Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

**Extração seqüencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do
efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu,
Ni, Pb e Zn**

Roberta Corrêa Nogueirol

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2008

Roberta Corrêa Nogueirol
Engenheiro Agrônomo

**Extração seqüencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em
Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn**

Orientador:
Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2008

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Nogueirol, Roberta Corrêa

Extração seqüencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em neossolo litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn / Roberta Corrêa Nogueirol. - - Piracicaba, 2008.

123 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2008.
Bibliografia.

1. Efeito estufa 2. Metal pesado do solo 3. Poluição do solo 4. Química do solo I. Título

CDD 631.41
N778e

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

"Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez 100 vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas as que vieram antes."

J. Ríis

Aos meus avós maternos Sebastião e Lourdes (in memoriam)
e aos meus avós paternos Manoel e Iracema, pelo incentivo
e eterno exemplo de vida,

OFEREÇO

Aos meus amados pais, Roberto e Márcia, e ao meu querido irmão, Renato,
que são exemplos de honestidade e dedicação à família, que me ensinaram,
principalmente, a importância da construção e coerência de meus próprios
valores. Pelo amor, compreensão e confiança em mim depositados,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre guiando meus caminhos e por ser paciente com minhas falhas, oferecendo-me sempre a oportunidade de recomeçar;

À toda minha família pela compreensão, atenção e amor mesmo em meus inúmeros momentos de ausência;

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela orientação, amizade e paciência em transmitir conhecimentos desde a minha graduação;

Ao Prof. Dr. Carlos E. P. Cerri e ao Mestrando Felipe Cury pela confiança e auxílio no estudo da parte de emissão de gases do efeito estufa;

Aos Profs. Dr. Arnaldo Antonio Rodella e Dr. Marcelo Eduardo Alves pela ajuda na compreensão do funcionamento do aplicativo MINTEQ;

Ao Prof. Dr. Francisco Antonio Monteiro pela amizade, apoio e sugestões na condução das análises e ao Prof. Dr. Silvio Zocchi pelas sugestões na organização dos resultados;

Ao Pós-Doutorando Dilmar Baretta pela paciência e ajuda fundamental nas análises estatísticas e ao Doutorando Maurício Rizzato Coelho pelas contribuições na classificação dos solos desse trabalho;

À FAPESP, pela concessão da bolsa de estudo;

À coordenação do Programa de Pós-Graduação, pela confiança e oportunidade oferecida;

Ao pessoal do Laboratório de Ecologia Isotópica, nas pessoas de Alex Krusche, Alexandra e Gustavo pelo auxílio e persistência nas determinações dos metais;

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, em especial, Luiz Antônio Silva Junior, pelo auxílio nas análises laboratoriais;

À Eliana Garcia pela amizade, paciência e auxílio nas correções da dissertação;

Aos demais colegas orientados pelo Prof. Alleoni, Cintia Masuco Lopes, Susana Churka, Leônidas Melo, Benedito Correia, Mariana Gabos, Fernando Garbuio e Antonio Fernandes;

Aos estagiários do Departamento de Ciência do Solo, em especial, Ariane Teato, Juliana Monte e Evandro Barbosa, pela ajuda na condução das análises em laboratório;

Aos colegas de PG Gean Matias, Adilson de Oliveira Junior, Rodrigo Coqui, Rodrigo Czcza, Henrique Belinasso, Suzana Romeiro, Fabrício Terra, Raphael Beirigo, Maurício Coelho, Vanda Martins, Márcia Calegari, Fernando Perobelli, Flávio Marques, Fabiano de Bona, Adriana Guirado, Cristiane Silveira, Márcio Megda, Tiago Garcez, Elisângela Dupas, Adna

Dutra, Ester Lambert, Magnus Deon, Julius Blum, Ingrid Horák, Eloise Viana, Márcio Lara, Flávia Andrade, Fábio Caminha, pelos bons momentos e conhecimentos compartilhados;

Aos Drs. Gilmar Nachtigall, Marcio Roberto Soares e Michel Cambri e pelos ensinamentos e paciência durante os anos de iniciação científica;

Aos grandes companheiros e amigos da República Malók, pelos maravilhosos horários de almoço juntos;

