,00-0,05	6,0Aa	4,0Ba	2,0Ca	11,3Aa	7,7Ba	7,3Ba
0,05-0,10	1,0Ab	1,0Ab	1,0Aa	0,3Ab	0,3Ab	0,0Ab
0,10-0,20	0,7Ab	1,0Ab	1,3Aa	0,0Ab	0,0Ab	0,0Ab
0,20-0,30	0,7Ab	1,0Ab	1,0Aa	0,0Ab	0,0Ab	0,0Ab
USEPA 3051						
m	mg kg ⁻¹					
0,00-0,05	21Ba	37Aa	12Ba	32Aa	33Aa	26Aa
0,05-0,10	16Aa	17Ab	13Aa	12Ab	10Ab	10Ab
0,10-0,20	13Aa	20Ab	13Aa	11Ab	11Ab	11Ab
0,20-0,30	13Ba	36Aa	12Ba	11Ab	10Ab	11Ab
Continua...						

Prof.	RC		
	Sem calagem		
	Extratos		
	¹ BR	Milho	² SE
DTPA			
m	mg kg ⁻¹		
0,00-0,05	3,0 ^A a	1,5Ba	0,3Ca
0,05-0,10	0,2 ^A b	0,1Ab	0,1Aa
0,10-0,20	0,1 ^A b	0,1Ab	0,2Aa
0,20-0,30	0,1 ^A b	0,1Ab	0,1Aa
Mehlich 1			
m	mg kg ⁻¹		
0,00-0,05	5,3 ^A a	3,3Ba	1,0Ca
0,05-0,10	0,0 ^A b	0,0Ab	0,3Aa
0,10-0,20	0,0 ^A b	0,0Ab	0,0Aa
0,20-0,30	0,0 ^A b	0,0Ab	0,0Aa
USEPA 3051			
m	mg kg ⁻¹		
0,00-0,05	14 ^A a	13Aa	12Aa
0,05-0,10	10 ^A a	10Aa	11Aa
0,10-0,20	10 ^A a	12Aa	10Aa
0,20-0,30	11 ^A a	12Aa	11Aa

¹BR – Extrato de braquiária, ²SE – Sem extrato.

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha e maiúsculas iguais na coluna não diferem significativamente, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

TABELA 4 Teores de Pb recuperados dos solos pelos extratores DTPA e 3051 no ensaio 1

Prof.	RC					
	Incorporado			Superficial		
	Extratos					
	¹ BR	Milho	² SE	¹ BR	Milho	² SE
DTPA						
m	mg kg ⁻¹					
0,00-0,05	1,8Aa	1,9Aa	1,1Ba	1,3Ca	2,9Aa	2,1Ba
0,05-0,10	1,2Bb	1,6Aab	1,1Ba	1,3Aa	1,2Ab	1,2Ab
0,10-0,20	1,2ABb	1,5Abc	1,0Ba	1,3Aa	1,3Ab	1,1Ab
0,20-0,30	1,1Ab	1,2Ac	1,1Aa	1,3Aa	1,2Ab	1,3Ab
USEPA 3051						
m	mg kg ⁻¹					
0,00-0,05	17Aa	18Aa	15Ab	28Aa	24Ba	23Ba
0,05-0,10	19Aa	18Aa	16Ab	19Ab	17Ab	18Ab
0,10-0,20	18Aa	18Aa	17Aab	18Ab	14Bb	17ABb
0,20-0,30	16Ba	17ABa	21Aa	20Ab	17Ab	20Aab
Continua...						

Prof.	RC		
	Sem calagem		
	Extratos		
	¹ BR	Milho	² SE
DTPA			
m	mg kg ⁻¹		
0,00-0,05	1,5 ^A ba	1,6Aa	1,3Ba
0,05-0,10	1,4 ^A a	1,3Aab	1,2Aa
0,10-0,20	1,4 ^A a	1,2Ab	1,2Aa
0,20-0,30	1,3 ^A a	1,2Ab	1,1Aa
USEPA 3051			
m	mg kg ⁻¹		
0,00-0,05	19 ^A a	19Aa	19Aa
0,05-0,10	20 ^A a	18Aa	18Aa
0,10-0,20	16 ^A a	18Aa	18Aa
0,20-0,30	17 ^A a	19Aa	20Aa

¹ BR – Extrato de braquiária, ² SE – Sem extrato.

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha e maiúsculas iguais na coluna não diferem significativamente, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

TABELA 5 Teores de Cd recuperados dos solos pelo extrator 3051 no ensaio 1

Prof.	RC					
	Incorporado			Superficial		
	Extratos					
	¹ BR	Milho	² SE	¹ BR	Milho	² SE
USEPA 3051						
m	mg kg ⁻¹					
0,00-0,05	4Aa	4Aa	4Aa	6ABa	5Ba	6Aa
0,05-0,10	5ABa	4Ba	5Aa	5Aa	5Aa	6Aa
0,10-0,20	5ABa	4Ba	5Aa	6Aa	6Aa	6Aa
0,20-0,30	4Aa	5Aa	5Aa	5Aa	6Aa	6Aa

Prof	RC		
	Sem calagem		
	Extratos		
	¹ BR	Milho	² SE
USEPA 3051			
m	mg kg ⁻¹		
0,00-0,05	6Aa	6Aa	6Aab
0,05-0,10	6Aa	6Aa	5Ab
0,10-0,20	6Aa	6Aa	6Aa
0,20-0,30	6Aa	6Aa	6Aab

¹BR - Extrato de braquiária, ²SE - Sem extrato.

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha e maiúsculas iguais na coluna não diferem significativamente, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

No ensaio 2, com base nos valores médios e no teste de Tukey para os teores em função dos métodos de extração dentro de cada profundidade (Tabelas 6, 7 e 8), observa-se que o potencial de lixiviação e contaminação desses metais, mesmo quando aplicados na forma de sais solúveis e em grandes quantidades, é muito pequeno. O esperado efeito da calagem em reduzir a mobilidade de metais e o dos extratos em aumentá-la não foi claramente observado, nem mesmo para Cd, embora ele provavelmente exista. Provavelmente, o efeito da adsorção de metais em óxidos de Fe e Al foi maior que o ganho em cargas negativas geradas com a calagem.

TABELA 6 Teores de Zn recuperados dos solos pelos extratores DTPA, Melich-1 e 3051 no ensaio 2

Prof.	Extratos				
	BR		SE		⁴ Testemunha
	¹ C M	² S C M	¹ C M	³ S C M	
DTPA					
M	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	14,9 ^a	14,0 ^a	7,5 ^a	9,2 ^a	0,1 ^a
0,05-0,10	0,2 ^b	0,1 ^a	0,0 ^b	0,1 ^b	0,0 ^a
0,10-0,20	0,3 ^b	0,0 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^a
0,20-0,30	0,1 ^b	0,0 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^a
Melich 1					
M	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	31,9 ^a	26,1 ^a	18,2 ^a	22,5 ^a	0,5 ^a
0,05-0,10	0,6 ^b	0,3 ^b	1,0 ^b	0,5 ^b	0,3 ^a
0,10-0,20	0,2 ^b	0,4 ^b	0,3 ^b	0,5 ^b	0,5 ^a
0,20-0,30	0,6 ^b	0,4 ^b	0,4 ^b	0,5 ^b	0,2 ^a
USEPA 3051					
M	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	26 ^a	25 ^a	18 ^a	19 ^a	7 ^a
0,05-0,10	9 ^b	8 ^b	7 ^b	7 ^b	7 ^a
0,10-0,20	7 ^b	7 ^b	7 ^b	8 ^b	7 ^a
0,20-0,30	7 ^b	7 ^b	7 ^b	8 ^b	7 ^a

¹ C M - Carbonato de cálcio, Metal; ² S C M - Sem carbonato de cálcio, Metal ³ S C M - Carbonato de cálcio, Sem metal, ⁴ T - Testemunha.

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha e maiúsculas iguais na coluna não diferem significativamente, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

TABELA 7 Teores de Pb recuperados dos solos pelos extratores DTPA, Melich-1 e 3051 no ensaio 2.