Aos amigos de ontem, hoje e sempre, Martha Monteiro Chaddad, Thaís Liberalli, Erika Feltrin, Carla Feltrin, Wagner Oliveira, Henrique Pose Guerra, Arlete Barneze, Andréa Chimenti, Josiane Millani, Mariana Monteiro, Matheus Tomoaki, Jhonny Rodrigues, Daniel Anholeto, Fernanda Anholeto, Daniel Manfredini, Daniela Oliveira, Edna Bonfim-Silva, Heloisa Carraro, Rafael Rodrigues, Larissa Marcondes, Kelly Geraldo por fazerem parte de minha caminhada;

O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar. Aos amigos e pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização desse trabalho, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 O solo como componente do ecossistema	13
2.2 Contaminantes inorgânicos	14
2.3 Fontes de metais nos solos	15
2.4 Áreas contaminadas	18
2.5 Fatores que afetam a disponibilidade de metais no solo	20
2.6 Extração seqüencial	23
2.6.1 Frações da extração seqüencial	26
2.6.2 Vantagens e desvantagens da extração seqüencial	30
2.7 Especiação iônica da solução do solo	30
2.8 Emissão de gases do efeito estufa (GEE)	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1 Histórico da área	37
3.2 Meio físico	40
3.3 Caracterização inicial da área	45
3.4 Caracterização do resíduo	47
3.5 ESTUDO I	48
3.5.1 Análises químicas para fins de fertilidade	48
3.5.2 Extração seqüencial	50
3.5.3 Especiação iônica da solução do solo	51
3.6 ESTUDO II	53

3.6.1 Emissão de gases do efeito estufa (GEE)	53
3.7 Forma de análise dos resultados	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 ESTUDO	56
4.1.1 Resultados da análise química das amostras de terra	56
4.1.2 Extração dos metais com DTPA e Mehlich-III	60
4.1.3 Extração sequencial de metais	64
4.1.3.1 Bário	64
4.1.3.2 Chumbo	65
4.1.3.3 Níquel	68
4.1.3.4 Cobre	70
4.1.3.5 Zinco	73
4.1.4 Especificação iônica de metais	76
4.2 ESTUDO II	85
4.2.1 Análise de gases do efeito estufa (GEE)	85
5 CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS	95

RESUMO

Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn

A poluição do solo por metais pesados, pela intensificação das atividades industriais, agrícolas e urbanização, é um problema crescente e responsável por sérios impactos ao ambiente. A contaminação causada por metais pesados em solos tratados com resíduos urbanos é avaliada, freqüentemente, pelos teores totais desses elementos no solo. No entanto, para avaliar seus efeitos nas plantas e na cadeia alimentar, é necessário conhecimento das concentrações biodisponíveis. A área onde foi desenvolvido o presente estudo está contaminada por metais oriundos de resíduo disposto no local, que se localiza na zona rural do município de Piracicaba, num Neossolo Litólico em associação com Cambissolo. Uma vez detectada a contaminação, foram aplicadas 10 t ha⁻¹ de calcário dolomítico e realizada aração a 20 cm. Objetivou-se com este trabalho avaliar: i) os teores biodisponíveis de Ba, Cu, Pb, Ni e Zn por meio de dois extratores; ii) a distribuição dos elementos nas frações por meio da extração sequencial; iii) a especiação de cátions e ânions nas soluções, e iv) emissão de gases do efeito estufa na discriminação de áreas de cana-de-açúcar impactadas ou não pela aplicação de resíduos. As amostras foram coletadas nas camadas de 0 a 0,2 m (que continha mistura de solo + resíduo), 0,2 a 0,4 m (continha somente resíduo) e 0,4 a 0,6 m (somente solo) na área contaminada, numa área próxima, cultivada com cana-de-açúcar e numa área de mata (controle). Os teores totais de metais na área estiveram acima dos valores de intervenção agrícola estabelecidos pela Cetesb, e os teores biodisponíveis extraídos por Mehlich-III foram oito vezes maiores que os extraídos por DTPA. A variação dos valores entre as repetições foi maior quando foi usada a resina trocadora de íons do que quando foram utilizados os extratores Mehlich-I e KCl. A resina extraiu maiores teores dos elementos do que os demais extratores. Nas amostras contendo resíduo, os metais se concentraram, principalmente, nas frações pouco disponíveis (residual, óxidos e carbonatos). O Ba e o Pb predominaram na fração residual, enquanto o Ni foi o metal que se apresentou mais disponível nas amostras das áreas de cana-de-açúcar e de mata. O Cu esteve distribuído, na maior parte, entre as frações residual e ligada aos óxidos, com exceção da amostra contendo resíduo, na qual a fração ligada a carbonatos foi expressiva. Nas amostras de resíduo o Zn esteve, na maior parte, distribuído entre as frações residual e ligada a carbonatos, enquanto nas amostras controle esteve, principalmente, ligado à matéria orgânica e aos óxidos. Os metais apresentaram-se, predominantemente, nas formas hidroxiladas, com exceção do Ba, que esteve como íon Ba²⁺. Houve efeito da aplicação do resíduo na emissão de gases do efeito estufa, sendo o CH₄ o gás que mais contribuiu para esse efeito, seguido pelo CO₂.

Palavras-chave: Áreas contaminadas; Fracionamento; Solução do solo; Extratores; Gases do efeito estufa

ABSTRACT

Sequential extraction and speciation of heavy metals, and emission of the greenhouse gas in a Entisol contaminated with a residue rich in Ba, Cu, Ni, Pb, and Zn

Soil pollution by heavy metals due the intensification of industrial activities, agriculture and urbanization has promoted serious impacts in the environment. The contamination caused by heavy metals in soil amended with urban waste-residues is often evaluated taking into account the total content of the elements in the soil. However, the knowledge of their bioavailable concentration is required when evaluating their effects in plants and in food chain. This study was carried out in an agricultural area contaminated with heavy metals derived from a residue. The site is located in Piracicaba, São Paulo state, Brazil, and the prevailing soil is Entisol associated with Inceptisol. Once detected the contamination, 10 t ha⁻¹ of a dolomitic lime were applied followed by a mouldboard ploughing (20 cm deep). The objective this study was to evaluate: i) bioavailable concentration of Ba, Cu, Pb, Ni e Zn by using two extractants; ii) the distribution of these elements in soil fractions by means of sequential extraction; iii) speciation of cations and anions in the soil solution, and iv) greenhouse gas emissions. Samples were collected in three depths: 0-0.2m (containing a mixture of soil + residue); 0.2-0.4m (containing residue only); and 0.4-0.6m (containing soil only) in the contaminated area and in two adjacent areas, one of them cultivated with sugarcane, where the residue was not applied, and the other one was a forest area (control). Total metals contents in the contaminated area were higher than the agricultural intervention values established by the Company of Environmental and Sanitation Technology of the State of São Paulo, and the bioavailable contents extracted by Mehlich III were eight-fold higher than those extracted by DTPA. The standard deviation among the replicates was higher when the ionic resin was used than Mehlich-I and KCl extractants. The resin extracted higher amounts of elements than the other extractants. In the samples containing residue, the metals were found, mainly, in the low available fractions (residual, oxides and carbonates). Ba and Pb were predominantly found in the residual fraction, while Ni was more available in the samples from the sugarcane and the forest areas. Cu was distributed between the residual and the oxides fractions, excepting in the sample containing residue, where the carbonate fraction was expressive. Zn contents were distributed in the residue samples between the residual and the carbonate fractions. On the other hand, this element was found mainly on the organic matter and in the oxide fractions of the samples from the control area (forest). All the heavy metals were, predominantly, as hydroxylated species, excepting for Ba, found as Ba²⁺. The application of the residue affected the emission of greenhouse gas, and CH₄ was the gas that has more contributed for this effect, followed by CO₂.

Keywords: Contaminated areas; Fractionation; Soil solution; Extractants; Greenhouse gas

1 INTRODUÇÃO

A poluição do solo por metais pesados, pela intensificação das atividades industriais, agrícolas e urbanização, é um problema crescente e responsável por sérios impactos ao ambiente. Em sociedades industrializadas, grandes quantidades de resíduos são produzidas diariamente, e uma opção para disposição desse material é o uso agrícola. Numa sociedade cada vez mais voltada para a qualidade de vida e para a utilização racional dos recursos naturais, torna-se clara a preocupação com relação à disposição de resíduos no solo, os quais podem conter substâncias potencialmente tóxicas, como metais pesados, que podem causar sérios danos ao sistema solo-planta e ao ambiente. Tendo em vista que a disposição de resíduos nos solos, principalmente os de origem urbana e industrial, tem se tornado prática comum nos últimos anos, é evidente que a frequência e a extensão de contaminações poderão aumentar significativamente. A contaminação do solo é uma preocupação ambiental, uma vez que interfere no ambiente global da área afetada, podendo originar problemas de saúde pública.