Prof.	Extratos				
	Braquiária		Sem extrato		
	¹ CM	² SCM	¹ CM	³ SCM	⁴ Testemunha
DTPA					
m	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	3,1 ^a	3,6 ^a	2,4 ^a	2,6 ^a	1,1 ^a
0,05-0,10	1,1 ^b	1,5 ^b	1,2 ^b	1,2 ^b	1,2 ^a
0,10-0,20	1,1 ^{bc}	1,1 ^c	1,1 ^b	1,2 ^b	1,0 ^a
0,20-0,30	0,9 ^c	1,2 ^c	1,1 ^b	1,3 ^b	1,2 ^a
Melich 1					
m	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	16,3 ^a	14,1 ^a	13,6 ^a	15,4 ^a	7,1 ^a
0,05-0,10	5,8 ^{bc}	8,8 ^b	6,8 ^b	7,4 ^b	8,7 ^a
0,10-0,20	6,7 ^b	7,6 ^{bc}	5,9 ^b	6,8 ^b	4,5 ^b
0,20-0,30	4,1 ^c	6,5 ^c	6,7 ^b	8,4 ^b	7,5 ^a
USEPA 3051					
m	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	23 ^a	24 ^a	24 ^a	25 ^a	24 ^a
0,05-0,10	21 ^a	23 ^a	22 ^a	23 ^a	25 ^a
0,10-0,20	20 ^a	22 ^a	21 ^a	23 ^a	25 ^a
0,20-0,30	19 ^a	22 ^a	22 ^a	23 ^a	23 ^a

¹CM - Carbonato de cálcio, Metal; ²SCM - Sem carbonato de cálcio, Metal ³SCM - Carbonato de cálcio, Sem Metal, ⁴T - Testemunha.

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha e maiúsculas iguais na coluna não diferem significativamente, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

TABELA 8 Teores de Cd recuperados dos solos pelos extratores DTPA, Mehlich-1 e 3051 no ensaio 2.

Prof.	Extratos				
	Braquiária		Sem extrato		
	¹ C M	² S C M	¹ C M	³ S C M	⁴ Testemunha
DTPA					
M	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	40a	49a	23a	28a	0,1a
0,05-0,10	0,8b	3,3b	2,7b	1,1b	0,1a
0,10-0,20	0,1b	0,1c	0,1c	0,1b	0,0a
0,20-0,30	0,0b	0,1c	0,1c	0,1b	0,1a
Mehlich 1					
M	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	122a	128 ^a	99a	115a	0,1a
0,05-0,10	1,1b	6,4b	7,2b	0,6b	0,1a
0,10-0,20	0,1b	0,3c	0,2c	0,2b	0,1a
0,20-0,30	0,1b	0,1c	0,2c	0,2b	0,2a
USEPA 3051					
M	mg kg ⁻¹				
0,00-0,05	285a	278 ^a	275a	258a	5a
0,05-0,10	6b	14b	15b	5b	5a
0,10-0,20	4b	4b	5b	5b	4a
0,20-0,30	3b	4b	4b	5b	5 ^a

¹ C M - Carbonato de cálcio, Metal; ² S C M - Sem Carbonato de cálcio, Metal
³ S C M - Carbonato de cálcio, Sem Metal, ⁴ T - Testemunha.

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha e maiúsculas iguais na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4.3.4 Teores de metais extraídos pelo método 3051

No ensaio 1, os teores de metais extraídos pelo método USEPA 3051 mostraram um incremento, ainda que leve, de Zn e Pb na camada de solo onde o RC foi aplicado (Tabelas 3, 4 e 5). Cádmio, por estar presente no RC em menores quantidades, não mostrou tendência a aumento no solo. Entretanto, no ensaio 2, o Cd apresentou-se em maior teor e isto pode ser explicado pelo mesmo ter sido aplicado em grandes quantidades e na forma de sal solúvel.

No ensaio 1, o teor natural de Zn potencialmente extraído pelo método USEPA 3051 foi $\sim 11 \text{ mg kg}^{-1}$. Isso equivale a 6,5 mg Zn por coluna de solo. Com a incorporação do RC, o teor de Zn aumentou para $\sim 13 \text{ mg kg}^{-1}$, o que equivale a 7,5 mg Zn por coluna, uma quantidade adicional de 1 mg Zn. A quantidade de Zn adicionado pelo RC foi de 2 mg ($0,5 \text{ g RC por coluna} \times 3953 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ RC} \approx 2 \text{ mg Zn por coluna}$). Logo, $\sim 50\%$ do Zn potencialmente biodisponível, existente no RC, deixou de sê-lo após ter sido incorporado ao solo, sem aplicação de extratos hidrossolúveis (se todo o Zn potencialmente biodisponível no RC continuasse a sê-lo após incorporação e reação com o solo, o teor de Zn deveria ser $\sim 15 \text{ mg kg}^{-1}$ e não 13 mg kg^{-1}).

Aplicando-se o mesmo raciocínio aos tratamentos que receberam extratos, constata-se que o conteúdo de Zn potencialmente biodisponível em cada coluna de solo era de 7,1 mg para o extrato de milho sem RC e de 6,6 mg para o extrato de braquiária sem RC. Nota-se, então, que os extratos hidrossolúveis, particularmente o de milho, constituem uma fonte não desprezível de metais neste experimento (o conteúdo original era de 6,5 mg, conforme o parágrafo anterior). Quando se calcula o conteúdo de Zn potencialmente biodisponível nas colunas que receberam extratos e RC, obtêm-se valores muito superiores à simples soma do adicionado via RC e via extratos (17 e 9 mg de Zn nas colunas que receberam, respectivamente, extrato de milho

e braquiária e também RC). Isso caracteriza um efeito sinérgico entre o RC e os extratos hidrossolúveis, os quais aparentemente solubilizam formas de Zn do RC e do solo que originalmente não foram extraídas pelo método USEPA 3051. Provavelmente, com a reação do extrato hidrossolúvel no solo e no contato com o RC, há liberação de compostos que podem quelar o Zn. O efeito diferenciado dos extratos vegetais é atribuído à composição diferenciada dos extratos. Note-se ainda que o milho é uma cultura conhecida por sua exigência em Zn, daí talvez, o fato de seus extratos terem solubilizado Zn bem mais eficientemente que os da braquiária.

Esse efeito sinérgico, evidentemente, não foi observado no ensaio 2, uma vez que nesse ensaio os metais foram aplicados já na forma prontamente solúvel. Esse efeito sinérgico também não foi observado para Pb e Cd. Chumbo, provavelmente, é bem menos solúvel que Zn, adsorvendo-se mais fortemente às partículas do solo. Cádmio, por seu turno, estava presente em tão baixas concentrações no RC que o balanço de massa aplicado a Zn torna-se inviável para o Cd.

4.4 Sugestões para a comercialização do resíduo-calcário

Não existe legislação no Brasil que regule o teor de ETs em fertilizantes e corretivos. Utilizando a norma norte-americana (EPA, 1993) que regula a aplicação de lodos de esgoto em solos agrícolas, em função de seu teor de ETs, constata-se que o RC poderia ser aplicado a solos, mas com restrições (Tabela 9). Um lodo com teor de metais semelhante ao RC poderia ser aplicado ao solo desde que sua dose não excedesse $20 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A quantidade acumulada, ao longo dos anos, desse material aplicado ao solo não deveria ultrapassar 400 Mg ha^{-1} . Tanto a dose anual quanto a quantidade acumulada são limitadas pelo Pb. Os teores de Cd e Zn permitiriam aplicações bem maiores desse material.

Utilizando a norma canadense este RC não poderia sequer ser comercializado, pois os teores de Zn e Pb estariam acima dos teores máximos permitidos (Tabela 9). Utilizando as normas da União Européia este RC poderia ser comercializado com restrições para alguns solos, mais arenosos e com baixo teor de matéria orgânica (Tabela 9).

TABELA 9 Teores máximo de Zn, Pb e Cd em lodos de esgoto e fertilizantes permitido de acordo com as normas nos EUA, União Européia e Canadá (Battelle, 1999) e teor encontrado no resíduo-calcário (RC).

	Máximo permitido			RC
	EUA	União Européia	Canadá	
	mg kg ⁻¹			
Zn	7500	4000	1850	3953
Pb	840	1200	500	752
Cd	85	40	20	17

Em termos práticos, é altamente improvável que o RC venha a ser aplicado na agricultura em doses anuais próximas a 20 Mg ha⁻¹ ano⁻¹. Considerando-se uma aplicação mais realista de ~4 Mg ha⁻¹ de RC a cada cinco anos, seriam necessários 500 anos de aplicações frequentes de RC para que o máximo permitido fosse atingido. Evidentemente, é preciso ter em mente que a norma supracitada refere-se a lodos e o comportamento de ETs oriundos de lodos e deste RC é distinto. No entanto, na falta de melhores normas, as da EPA (1993) devem ser seguidas para se evitar possíveis efeitos deletérios na qualidade do solo e do meio ambiente com o decorrer do tempo com a aplicação deste RC.