Os metais estão presentes no ambiente, sendo que a maioria é essencial às plantas, aos animais e ao homem. Eles são constituintes naturais de rochas e sedimentos. Em condições naturais, a principal fonte de elementos no solo é o material de origem do qual foram derivados. Os metais pesados normalmente não ocorrem nos solos agrícolas em níveis preocupantes; porém, esta possibilidade vem sendo discutida nos últimos anos, em função do uso continuado de corretivos e fertilizantes e, principalmente, de fontes alternativas de nutrientes às plantas, como biossólidos e resíduos industriais.

Sob o ponto de vista ambiental, o solo não é somente a fonte de nutrientes, mas também um “filtro” para a remoção de contaminantes. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo em virtude do efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e da disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos. Sua capacidade depuradora reflete seu padrão de qualidade e envolve a funcionalidade do solo no seu máximo potencial com relação à manutenção da biodiversidade, da qualidade da água e do ar, da ciclagem de nutrientes e da produção de biomassa.

Quando um elemento químico chega ao solo por meio de um material qualquer, ele passa a interagir com componentes desse meio, participando dos sistemas de equilíbrio que atuam no solo. O conhecimento das formas químicas dos metais permite avaliar a biodisponibilidade e a

potencial mobilidade desses metais e seus riscos ao ambiente. Esses elementos podem expressar seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, pela disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, além da possibilidade de transferência para a cadeia alimentar por meio de plantas ou pela contaminação das águas de superfície e subsuperfície. A destruição da cobertura vegetal de áreas contaminadas agrava o grau de degradação do solo, podendo resultar em erosão hídrica e eólica e lixiviação dos contaminantes para o lençol freático, o que desencadeia em progressivo grau de contaminação de outras áreas.

Uma área é considerada contaminada se, entre outros fatores, as concentrações dos elementos ou substâncias de interesse ambiental estão acima de um limite denominado valor de intervenção. Acima desse limite, há risco de efeito deletério na saúde humana. Nesse caso há necessidade de ação imediata na área, que inclui investigação detalhada e adoção de medidas emergenciais, com vistas à minimização das vias de exposição. As áreas contaminadas precisam ser recuperadas, e para tal são necessários estudos que envolvam o solo, a vegetação e a água.

A área onde foi desenvolvido o presente trabalho foi interditada pelo órgão ambiental do estado de São Paulo (Cetesb), que ao fiscalizar o local e realizar amostragens da camada superficial do solo, constatou que a área estava contaminada por metais oriundos de resíduos dispostos no local. Os resíduos foram dispostos em quantidade não conhecida. A área foi arada pelo proprietário, que desconhecia a origem do resíduo que havia sido descartado. Atualmente, a área encontra-se cercada, com terraços para proteção do solo e com poços de monitoramento de água subterrânea instalados. Objetivou-se com este trabalho avaliar: i) os teores biodisponíveis de Ba, Cu, Pb, Ni e Zn por meio de dois extratores; ii) a distribuição dos elementos nas frações por meio da extração sequencial; iii) a especiação de cátions e ânions nas soluções, e iv) emissão de gases do efeito estufa na discriminação de áreas de cana-de-açúcar impactadas ou não pela aplicação de resíduos. As hipóteses testadas foram: a) haverá correlação positiva entre os teores biodisponíveis obtidos com uso do extrator utilizado no estado de São Paulo e o empregado na maioria dos estudos ligados a metais pesados; b) a maior parte dos elementos em questão estará numa forma não disponível, principalmente, ligada à matéria orgânica e presente na fração residual; c) não haverá transporte dos metais do resíduo para o solo e d) a emissão de gases do efeito estufa deverá ser maior na área contaminada com resíduo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O solo como componente do ecossistema

O solo é um sistema heterogêneo complexo, constituído por componentes orgânicos, minerais, gasosos e líquidos. Desempenha papel fundamental na sustentabilidade do ecossistema terrestre, por servir de *habitat* para diversos organismos e por ser responsável pelo crescimento de plantas, degradação e reciclagem da biomassa microbiana (ALLOWAY, 1995). O solo é a base dos ecossistemas, cujas funções mais importantes para a sociedade e para o ambiente incluem (ALLOWAY, 1990): (i) controlar os ciclos biogeoquímicos dos elementos e da energia nos compartimentos do ambiente; (ii) suportar plantas, animais e o homem; (iii) atuar como recurso básico para produção de alimentos, fibras e biomassa de qualquer natureza; (iv) atuar como portador dos aquíferos subterrâneos e de depósitos minerais; e (v) atuar como depósito genético, na medida em que mantém a biodiversidade.