5 CONCLUSÕES

Apesar do alto teor de ETs no RC, esses acham-se em formas pouco disponíveis, quer sejam formas residuais insolúveis, quer sejam formas fortemente adsorvidas ao solo devido ao alto pH. Portanto, uma única dose desse RC dificilmente acarretará problemas ambientais. Apesar do MDL ter ficado acima dos padrões, não foi observada a lixiviação na análise de solo. Se não foi observada lixiviação significativa em uma coluna de 0,3 m, é pouco provável que isto ocorra em solos, como os Latossolos, que tipicamente tenham várias dezenas de metros de profundidade. Nem mesmo a lixiviação com grandes quantidades de extratos vegetais hidrossolúveis foi capaz de mobilizar apreciavelmente esses metais em distâncias >0,05 m.

Embora tenham se mostrado inócuos em aumentar a mobilidade de metais pesados oriundos do RC, os extratos hidrossolúveis, particularmente o de milho, são capazes de aumentar o teor potencialmente biodisponível de Zn. Apesar de não ter sido observado experimentalmente, é possível que, com o tempo, o mesmo venha a ocorrer com Pb e Cd.

Após aplicações sucessivas desse RC, torna-se imprescindível saber o que ocorrerá com seus metais, já que os mesmos irão acumular-se no solo em altos teores potencialmente biodisponíveis. Assim, sugere-se que a comercialização e a venda do RC sejam feitas registrando-se as quantidades vendidas e as glebas de terra em que as mesmas serão aplicadas. Isso permitirá um melhor controle e possibilitará a avaliação e monitoramento dos efeitos no ambiente desse resíduo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B. V.; 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./out. 1995.

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

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1990a. 339 p.

ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1990b. p. 29-39.

ALLOWAY, B. J. Soil process and the behaviour of metals. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). *Heavy metals in soils*. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 11-37.

AMACHER, M. C.; KOTUBY-AMACHER, J.; SELIM, H. M.; ESKANDAR, I.K. Retention and release of metals by soils-evaluation of several models. *Geoderma*, Amsterdam, v. 38, n. 1/4, p. 131-154, Sept. 1986.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do. *Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho-amarelo*. 1993. p. 163. 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.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 22, n. 2, p. 345-353, abr./jun. 1998.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION 1015 - APHA. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. Washington, 1989. p. 72.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: ATSDR, 1997. 347 p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: ATSDR, 1993. p. 307.

ANJOS, A. R. M. ; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 2, p. 927-938, abr./jun. 2000.

BAES, C. F.; SHARP, R. D. A proposal for estimation of soil leaching constants for use in assesmet models. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 2, p. 17-28, 1983.

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

BARROW, N. J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 38, p. 183-230, 1985.

BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. **Soil Science**, Baltimore, v. 153, n. 3, p. 195-204, Mar. 1992.

BATTELLE (Battelle Memorial Institute). **Background report on fertilizer use, contaminants and regulations**. Washington,: USEPA, 1999. 131 p. EPA 747-R-98-003.

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

BIDDAPPA, C. C.; CHINO, M.; KUMAZAWA, K. Migration of heavy metals in two japanese soils. **Plant Soil**, The Hague, v. 66, n. 3, p. 229-316, 1982.

BORKERT, C.M.; LANTMANN, A. F. **Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira**. Londrina: Embrapa/IAPAR/SBCS, 1988. 317 p.

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

CAMERON, K.C.; DI, H. J.; MCLAREN, R.G. Is soil an appropriate dumping ground for our wastes? *Australian Journal of Soil Research*, collingwood, v. 35, n. 5, p. 995-1035, 1997.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 34, p. 547-557, 2003.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. *Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos*. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. v. 6, p. 121 (Cadernos de Referência Ambiental).

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

COWAN, C. E.; ZACHARA, J. M. RESCH, C. T. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence or alkaline – earth elements. *Environment Science Technology*, Washington, v. 25, n. 3, p. 437-446, Mar. 1991.

CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 51, n. 1, p. 153-158, Jan./Feb. 1987.

DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1990. p. 177-193.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. Anuário estatístico do setor metalúrgico 2001. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 4 maio 2001.

DOWDY, R. H.; VOLK, U. V. Movement of heavy metals in soils. In: NELSON, D. W.; ELRICK, D. E.; TANGI, k. k.(Ed.). *Chemical mobility and reactivity in soil systems*. Madison: Soil Science Society of America, 1983. p. 229-240. (SSSA Special Publication, 11).

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

ELLIS, B. G.; KNEZEK, B. D.; JACOBS, L. W. The movement of micronutrients in soils. In: NELSON, D. W.; ELRICK, D. E.; TANGI, k. k. (Ed.). **Chemical mobility and reactivity in soil sytems**. Madison: Soil Science Society of America, 1983. p.109-122. (SSSA Special Publication, 11).

EVANS, L. J.; LUMSDON, D. G.; BOLTON, K. A. The influence of pH and chloride on the retention of zinc, lead, cadmium and mercury by soil. In: **TECHNOLOGY TRANSFER CONFERENCE THE MULTI-MEDIA**, 1991, Toronto. **Proceedings...** Toronto, Canadá, 1991. p. 123-130. (Approach: Integrated Environmental Protection Vol I, Environment)

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

FARRAH, H.; PICKERING, W. F. Extraction of heavy metal ions sorbed on clays. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 9, n. 4, p. 491-498, 1978.

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

FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. 734 p.

FILIUS, A.; STRECK, T.; RICHTER, J. Cadmium adsorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 27, n. 1, p. 12-18, Jan./Feb. 1998.

FRANCHINI, J. C.; MEDA, A. R.; CASSIOLATO, M. E.; MYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Potencial de extratos de resíduos vegetais na mobilização do calcário no solo por método biológico. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 2, p. 357-360, abr./jun. 2001.

FRANCHINI, J. C.; MYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Pesquisa Agropecuária brasileira**, Brasília, v. 34, n. 12, p. 2267-2276, dez. 1999.

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

GERRITSE, R. G.; VAN DRIEL, W. The relationship between adsorption of trace-metals, organic-matter, and pH in temperate soils. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 13, n. 2, p. 197-204, 1984.

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

GRAY, C. W.; McLAREN, R. G.; R. G. ROBERTS, A. H. C.; CONDRON, L. M. Sorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, Collington, v. 36, n. 2, p. 199-216, 1998.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Leeds: University of Leeds. Department of Inorganic and Structural Chemistry, 1989. 1542 p.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. **Elementos-traço em solos, sedimentos e águas**. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 5., 2002.

HAMMOND, C.R. The elements. In: LIDE, D.R. **Handbook of chemistry and physics**. 8. ed. Boca Raton: CRC, 2000. cap 4, p. 1-17.

HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 47, n. 1, p. 47-51, Jan./Feb. 1983.

HEINRICHS, H.; SCHULTZ-DOBRICK, B.; WEDEPOHL, K. H. Terrestrial geochemistry of CD, BI, TL, PB, ZN and RB. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 44, n. 10, p. 1519-1532, 1980.

HESTERBERG, D. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 67, n. 2/3, p. 121-133, Feb. 1998.

HODGSON, J. F.; LINDSAY, W. L.; TRIERWEILER, J. F. Micronutrient cation complexing in soil solution. II Complexing of zinc and copper in

displaced solution from calcareous soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 30, n. 6, p. 723-726, Nov.;Dec.1966.

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

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 331.

KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. 1995. 181 p. Thesis (PhD) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

KHAN, D. H.; FRANKLAND, B. Effects of cadmium and lead on radish plants with particular reference to movement of metals through soil profile and plant. **Plant Soil**, The Hague, v. 70, n. 3, p. 335-345, 1983.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p. 261-279.

KING, L. D. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. **Journal of Environment Quality** Madison, v. 17, n. 2, p. 239-246, Apr./June 1988.

LADONIN, D. V.; MARGOLINA, S. E. Interaction between humic acids and heavy metals. **Eurasian Soil Science**, Moscou, v. 30, n. 7, p. 710-715, July 1997.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1991. 452 p.

LINK, D. D.; WATER, P. J.; KINGSTON, H. M. Development and validation of the new EPA microwave assisted leach method 3051A. **Environment Science Technology**, Washington, v. 32, n. 22, p. 3628-3632, Nov. 1998.

LIMA, G. J. E. de O. **Biodisponibilidade de cádmio, zinco e chumbo presentes em calcário comercial para o feijoeiro cultivado em três solos do**

Noroeste de Minas Gerais. 2001. 148 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

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

LINDSAY, W. L. Solid phase-solution equilibria in soils. In: DOWDY, R. H.; RYAN, J. A.; VOLK, V. V.; BAKER, D. E. (Ed.). **Chemistry in the soil environment**. Madison: ASA/SSSA, 1981. cap. 10. p. 183-202.