Um solo com alta qualidade se mostra apto para garantir a alta produção agrícola, a sustentabilidade ou a otimização da produtividade e a maximização dos lucros. Entretanto, sob o ponto de vista ambiental, o solo não é somente a fonte de nutrientes, mas também um “filtro” para a remoção de contaminantes (BOLAN et al., 1999). No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo em virtude do efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e da disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (MOREIRA-NODERMANN, 1987). Sua capacidade depuradora reflete seu padrão de qualidade e envolve a funcionalidade do solo no seu máximo potencial com relação à manutenção da biodiversidade, da qualidade da água e do ar, da ciclagem de nutrientes e da produção de biomassa.

Devido ao uso do solo pela sociedade para a deposição de poluentes atmosféricos, para a aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e para disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos, os minerais e a microfauna do solo funcionam como agentes filtradores, tamponando, degradando, imobilizando e desintoxicando materiais poluentes de natureza orgânica e inorgânica depositados. Um dos fatores que podem limitar o uso do solo para fins produtivos é a presença de metais pesados, que podem ser fitotóxicos para as culturas e, por meio delas e/ou da ingestão direta de solo (principalmente em crianças), entrar na cadeia trófica, podendo ser tóxicos para animais e o homem. A vida útil dos

metais pesados no solo varia muito, e a completa remoção dos contaminantes metálicos desse sistema é quase impossível.

Os poluentes inorgânicos mais tóxicos que ocorrem em solos estão sob a designação de “*metais pesados*”, termo utilizado nessa dissertação para identificar um grande grupo de elementos com densidade atômica maior do que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20 (MARQUES; CURI; SCHULZE, 2002). A maioria dos metais pesados ocorre naturalmente nos solos em baixas concentrações e em formas não prontamente disponíveis para as plantas e os organismos vivos (RESENDE et al., 1997).

2.2 Contaminantes inorgânicos

Apesar de o termo metal pesado ter conotação de toxicidade, alguns destes elementos atendem aos critérios de essencialidade às plantas, aos animais e ao homem e são ditos *biogênicos*, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), crômio (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), selênio (Se) e molibdênio (Mo) são elementos essenciais à fisiologia humana (SCHROEDER, 1966). Outros, como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e arsênio (As), são altamente tóxicos aos seres humanos, mesmo quando presentes em baixas concentrações e respondem pela maioria dos problemas de saúde devido à poluição do meio ambiente (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996).

Na legislação, estabelecida pelo Serviço de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, a quantidade de 200 mg de Cr, assim como níveis de outros metais pesados como o Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e Se, é reconhecida como complementar à dieta cotidiana de pessoas consideradas saudáveis. Entre os elementos que podem estar no ambiente, os mais potencialmente tóxicos às plantas e aos animais superiores são As, Cd, Pb, Hg, Co, Cu, Cr, Ni, Se e Zn (NELLESSEN; FLETCHER, 1993). Os quatro primeiros são tóxicos, principalmente, aos animais superiores, enquanto os três últimos recebem a qualificação de fitotóxicos, apesar de todos serem potencialmente nocivos à saúde humana (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001). Apesar de alguns destes elementos serem classificados como não-metais (Se) e semi-metais (As), os princípios químicos que governam seu comportamento no solo são

similares àqueles dos metais (McBRIDE, 1994; CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

Os sintomas e as injúrias causadas pelos metais pesados são dependentes da natureza do elemento e a intoxicação por esses elementos provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio devido (i) à formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudicam o perfeito funcionamento do organismo e (ii) à combinação com as membranas celulares, que perturba ou, em alguns casos mais drásticos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais, conferindo-lhes propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, além de provocar distúrbios nos processos metabólicos em diferentes espécies da biota (TAVARES; CARVALHO, 1992; AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Geralmente, o aumento nos teores de elementos inorgânicos no ambiente ocorre devido às atividades humanas (industrial, agrícola, mineração e deposição de resíduos). A contaminação por íons metálicos é um problema sério, pois causa estresse e desarranjos fisiológicos que afetam o vigor e o crescimento das plantas, embora espécies demonstrem diferentes respostas à intoxicação por metais (AZEVEDO; PINTO; SANTOS, 2005). Plantas estressadas por íons metálicos mostram alterações morfológicas e bioquímicas em nível de células ou tecidos vegetais, assim como diminuição direta em seu desenvolvimento (SINGH; SINHA, 2004).

2.3 Fontes dos metais nos solos

Quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser divididos em: litogênicos (quando são provenientes de fontes geológicas) e antropogênicos (quando são adicionados ao solo pela atividade humana). Como parte dos ciclos biogeoquímicos naturais, a fração litogênica destes elementos é liberada das rochas por processos de intemperismo e são ciclados nos vários compartimentos por processos bióticos e abióticos, até que encontram seu destino final nos oceanos ou nos sedimentos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). Os níveis naturais (*"background levels"*) de metais no solo dependem do tipo de rocha sobre a qual o solo se desenvolveu e, principalmente, dos constituintes minerais do material de origem (Tabela 1). Quanto mais desenvolvido o solo, menor é a influência da rocha parental (ZHANG; DENG; YANG, 2002).

Tabela 1 - Conteúdo médio natural de elementos potencialmente tóxicos nos principais tipos de rochas e na solução do solo

Elemento	Crosta terrestre	Rochas ígneas			Rochas sedimentares			Solução do solo
		Ultramáficas	Máficas	Graníticas	Carbonatos	Arenitos	Folhelhos	
		mg kg ⁻¹						mmol L ⁻¹
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	0,01
Cd	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	0,04
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	0,08
Cr	100	2980	200	4	11	35	90	0,01
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	1
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	0,0005
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	0,005
Se	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	0,06
Zn	75	58	100	52	20	30	120	0,08

Fonte: Soares (2004), adaptado de Alloway (1990) e de Wolt (1994)

A ocorrência natural de metais pesados em solos depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e da partição dos componentes de sua fase sólida. A relação do solo com o material de origem é bastante evidenciada quando o primeiro é formado “*in situ*” sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados. Solos originados de rochas básicas, naturalmente mais ricas em metais, apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (VALADARES, 1975; ROVERS; CAMARGO; VALADARES, 1983; TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996). Além disso, esses solos também apresentam maior potencial de disponibilidade de metais para as plantas, em comparação com os desenvolvidos de gnaiss e arenito + sedimentos do terciário (OLIVEIRA, 1996).

A concentração de metais pesados na solução da maioria dos solos é muito baixa, da ordem de 1 a 1.000 µg L⁻¹ e, em alguns casos, abaixo de 1 µg L⁻¹. Nestas condições, o elemento tende a ser retido no solo por adsorção, principalmente, na forma não trocável (McBRIDE, 1989). A concentração de metais pesados no solo pode ser afetada por fenômenos naturais como erupções vulcânicas, redistribuição por ação eólica ou hídrica e por ações antrópicas, como

mineração, metalurgia, disposição de resíduos no solo, queima de resíduos, uso de fertilizantes, corretivos e outros insumos agrícolas.

A composição elementar total no solo tem utilidade bastante limitada, mas seu conhecimento fornece indicativos de seu teor natural no ambiente, que é importante em estudos ambientais de contaminação e de poluição, principalmente, no estabelecimento de padrões de referência. Para substâncias inorgânicas de interesse ambiental (metais pesados) que ocorrem naturalmente no solo, os valores de referência de qualidade podem ser estabelecidos em função das suas concentrações naturais, levando-se em consideração a variação dos atributos do solo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 2001).

As principais fontes antropogênicas de metais no ambiente são fertilizantes, pesticidas, águas de irrigação contaminadas, queima de biomassa na zona rural, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, deposição de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, curtumes, mineração, fundição e refinamento de metais. Nos países desenvolvidos e também em desenvolvimento, como o Brasil, têm-se observado crescente demanda para a produção de vários metais (TAVARES; CARVALHO, 1992). No ambiente, os metais pesados tendem a acumular-se, provocando a elevação constante de seus níveis. A restauração ambiental por tecnologias convencionais de solos contaminados, tais como escavação, exige grandes recursos econômicos, fazendo com que muitos locais permaneçam contaminados (CUNNINGHAM; BERTI, 2000; ENSLEY, 2000).

Alguns metais pesados são micronutrientes, sendo necessários em pequenas quantidades para o desenvolvimento das plantas. Desta forma, com a finalidade de complementar a adubação mineral, estes são freqüentemente adicionados aos solos pela utilização de diversas fontes. Torna-se difícil generalizar o impacto da utilização destes produtos no ambiente, uma vez que os teores de metais pesados presentes em fertilizantes e em corretivos apresentam níveis extremamente variáveis (MALAVOLTA, 1994). Isso só seria possível por meio de análises do produto e da matéria prima.