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

LOPES, A. S. **Manual de Fertilidade do Solo**. São Paulo, 1937. p.155.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N.; SCHULZE, D. G. **Trace elements in Cerrado soils: Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: UFV, 2002. v. 2, p. 103-142.

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

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, set./dez. 1996.

MATTIAZZO-PREZZOTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197 p. Tese de Livre Docência - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

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

MEDICAL MANAGEMENT - MEDITEXT. Cadmium. In: TOMES, C. P. S. T. M.; SYTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

MUGGLER, C.C. **Polygenetic Oxisols on Tertiary surfaces, Minas Gerais, Brazil**. 1998. 186 p. 1998. 186p. Tese (Doutorado) - Wageningen University, Wageningen.

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.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. C.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J. C.; VAITSMAN, D. S. **Geoquímica de alguns solos brasileiros**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. p.1-14. (EMBRAPA-CNPS. Pesquisa em Andamento, 4)

PICKERING, W. IN: **Cadmium in the Environment**. Part 1 Ecological Cycling. New York: John Wiley, 1980. p. 365-397.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, 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.; CURTI, 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.

RAIJ, V. B; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.

RESENDE, M.; CURTI, N.; RESENDE, S. B. de; CÔRREA, G. F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 2. ed. Viçosa: NEPUT, 1997. 367 p.

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

ROSS, S. M. *Toxic metals in soil-plant-systems*. Manchester: John Wiley & Sons, 1994. 469 p.

SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 56, n. 2, p. 415-423, Mar./Apr. 1992.

SHUMAN, L. M. Adsorption of Zn by Fe e Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 41, n. 4, p.703-706, July/Aug. 1977.

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

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas à metais pesados no ambiente: exemplos no recôncavo baiano. *Química Nova*, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 147-153, 1992.

TILLS, A. R.; ALLOWAY, B. J. The use of liquid chromatography in the study of cadmium speciation in soils solutions from polluted soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, v. 34, n. 4, p. 769-781, Dec. 1983.

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

THORNTON, I.; RAMSEY, M.; ATKISON, N. *Metals in the global environment: facts and misconceptions*. Ontario: ICME, 1995.

UNDERWOOD, E. J. *Trace elements in human and animal nutrition*. 4. ed. London: Academic Press, 1977. 545 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. *EPA Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants-Draft*. Washington: USEPA, 1994. 12 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA
Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils,
and oils. IN: SW-846: Test methods for evaluation solid waste, physical and
chemical methods; Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection
Agency, Washington, DC, 1998. 1-20

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA.
EPA Federal Register. PART 503 – Standards for the use or disposal v.58,
n.32, 1993. 9387-9404.

UNITED NATIONS FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION/
WORLD HEALTH ORGANIZATION – FAO/WHO. Documento de trabajo
sobre el plomo. 26ª Reunion del Comité Codex sobre Aditivos Contaminantes
de los Alimentos, Roma, 1994. s. p.

WELCH, J. E.; LUNG, L. J. Zinc movement in sewage-sludge treated soils as
influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level.
Soil Science, Baltimore, v. 147, n. 3, p. 208-214, Mar. 1989.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Cadmium. Geneva, 1992.
(Environmental Health Criteria, 134).

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. IPCS. Environmental health
criteria 85-lead. Geneva, 1989. 106 p. Publish under the joint sponsorship of the
United Nations Environment Program, the International Labour
Organization, and the World Health Organization.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. IPCS. Environmental health
criteria 85-inorganic. Geneva, 1995. 300 p. Publish under the joint sponsorship
of the United Nations Environment Program, the International Labour
Organization, and the World Health Organization.

WILLIAMS, D. E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A. H.; COREY, J. E. Metal
movement in sludge treated soil after six years of sludge addition: 2. Nickel,
Cobalt, Iron, Manganese, Chromium, and Mercury. Soil Science, Baltimore, v.
140, n. 3, p. 208-214, Sept. 1985

WILSON, B. Cadmium-market trends and influences. In: INTERNATIONAL
CADMIUM CONFERENCE, 6., 1988, London. Proceedings.... London:
Cadmium Association, 1988. p. 9-16.

WITTBRODT, P. R.; PALMER, C. D. Reduction of Cr (IV) by soil humic acids. *European Journal of Soil Science*, v. 47, p. 151-162, 1996.

ZHANG, M., ALVA, A. K.; LI, Y.C.; CALVERT, D.V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, e Pb in selected sandy citrus soils. *Soil Science*, Baltimore, v. 162, n. 3, p. 181-188, Mar. 1997.

ANEXOS

ANEXOS A	Página
TABELA 1A Teores de Cd, Pb e Zn recuperados dos solos pelo método 3051 USEPA no ensaio 1.....	70
TABELA 2A Teores de Pb e Zn recuperados dos solos pelo método DTPA no ensaio 1.....	73
TABELA 3A TABELA 3A Teores de Zn recuperados dos solos pelo método MEHLICH no ensaio 1.....	76
TABELA 4A Teores de Cd, Pb e Zn recuperados dos solos pelo método 3051 USEPA no ensaio 2.....	79
TABELA 5A Teores de Cd, Pb e Zn recuperados dos solos pelo método DTPA no ensaio 2.....	81
TABELA 6A Teores de Cd, Pb e Zn recuperados dos solos pelo método MEHLICH no ensaio 2.....	83

TABELA 1A Teores de Cd, Pb e Zn recuperados dos solos pelo método USEPA 3051 no ensaio 1.

TRAT ¹	PROF ² m	-----mg kg ⁻¹ -----		
		Cd 3051	Pb 3051	Zn 3051
I MI ³	0,00-0,05	3,54	18,19	56,67
I MI ³	0,00-0,05	4,15	17,12	38,54
I MI ³	0,00-0,05	4,58	17,65	15,26
I MI ³	0,05-0,10	3,56	16,86	12,85
I MI ³	0,05-0,10	4,19	16,83	15,89
I MI ³	0,05-0,10	4,84	20,21	20,90
I MI ³	0,10-0,20	3,99	17,65	20,48
I MI ³	0,10-0,20	3,75	17,52	16,87
I MI ³	0,10-0,20	4,39	18,20	23,72
I MI ³	0,20-0,30	4,49	16,97	58,40
I MI ³	0,20-0,30	4,26	17,57	35,68
I MI ³	0,20-0,30	4,82	17,52	12,96
I BR ⁴	0,00-0,05	4,53	18,37	20,09
I BR ⁴	0,00-0,05	4,32	15,68	21,20
I BR ⁴	0,00-0,05	4,41	16,93	20,95
I BR ⁴	0,05-0,10	4,32	20,05	15,46
I BR ⁴	0,05-0,10	4,96	15,53	13,20
I BR ⁴	0,05-0,10	4,73	19,84	20,10
I BR ⁴	0,10-0,20	4,37	15,55	11,50
I BR ⁴	0,10-0,20	4,69	17,73	16,40
I BR ⁴	0,10-0,20	4,79	19,19	11,61
I BR ⁴	0,20-0,30	4,15	12,78	12,02
I BR ⁴	0,20-0,30	4,99	17,01	12,11
I BR ⁴	0,20-0,30	4,12	18,72	15,16
I SE ⁵	0,00-0,05	4,69	17,74	12,32
I SE ⁵	0,00-0,05	2,82	11,22	8,38
I SE ⁵	0,00-0,05	5,68	14,85	15,10
I SE ⁵	0,05-0,10	5,18	15,32	12,58
I SE ⁵	0,05-0,10	4,76	16,28	11,57
I SE ⁵	0,05-0,10	5,79	15,80	13,65
I SE ⁵	0,10-0,20	5,80	20,64	14,72
I SE ⁵	0,10-0,20	5,35	17,40	12,15
I SE ⁵	0,10-0,20	5,07	14,01	12,02
I SE ⁵	0,20-0,30	5,34	17,20	11,74
I SE ⁵	0,20-0,30	5,05	19,51	12,87
I SE ⁵	0,20-0,30	5,61	24,96	12,13

Continua...

TRAT ¹	PROF ² m	Cd 3051	Pb 3051	Zn 3051
		-----mg kg ⁻¹ -----		
S MI ⁶	0,00-0,05	5,10	20,46	28,39
S MI ⁶	0,00-0,05	5,39	26,56	37,62
S MI ⁶	0,00-0,05	5,06	23,48	31,42
S MI ⁶	0,05-0,10	5,13	16,37	9,59
S MI ⁶	0,05-0,10	5,43	16,95	10,87
S MI ⁶	0,05-0,10	5,12	18,10	9,75
S MI ⁶	0,10-0,20	6,14	16,10	11,27
S MI ⁶	0,10-0,20	4,91	11,92	10,11
S MI ⁶	0,10-0,20	5,65	12,81	11,90
S MI ⁶	0,20-0,30	6,00	13,38	9,82
S MI ⁶	0,20-0,30	6,09	20,03	11,28
S MI ⁶	0,20-0,30	5,96	17,89	9,55
S BR ⁷	0,00-0,05	6,22	28,09	29,76
S BR ⁷	0,00-0,05	6,32	31,24	29,45
S BR ⁷	0,00-0,05	5,49	23,91	35,58
S BR ⁷	0,05-0,10	5,52	18,95	10,10
S BR ⁷	0,05-0,10	5,24	19,76	13,84
S BR ⁷	0,05-0,10	5,26	18,90	11,70
S BR ⁷	0,10-0,20	5,39	14,26	10,07
S BR ⁷	0,10-0,20	5,61	20,95	12,77
S BR ⁷	0,10-0,20	5,43	19,08	11,18
S BR ⁷	0,20-0,30	5,34	18,53	12,20
S BR ⁷	0,20-0,30	5,42	20,68	10,51
S BR ⁷	0,20-0,30	5,73	20,20	10,00
S SE ⁸	0,00-0,05	5,78	20,60	21,90
S SE ⁸	0,00-0,05	6,09	24,24	25,39
S SE ⁸	0,00-0,05	6,88	23,81	30,14
S SE ⁸	0,05-0,10	6,09	16,70	10,34
S SE ⁸	0,05-0,10	6,20	17,16	9,62
S SE ⁸	0,05-0,10	5,71	19,70	11,27
S SE ⁸	0,10-0,20	5,26	15,83	10,05
S SE ⁸	0,10-0,20	5,43	17,20	11,81
S SE ⁸	0,10-0,20	6,09	17,76	10,28
S SE ⁸	0,20-0,30	5,91	21,94	10,54
S SE ⁸	0,20-0,30	5,85	19,49	10,00
S SE ⁸	0,20-0,30	5,60	17,16	11,67

Continua...

TRAT ¹	PROF ² m	Cd 3051	Pb 3051	Zn 3051
		-----mg kg ⁻¹ -----		
SC MI ⁹	0,00-0,05	5,45	20,08	13,27
SC MI ⁹	0,00-0,05	6,10	19,55	12,82
SC MI ⁹	0,00-0,05	6,09	18,54	13,03
SC MI ⁹	0,05-0,10	6,17	16,64	9,31
SC MI ⁹	0,05-0,10	6,62	20,65	10,70
SC MI ⁹	0,05-0,10	5,41	15,20	9,17
SC MI ⁹	0,10-0,20	5,12	16,78	12,42
SC MI ⁹	0,10-0,20	6,18	17,67	11,52
SC MI ⁹	0,10-0,20	6,58	19,18	11,67
SC MI ⁹	0,20-0,30	5,69	18,38	14,41
SC MI ⁹	0,20-0,30	6,00	18,83	11,26
SC MI ⁹	0,20-0,30	5,82	19,00	11,12
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	5,51	17,84	14,25
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	5,89	19,05	14,59
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	5,74	18,60	12,51
SC BR ¹⁰	0,05-0,10	5,47	22,04	11,01
SC BR ¹⁰	0,05-0,10	6,49	17,52	10,10
SC BR ¹⁰	0,05-0,10	6,08	18,91	9,22
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	4,85	12,12	7,74
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	6,00	16,85	11,76
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	5,86	18,57	9,99
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	5,95	15,49	11,04
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	5,09	16,94	9,12
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	5,75	17,04	11,32
SC SE ¹¹	0,00-0,05	6,30	16,86	9,79
SC SE ¹¹	0,00-0,05	5,20	19,78	11,94
SC SE ¹¹	0,00-0,05	7,00	21,19	13,43
SC SE ¹¹	0,05-0,10	5,80	15,42	9,72
SC SE ¹¹	0,05-0,10	4,60	17,92	11,76
SC SE ¹¹	0,05-0,10	5,40	21,09	11,92
SC SE ¹¹	0,10-0,20	7,20	17,45	9,91
SC SE ¹¹	0,10-0,20	5,00	15,90	10,43
SC SE ¹¹	0,10-0,20	6,70	19,63	9,62
SC SE ¹¹	0,20-0,30	5,20	16,67	10,92
SC SE ¹¹	0,20-0,30	6,50	20,63	11,19
SC SE ¹¹	0,20-0,30	6,90	22,17	11,28

¹ TRAT - Tratamento; ² PROF - Profundidade; ³ I MI - Incorporado, extrato de milho; ⁴ I BR - Incorporado, extrato de braquiária; ⁵ I MI - Incorporado, sem extrato; ⁶ S MI - Superficial, extrato de milho; ⁷ S BR - Superficial, extrato de braquiária; ⁸ S SE - Superficial, sem extrato; ⁹ SC MI - Sem calcário, extrato de milho; ¹⁰ SC BR - Sem calcário, extrato de braquiária; ¹¹ SC SE - Sem calcário, sem extrato.

TABELA 2A Teores de Pb e Zn recuperados dos solos pelo método DTPA no ensaio 1.

TRAT ¹	PROF ² m	Pb DTPA -----mg kg ⁻¹ -----	Zn DTPA
I MI ³	0,00-0,05	2,17	1,79
I MI ³	0,00-0,05	1,56	2,10
I MI ³	0,00-0,05	2,04	1,56
I MI ³	0,05-0,10	1,46	0,45
I MI ³	0,05-0,10	2,06	0,45
I MI ³	0,05-0,10	1,37	0,45
I MI ³	0,10-0,20	1,47	0,33
I MI ³	0,10-0,20	1,66	0,37
I MI ³	0,10-0,20	1,27	0,35
I MI ³	0,20-0,30	0,97	0,37
I MI ³	0,20-0,30	1,33	0,33
I MI ³	0,20-0,30	1,28	0,29
I BR ⁴	0,00-0,05	1,94	3,26
I BR ⁴	0,00-0,05	1,70	3,79
I BR ⁴	0,00-0,05	1,70	3,10
I BR ⁴	0,05-0,10	1,22	0,41
I BR ⁴	0,05-0,10	1,18	0,49
I BR ⁴	0,05-0,10	1,25	0,45
I BR ⁴	0,10-0,20	1,24	0,34
I BR ⁴	0,10-0,20	1,26	0,38
I BR ⁴	0,10-0,20	1,12	0,35
I BR ⁴	0,20-0,30	1,19	0,32
I BR ⁴	0,20-0,30	1,19	0,31
I BR ⁴	0,20-0,30	0,95	0,30
I SE ⁵	0,00-0,05	1,32	0,39
I SE ⁵	0,00-0,05	1,03	0,43
I SE ⁵	0,00-0,05	1,02	0,47
I SE ⁵	0,05-0,10	0,96	0,27
I SE ⁵	0,05-0,10	1,07	0,27
I SE ⁵	0,05-0,10	1,18	0,28
I SE ⁵	0,10-0,20	1,05	0,24
I SE ⁵	0,10-0,20	1,08	0,27
I SE ⁵	0,10-0,20	0,99	0,26
I SE ⁵	0,20-0,30	1,00	0,25
I SE ⁵	0,20-0,30	1,11	0,31
I SE ⁵	0,20-0,30	1,19	0,27

Continua...