A acidez dos solos intemperizados das regiões tropicais úmidas e dos fertilizantes, a produção de agentes quelantes e os menores valores de pH encontrados na rizosfera de diversas plantas de interesse econômico contribuem para que o potencial poluidor desses elementos tóxicos seja maior em condições tropicais do que em regiões temperadas (AMARAL SOBRINHO et al., 1992). Em regiões sob clima tropical e subtropical úmido, os solos são

altamente intemperizados, apresentando acidez elevada e alto poder tampão, fazendo-se necessário utilizar doses elevadas de corretivos para diminuir essa acidez, assim como doses elevadas de fertilizantes fosfatados, de modo a garantir a presença do fósforo para a nutrição das plantas.

Dentre as fontes antropogênicas de contaminação do solo com metais pesados, a água de irrigação contribui significativamente, principalmente, se for originária de rios que recebem grande carga poluidora (TILLER, 1989). As adições anuais de As, Cd, Hg e Pb via água de irrigação podem atingir níveis de 0,01; 0,1; 0,002 e 0,1 mg m⁻², respectivamente (NRIAGU; PACYNA, 1988). Num estudo sobre transporte e disponibilidade de metais pesados no Rio Paraíba do Sul, Malm et al. (1988) indicaram que o principal meio de transporte de metais eram sedimentos em suspensão.

A atmosfera é um importante meio de transporte de metais pesados de diversas origens, podendo ocorrer contaminação de solos localizados a vários quilômetros do local de emissão. Os metais encontram-se no ar como partículas aerossol com tamanho variado (0,005-20 mm). A descarga de Cd no ambiente terrestre em 1980 foi estimada em 2.100 t, assim distribuída: 300 t por emissão na atmosfera, 15 t por meio de efluentes e 1.800 t de resíduos aplicados no solo (ADRIANO, 1986). Analisando-se essas estimativas, pode-se concluir que a atmosfera é responsável por parcela significativa do potencial de contaminação do solo por metais pesados.

O consumo de defensivos agrícolas varia de acordo com a região e a cultura em questão, sendo que algumas culturas destacam-se pelo uso intensivo desses produtos por área cultivada. Os defensivos podem apresentar na composição da molécula metais pesados, que são liberados ao ambiente após a degradação biológica do produto. Segundo Malavolta (1994), os defensivos podem conter Cu, Hg e Cd, que podem ser liberados para o ambiente, chegando até o solo.

2.4 Áreas contaminadas

O conceito de áreas contaminadas é relativamente recente na política ambiental dos países desenvolvidos. No Brasil, a sua origem está frequentemente relacionada às práticas e ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas e também a ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos

processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias-primas e produtos acabados (CETESB, 2004a).

De acordo com McBride (1994), solo contaminado é aquele que apresenta concentrações de determinado elemento químico acima do esperado em condições naturais. No solo, os rejeitos depositados por ações antrópicas sofrem transformações químicas que podem liberar metais pesados para a solução do solo, podendo causar toxidez às plantas e aos organismos ou ainda serem adsorvidos às argilas ou complexados à matéria orgânica, representando uma fonte poluidora potencial e via de exposição dos metais poluentes. Neste contexto, o solo tende a ser um depósito para a maior parte dos poluentes, agindo como um filtro para proteger a água subterrânea da poluição e um biorreator, no qual muitos poluentes orgânicos podem ser decompostos. A maior parte dos solos foi poluída, ao menos em alguma extensão, por poluentes depositados da atmosfera, fertilizantes, agroquímicos e esterco (ALLOWAY, 1995).

No Brasil, o conceito de “área contaminada” foi discutido por Gloeden (1999) e Sanchez (2001) e definido pela Cetesb, órgão ambiental do Estado de São Paulo, no “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas” (CETESB, 2001a), como: *“área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural”*.

Em função da gravidade e da complexidade apresentadas por uma área contaminada, muitos países têm estabelecido legislações específicas e criado banco de dados para o gerenciamento das mesmas. Segundo o Ministère de l’Ecologie et du Développement Durable (FRANÇA, 2005), a França tem 3.735 áreas contaminadas divididas em quatro categorias: i) 326 áreas tratadas e livres de quaisquer restrições; ii) 1.671 áreas tratadas, mas com restrições; iii) 268 áreas em atividade que deverão ser objeto de investigações; iv) 1.470 áreas com avaliação ou trabalhos em curso. Os principais contaminantes são: hidrocarbonetos, PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbons), solventes halogenados e metais como arsênio, cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel e zinco. A Agência Federal da Alemanha - Umwelt Bundes Amt. Environmental Data – (UBA), registra 362.689 áreas abandonadas, sendo que as suas principais origens são por disposição de resíduos (100.129 áreas) e áreas industriais abandonadas (259.883 áreas) (ALEMANHA, 2005). Os Estados Unidos têm um cadastro de áreas contaminadas denominado Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Information System