TRAT ¹	PROF ² m	Pb DTPA -----mg kg ⁻¹ -----	Zn DTPA
S MI ⁶	0,00-0,05	3,10	3,45
S MI ⁶	0,00-0,05	2,96	3,65
S MI ⁶	0,00-0,05	2,50	3,17
S MI ⁶	0,05-0,10	1,14	0,55
S MI ⁶	0,05-0,10	1,22	0,16
S MI ⁶	0,05-0,10	1,25	0,10
S MI ⁶	0,10-0,20	1,17	0,13
S MI ⁶	0,10-0,20	1,27	0,08
S MI ⁶	0,10-0,20	1,33	0,09
S MI ⁶	0,20-0,30	1,08	0,04
S MI ⁶	0,20-0,30	1,30	0,05
S MI ⁶	0,20-0,30	1,33	0,05
S BR ⁷	0,00-0,05	1,27	6,00
S BR ⁷	0,00-0,05	1,29	4,94
S BR ⁷	0,00-0,05	1,28	5,48
S BR ⁷	0,05-0,10	1,30	0,10
S BR ⁷	0,05-0,10	1,19	0,09
S BR ⁷	0,05-0,10	1,41	0,12
S BR ⁷	0,10-0,20	1,24	0,08
S BR ⁷	0,10-0,20	1,25	0,04
S BR ⁷	0,10-0,20	1,32	0,03
S BR ⁷	0,20-0,30	1,35	0,07
S BR ⁷	0,20-0,30	1,21	0,05
S BR ⁷	0,20-0,30	1,21	0,03
S SE ⁸	0,00-0,05	1,95	2,96
S SE ⁸	0,00-0,05	1,90	2,23
S SE ⁸	0,00-0,05	2,30	3,21
S SE ⁸	0,05-0,10	1,14	0,05
S SE ⁸	0,05-0,10	1,20	0,04
S SE ⁸	0,05-0,10	1,17	0,03
S SE ⁸	0,10-0,20	1,06	0,02
S SE ⁸	0,10-0,20	1,08	0,02
S SE ⁸	0,10-0,20	1,16	0,03
S SE ⁸	0,20-0,30	1,24	0,10
S SE ⁸	0,20-0,30	1,24	0,17
S SE ⁸	0,20-0,30	1,33	0,19
Continua...			

TRAT ¹	PROF ² m	Pb DTPA -----mg kg ⁻¹ -----	Zn DTPA
SC MI ⁹	0,00-0,05	1,48	1,56
SC MI ⁹	0,00-0,05	1,59	1,45
SC MI ⁹	0,00-0,05	1,70	1,37
SC MI ⁹	0,05-0,10	1,34	0,22
SC MI ⁹	0,05-0,10	1,28	0,12
SC MI ⁹	0,05-0,10	1,39	0,08
SC MI ⁹	0,10-0,20	1,18	0,08
SC MI ⁹	0,10-0,20	1,19	0,06
SC MI ⁹	0,10-0,20	1,23	0,07
SC MI ⁹	0,20-0,30	1,31	0,10
SC MI ⁹	0,20-0,30	1,21	0,06
SC MI ⁹	0,20-0,30	1,19	0,04
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	1,52	3,12
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	1,40	2,58
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	1,66	3,24
SC BR ¹⁰	0,05-0,10	1,42	0,19
SC BR ¹⁰	0,05-0,10	1,42	0,17
SC BR ¹⁰	0,05-0,10	1,25	0,18
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	1,41	0,11
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	1,30	0,15
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	1,46	0,13
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	1,21	0,06
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	1,30	0,13
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	1,29	0,09
SC SE ¹¹	0,00-0,05	1,25	0,30
SC SE ¹¹	0,00-0,05	1,22	0,37
SC SE ¹¹	0,00-0,05	1,30	0,24
SC SE ¹¹	0,05-0,10	1,19	0,05
SC SE ¹¹	0,05-0,10	1,15	0,07
SC SE ¹¹	0,05-0,10	1,23	0,06
SC SE ¹¹	0,10-0,20	1,29	0,14
SC SE ¹¹	0,10-0,20	1,15	0,19
SC SE ¹¹	0,10-0,20	1,26	0,17
SC SE ¹¹	0,20-0,30	1,23	0,10
SC SE ¹¹	0,20-0,30	1,14	0,14
SC SE ¹¹	0,20-0,30	1,01	0,12

¹ TRAT - Tratamento; ² PROF - Profundidade; ³ I MI - Incorporado, extrato de milho; ⁴ I BR - Incorporado, extrato de braquiária; ⁵ I MI - Incorporado, sem extrato; ⁶ S MI - Superficial, extrato de milho; ⁷ S BR - Superficial, extrato de braquiária; ⁸ S SE - Superficial, sem extrato; ⁹ SC MI - Sem calcário, extrato de milho; ¹⁰ SC BR - Sem calcário, extrato de braquiária; ¹¹ SC SE - Sem calcário, sem extrato.

TABELA 3A Teores de Zn recuperados dos solos pelo método MEHLICH no ensaio 1.

TRAT ¹	PROF ² m	Zn MEHLICH mg kg ⁻¹
I MI ³	0,00-0,05	3,80
I MI ³	0,00-0,05	4,40
I MI ³	0,00-0,05	3,60
I MI ³	0,05-0,10	1,10
I MI ³	0,05-0,10	1,10
I MI ³	0,05-0,10	0,90
I MI ³	0,10-0,20	0,90
I MI ³	0,10-0,20	0,90
I MI ³	0,10-0,20	0,80
I MI ³	0,20-0,30	1,00
I MI ³	0,20-0,30	0,90
I MI ³	0,20-0,30	0,80
I BR ⁴	0,00-0,05	6,40
I BR ⁴	0,00-0,05	6,50
I BR ⁴	0,00-0,05	5,00
I BR ⁴	0,05-0,10	0,80
I BR ⁴	0,05-0,10	0,70
I BR ⁴	0,05-0,10	0,50
I BR ⁴	0,10-0,20	0,50
I BR ⁴	0,10-0,20	0,60
I BR ⁴	0,10-0,20	0,40
I BR ⁴	0,20-0,30	0,50
I BR ⁴	0,20-0,30	0,70
I BR ⁴	0,20-0,30	0,40
I SE ⁵	0,00-0,05	1,80
I SE ⁵	0,00-0,05	1,80
I SE ⁵	0,00-0,05	1,80
I SE ⁵	0,05-0,10	1,30
I SE ⁵	0,05-0,10	1,30
I SE ⁵	0,05-0,10	1,40
I SE ⁵	0,10-0,20	1,90
I SE ⁵	0,10-0,20	1,30
I SE ⁵	0,10-0,20	1,40
I SE ⁵	0,20-0,30	1,40
I SE ⁵	0,20-0,30	1,30
I SE ⁵	0,20-0,30	1,20

Continua...

TRAT ¹	PROF ² m	Zn MEHLICH mg kg ⁻¹
S MI ⁶	0,00-0,05	7,80
S MI ⁶	0,00-0,05	7,50
S MI ⁶	0,00-0,05	6,90
S MI ⁶	0,05-0,10	0,50
S MI ⁶	0,05-0,10	0,30
S MI ⁶	0,05-0,10	0,30
S MI ⁶	0,10-0,20	0,30
S MI ⁶	0,10-0,20	0,20
S MI ⁶	0,10-0,20	0,20
S MI ⁶	0,20-0,30	0,30
S MI ⁶	0,20-0,30	0,30
S MI ⁶	0,20-0,30	0,20
S BR ⁷	0,00-0,05	11,70
S BR ⁷	0,00-0,05	10,10
S BR ⁷	0,00-0,05	12,00
S BR ⁷	0,05-0,10	0,50
S BR ⁷	0,05-0,10	0,30
S BR ⁷	0,05-0,10	0,30
S BR ⁷	0,10-0,20	0,10
S BR ⁷	0,10-0,20	0,10
S BR ⁷	0,10-0,20	0,10
S BR ⁷	0,20-0,30	0,10
S BR ⁷	0,20-0,30	0,30
S BR ⁷	0,20-0,30	0,20
S SE ⁸	0,00-0,05	7,70
S SE ⁸	0,00-0,05	5,10
S SE ⁸	0,00-0,05	9,00
S SE ⁸	0,05-0,10	0,10
S SE ⁸	0,05-0,10	0,30
S SE ⁸	0,05-0,10	0,40
S SE ⁸	0,10-0,20	0,10
S SE ⁸	0,10-0,20	0,30
S SE ⁸	0,10-0,20	0,30
S SE ⁸	0,20-0,30	0,10
S SE ⁸	0,20-0,30	0,30
S SE ⁸	0,20-0,30	0,30
Continua...		

¹ TRAT - Tratamento; ² PROF - Profundidade; ³ MI - Incorporado, extrato de milho; ⁴ BR - Incorporado, extrato de braquiária; ⁵ MI - Incorporado, sem extrato; ⁶ S MI - Superficial, extrato de milho; ⁷ S BR - Superficial, extrato de braquiária; ⁸ S MI - Superficial, sem extrato; ⁹ SC MI - Sem calcário, extrato de milho; ¹⁰ SC BR - Sem calcário, extrato de braquiária; ¹¹ SC SE - Sem calcário, sem extrato.

TRAT ¹	PROF ²	Zn MEHLICH
	m	mg kg ⁻¹
SC MI ⁹	0,00-0,05	3,60
SC MI ⁹	0,00-0,05	3,10
SC MI ⁹	0,00-0,05	3,30
SC MI ⁹	0,05-0,10	0,30
SC MI ⁹	0,05-0,10	0,40
SC MI ⁹	0,05-0,10	0,30
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,30
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,30
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,40
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,30
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,30
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,30
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,30
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,20
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,20
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,20
SC MI ⁹	0,10-0,20	0,40
SC MI ⁹	0,05-0,10	0,20
SC MI ⁹	0,05-0,10	0,30
SC MI ⁹	0,05-0,10	0,30
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	5,80
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	4,40
SC BR ¹⁰	0,00-0,05	6,00
SC BR ¹⁰	0,05-0,10	0,30
SC BR ¹⁰	0,05-0,10	0,30
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	0,20
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	0,20
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	0,20
SC BR ¹⁰	0,10-0,20	0,30
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	0,20
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	0,20
SC BR ¹⁰	0,20-0,30	0,10
SC SE ¹¹	0,00-0,05	0,80
SC SE ¹¹	0,00-0,05	0,50
SC SE ¹¹	0,00-0,05	0,60
SC SE ¹¹	0,05-0,10	0,10
SC SE ¹¹	0,05-0,10	0,50
SC SE ¹¹	0,05-0,10	0,10
SC SE ¹¹	0,10-0,20	0,10
SC SE ¹¹	0,10-0,20	0,40
SC SE ¹¹	0,10-0,20	0,10
SC SE ¹¹	0,20-0,30	0,10
SC SE ¹¹	0,20-0,30	0,40
SC SE ¹¹	0,20-0,30	0,10

TABELA 4A Teores de Cd, Pb e Zn recuperados dos solos pelo método 3051 USEPA no ensaio 2.

TRAT ¹	PROF ² m	Cd 3051	Pb 3051	Zn 3051
		-----mg kg ⁻¹ -----		
C M BR ³	0,00-0,05	266,88	23,37	25,31
C M BR ³	0,00-0,05	287,26	22,82	25,98
C M BR ³	0,00-0,05	299,71	22,69	25,24
C M BR ³	0,05-0,10	6,00	19,18	7,23
C M BR ³	0,05-0,10	5,78	21,42	8,20
C M BR ³	0,05-0,10	6,89	21,78	10,70
C M BR ³	0,10-0,20	3,44	19,52	7,72
C M BR ³	0,10-0,20	3,47	20,68	6,97
C M BR ³	0,10-0,20	3,85	19,68	6,52
C M BR ³	0,20-0,30	3,40	20,68	7,25
C M BR ³	0,20-0,30	3,09	17,35	6,95
C M BR ³	0,20-0,30	3,56	18,55	7,32
SC M BR ⁴	0,00-0,05	284,79	24,31	26,29
SC M BR ⁴	0,00-0,05	279,41	24,31	22,67
SC M BR ⁴	0,00-0,05	269,17	23,36	26,49
SC M BR ⁴	0,05-0,10	13,33	22,68	7,45
SC M BR ⁴	0,05-0,10	13,75	22,52	7,74
SC M BR ⁴	0,05-0,10	15,79	22,43	8,57
SC M BR ⁴	0,10-0,20	4,50	21,13	7,42
SC M BR ⁴	0,10-0,20	3,56	21,18	7,49
SC M BR ⁴	0,10-0,20	4,81	22,09	7,40
SC M BR ⁴	0,20-0,30	3,68	20,12	6,63
SC M BR ⁴	0,20-0,30	4,48	25,81	8,97
SC M BR ⁴	0,20-0,30	3,52	20,23	6,01
C M SE ⁵	0,00-0,05	295,09	25,85	19,31
C M SE ⁵	0,00-0,05	279,58	25,06	18,61
C M SE ⁵	0,00-0,05	249,87	19,57	16,94
C M SE ⁵	0,05-0,10	13,62	22,47	7,49
C M SE ⁵	0,05-0,10	14,20	22,03	7,28
C M SE ⁵	0,05-0,10	17,32	22,24	7,51
C M SE ⁵	0,10-0,20	4,12	21,69	6,45
C M SE ⁵	0,10-0,20	5,26	22,79	7,13
C M SE ⁵	0,10-0,20	4,03	19,86	6,12
C M SE ⁵	0,20-0,30	3,51	22,73	6,81
C M SE ⁵	0,20-0,30	4,04	20,90	6,88
C M SE ⁵	0,20-0,30	4,06	23,49	7,83

Continua...

TRAT ¹	PROF ² m	Cd 3051	Pb 3051	Zn 3051
		-----mg kg ⁻¹ -----		
SC M SE ⁶	0,00-0,05	252,53	26,22	19,29
SC M SE ⁶	0,00-0,05	263,12	23,58	18,22
SC M SE ⁶	0,00-0,05	259,17	25,21	18,83
SC M SE ⁶	0,05-0,10	5,15	22,53	6,95
SC M SE ⁶	0,05-0,10	5,51	23,03	7,56
SC M SE ⁶	0,05-0,10	5,07	22,92	7,11
SC M SE ⁶	0,10-0,20	3,87	20,74	6,82
SC M SE ⁶	0,10-0,20	4,94	24,65	8,26
SC M SE ⁶	0,10-0,20	5,03	22,88	7,27
SC M SE ⁶	0,20-0,30	4,58	23,91	7,54
SC M SE ⁶	0,20-0,30	4,48	20,89	7,95
SC M SE ⁶	0,20-0,30	5,26	24,92	7,19
TESTEM ⁷	0,00-0,05	4,79	25,03	6,90
TESTEM ⁷	0,00-0,05	4,19	22,08	7,34
TESTEM ⁷	0,00-0,05	4,67	23,31	7,72
TESTEM ⁷	0,05-0,10	4,63	23,24	7,32
TESTEM ⁷	0,05-0,10	4,50	26,23	7,24
TESTEM ⁷	0,05-0,10	4,52	24,08	7,05
TESTEM ⁷	0,10-0,20	4,86	27,45	7,26
TESTEM ⁷	0,10-0,20	4,43	24,39	7,41
TESTEM ⁷	0,10-0,20	4,03	23,52	7,63
TESTEM ⁷	0,20-0,30	4,45	20,92	7,15
TESTEM ⁷	0,20-0,30	4,80	24,12	7,06
TESTEM ⁷	0,20-0,30	4,95	23,10	7,68

¹ TRAT - Tratamento; ² PROF - Profundidade; ³ C M BR - Carbonato de cálcio, metal, extrato de braquiária; ⁴ SC M BR - Sem carbonato de cálcio, metal, extrato de braquiária; ⁵ C M SE- Carbonato de cálcio, metal, sem extrato (água destilada); ⁶ SC M SE- Sem carbonato de cálcio, metal, sem extrato (água destilada); ⁷ TESTEM - Testemunha.

TABELA 5A Teores de Cd, Pb e Zn recuperados dos solos pelo método DTPA no ensaio 2.

TRAT ¹	PROF ² m	Cd DTPA	Pb DTPA	Zn DTPA
		-----mg kg ⁻¹ -----		
C M BR ³	0,00-0,05	40,01	2,85	16,39
C M BR ³	0,00-0,05	39,44	3,30	14,07
C M BR ³	0,00-0,05	38,90	2,99	14,24
C M BR ³	0,05-0,10	0,83	1,09	0,19
C M BR ³	0,05-0,10	0,82	1,14	0,19
C M BR ³	0,05-0,10	0,83	1,04	0,19
C M BR ³	0,10-0,20	0,05	1,12	0,28
C M BR ³	0,10-0,20	0,06	1,09	0,27
C M BR ³	0,10-0,20	0,04	0,95	0,27
C M BR ³	0,20-0,30	0,03	0,88	0,06
C M BR ³	0,20-0,30	0,03	0,85	0,18
C M BR ³	0,20-0,30	0,03	0,81	0,12
SC M BR ⁴	0,00-0,05	47,15	3,51	13,98
SC M BR ⁴	0,00-0,05	49,16	3,56	12,92
SC M BR ⁴	0,00-0,05	51,45	3,63	15,07
SC M BR ⁴	0,05-0,10	3,36	1,23	0,11
SC M BR ⁴	0,05-0,10	3,35	1,49	0,12
SC M BR ⁴	0,05-0,10	3,32	1,71	0,10
SC M BR ⁴	0,10-0,20	0,09	1,05	0,00
SC M BR ⁴	0,10-0,20	0,09	1,12	0,00
SC M BR ⁴	0,10-0,20	0,10	1,08	0,00
SC M BR ⁴	0,20-0,30	0,06	1,18	0,00
SC M BR ⁴	0,20-0,30	0,05	1,22	0,00
SC M BR ⁴	0,20-0,30	0,04	1,28	0,00
C M SE ⁵	0,00-0,05	23,00	2,50	7,84
C M SE ⁵	0,00-0,05	23,32	2,36	7,47
C M SE ⁵	0,00-0,05	22,63	2,23	7,07
C M SE ⁵	0,05-0,10	2,22	1,14	0,00
C M SE ⁵	0,05-0,10	2,71	1,20	0,00
C M SE ⁵	0,05-0,10	3,20	1,24	0,00
C M SE ⁵	0,10-0,20	0,10	1,02	0,00
C M SE ⁵	0,10-0,20	0,11	1,17	0,00
C M SE ⁵	0,10-0,20	0,11	1,00	0,00
C M SE ⁵	0,20-0,30	0,06	1,20	0,00
C M SE ⁵	0,20-0,30	0,05	1,04	0,00
C M SE ⁵	0,20-0,30	0,06	1,19	0,00

Continua...

TRAT ¹	PROF ² m	Cd DTPA	Pb DTPA	Zn DTPA
		-----mg kg ⁻¹ -----		
SC M SE ⁶	0,00-0,05	26,21	2,49	9,24
SC M SE ⁶	0,00-0,05	27,64	2,56	9,31
SC M SE ⁶	0,00-0,05	28,78	2,74	9,19
SC M SE ⁶	0,05-0,10	1,11	1,22	0,09
SC M SE ⁶	0,05-0,10	1,22	1,22	0,08
SC M SE ⁶	0,05-0,10	0,99	1,20	0,10
SC M SE ⁶	0,10-0,20	0,05	0,96	0,00
SC M SE ⁶	0,10-0,20	0,08	1,23	0,00
SC M SE ⁶	0,10-0,20	0,07	1,34	0,00
SC M SE ⁶	0,20-0,30	0,07	1,25	0,00
SC M SE ⁶	0,20-0,30	0,06	1,26	0,00
SC M SE ⁶	0,20-0,30	0,06	1,45	0,00
TESTEM ⁷	0,00-0,05	0,04	1,18	0,15
TESTEM ⁷	0,00-0,05	0,05	1,11	0,12
TESTEM ⁷	0,00-0,05	0,04	1,10	0,09
TESTEM ⁷	0,05-0,10	0,05	1,08	0,00
TESTEM ⁷	0,05-0,10	0,04	1,27	0,00
TESTEM ⁷	0,05-0,10	0,05	1,20	0,00
TESTEM ⁷	0,10-0,20	0,03	1,14	0,00
TESTEM ⁷	0,10-0,20	0,04	1,00	0,00
TESTEM ⁷	0,10-0,20	0,05	1,00	0,00
TESTEM ⁷	0,20-0,30	0,05	1,23	0,00
TESTEM ⁷	0,20-0,30	0,04	1,23	0,00
TESTEM ⁷	0,20-0,30	0,05	1,18	0,00

¹ TRAT - Tratamento; ² PROF - Profundidade; ³ C M BR - Carbonato de cálcio, metal, extrato de braquiária; ⁴ SC M BR - Sem carbonato de cálcio, metal, extrato de braquiária; ⁵ C M SE- Carbonato de cálcio, metal, sem extrato (água destilada); ⁶ SC M SE- Sem carbonato de cálcio, metal, sem extrato (água destilada); ⁷ TESTEM - Testemunha.

TABELA 5A Teores de Cd, Pb e Zn recuperados dos solos pelo método Mehlich no ensaio 2.

TRAT ¹	PROF ² m	Cd MEHLICH	Pb MEHLICH	Zn MEHLICH
		-----mg kg ⁻¹ -----		
C M BR ³	0,00-0,05	121,80	16,80	31,70
C M BR ³	0,00-0,05	123,80	16,25	31,80
C M BR ³	0,00-0,05	119,80	15,70	32,20
C M BR ³	0,05-0,10	1,05	5,75	0,90
C M BR ³	0,05-0,10	0,80	4,70	0,50
C M BR ³	0,05-0,10	1,30	6,80	0,50
C M BR ³	0,10-0,20	0,10	6,80	0,20
C M BR ³	0,10-0,20	0,10	6,60	0,20
C M BR ³	0,10-0,20	0,10	6,70	0,20
C M BR ³	0,20-0,30	0,10	3,70	0,60
C M BR ³	0,20-0,30	0,10	4,00	0,55
C M BR ³	0,20-0,30	0,10	4,70	0,50
SC M BR ⁴	0,00-0,05	127,80	14,10	26,10
SC M BR ⁴	0,00-0,05	127,65	13,50	26,60
SC M BR ⁴	0,00-0,05	127,50	14,70	25,60
SC M BR ⁴	0,05-0,10	6,00	8,80	0,40
SC M BR ⁴	0,05-0,10	6,35	9,50	0,30
SC M BR ⁴	0,05-0,10	6,70	8,10	0,20
SC M BR ⁴	0,10-0,20	0,30	7,20	0,50
SC M BR ⁴	0,10-0,20	0,20	8,60	0,20
SC M BR ⁴	0,10-0,20	0,25	7,10	0,50
SC M BR ⁴	0,20-0,30	0,10	6,50	0,40
SC M BR ⁴	0,20-0,30	0,10	6,45	0,40
SC M BR ⁴	0,20-0,30	0,10	6,40	0,40
C M SE ⁵	0,00-0,05	98,75	14,20	17,00
C M SE ⁵	0,00-0,05	104,50	12,10	18,20
C M SE ⁵	0,00-0,05	93,00	14,50	19,40
C M SE ⁵	0,05-0,10	5,90	7,90	1,00
C M SE ⁵	0,05-0,10	7,15	6,00	1,00
C M SE ⁵	0,05-0,10	8,40	6,50	1,00
C M SE ⁵	0,10-0,20	0,30	5,40	0,40
C M SE ⁵	0,10-0,20	0,10	7,00	0,30
C M SE ⁵	0,10-0,20	0,20	5,30	0,20
C M SE ⁵	0,20-0,30	0,20	6,70	0,40
C M SE ⁵	0,20-0,30	0,20	5,80	0,40
C M SE ⁵	0,20-0,30	0,10	7,70	0,40

Continua...

TRAT ¹	PROF ² m	Cd MEHLICH	PbMEHLICH	Zn MEHLICH
		-----mg kg ⁻¹ -----		
SC M SE ⁶	0,00-0,05	110,80	14,30	23,80
SC M SE ⁶	0,00-0,05	119,00	16,40	21,90
SC M SE ⁶	0,00-0,05	114,90	15,35	21,80
SC M SE ⁶	0,05-0,10	0,40	7,30	0,40
SC M SE ⁶	0,05-0,10	0,55	8,00	0,45
SC M SE ⁶	0,05-0,10	0,70	6,80	0,50
SC M SE ⁶	0,10-0,20	0,20	6,50	0,50
SC M SE ⁶	0,10-0,20	0,30	7,70	0,50
SC M SE ⁶	0,10-0,20	0,20	6,10	0,40
SC M SE ⁶	0,20-0,30	0,20	8,35	0,40
SC M SE ⁶	0,20-0,30	0,20	8,60	0,50
SC M SE ⁶	0,20-0,30	0,20	8,10	0,60
TESTEM ⁷	0,00-0,05	0,20	7,05	0,50
TESTEM ⁷	0,00-0,05	0,10	8,00	0,45
TESTEM ⁷	0,00-0,05	0,10	6,10	0,40
TESTEM ⁷	0,05-0,10	0,10	8,65	0,20
TESTEM ⁷	0,05-0,10	0,10	8,60	0,40
TESTEM ⁷	0,05-0,10	0,10	8,70	0,30
TESTEM ⁷	0,10-0,20	0,20	4,50	0,45
TESTEM ⁷	0,10-0,20	0,10	4,30	0,40
TESTEM ⁷	0,10-0,20	0,10	4,70	0,50
TESTEM ⁷	0,20-0,30	0,10	7,00	0,20
TESTEM ⁷	0,20-0,30	0,30	8,00	0,20
TESTEM ⁷	0,20-0,30	0,10	7,50	0,20

¹ TRAT - Tratamento; ² PROF - Profundidade; ³ C M BR - Carbonato de cálcio, metal, extrato de braquiária; ⁴ SC M BR - Sem carbonato de cálcio, metal, extrato de braquiária; ⁵ C M SE- Carbonato de cálcio, metal, sem extrato (água destilada); ⁶ SC M SE- Sem carbonato de cálcio, metal, sem extrato (água destilada); ⁷ TESTEM - Testemunha.