(CERCLIS) e uma relação de áreas, a National Priorities List (NPL), consideradas prioritárias para remediação. Na lista da NPL consolidada em Março/2005, encontra-se cadastrado um total de 11.644 áreas sendo que dentro delas, 1.253 não implicam risco para exposição humana (COUTO, 2006).

A Secretaria de Vigilância em Saúde do Ministério da Saúde apresenta 678 áreas no Brasil, sendo que as atividades industriais e a presença de passivos ambientais são responsáveis por 70% desse número. Essas atividades e passivos estão localizados, principalmente, nos Estados de São Paulo (23%), Pernambuco (12%) e Rio de Janeiro (10%). Com relação ao risco à população (solo contaminado e população exposta), a distribuição altera um pouco, ficando o Estado de São Paulo com 41%, o Mato Grosso com 34% e o Paraná e Rio de Janeiro com 6%, respectivamente (SÃO PAULO, 2005). A presença do Estado de São Paulo com o maior número de áreas afetadas é coerente com a realidade, uma vez que é reconhecidamente o Estado com a maior atividade industrial do país, mas o número consolidado está muito abaixo dos dados publicados pela agência ambiental paulista. Segundo Cetesb (2005), no Estado de São Paulo existiam 1.086 áreas contaminadas associadas somente às unidades de postos de abastecimentos e serviços (UPAS) e para esse tipo de atividade, o cadastro da Secretaria de Vigilância em Saúde (SÃO PAULO, 2005) não registra nenhuma área.

2.5 Fatores que afetam a disponibilidade de metais no solo

A capacidade do solo em reter e fornecer metais é importante fator para prever o impacto ambiental para a aplicação de resíduos. Para avaliar o possível risco de aplicação de resíduos em áreas agrícolas, é necessário conhecer a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais no solo. A solubilidade dos metais é controlada por reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e complexação, que influenciam a partição de metais na fase líquida e sólida do solo e são responsáveis pela mobilidade e pela biodisponibilidade dos metais no sistema. A mobilidade destes íons depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, de propriedades da fase líquida e das espécies metálicas presentes na solução do solo (SPOSITO, 1984; YUAN; LAVKULICH, 1997).

Em termos gerais, *biodisponibilidade* é a expressão quantitativa que indica que a concentração total do contaminante de interesse não é bom indicador da toxicidade aos organismos (NOLAN; LOMBI; McLAUGHLIN, 2003). Hamelink et al. (1994) propuseram uma

distinção, sugerindo o uso dos termos “*disponibilidade ambiental*” e “*biodisponibilidade ambiental*”, sendo que o último requer a identificação da espécie biótica.

A quantidade total de metais no solo é distribuída em frações. Os metais podem estar adsorvidos às partículas do solo ou estar presentes como íons-livres ou como complexos organo-minerais. O movimento de metais em solos que receberam aplicação de resíduos depende da composição desse resíduo, e as frações solúvel e trocável são as mais importantes em relação à poluição do lençol freático e à nutrição de plantas (SASTRE; VICENTE; LOBO, 2001).

O tipo e a quantidade dos componentes do solo são fatores importantes que afetam as taxas de reações químicas (SCHEIDEGGER; SPARKS, 1996). A especiação (quantificação de um elemento e a forma em que o mesmo se apresenta) e a concentração dos metais, o pH do solo, a relação solo:solução e o tempo de contato estão entre os principais fatores que controlam a distribuição dos contaminantes entre as fases líquida e sólida do solo (CAVALLARO; McBRIDE, 1980; TEMMINGHOFF; VAN DER ZEE; DE HAAN, 1995). A concentração do metal em solução é controlada pela sua interação com as fases do solo, notadamente com a sólida, sempre no sentido de alcançar o equilíbrio.

Segundo Pierzynski, Sims e Vance (1994), a maneira como os metais podem estar no solo é determinada pelas propriedades de cada metal e por atributos do solo, como pH; potencial redox; textura; mineralogia das argilas; capacidade de troca catiônica (CTC); quantidade e natureza dos componentes orgânicos da fase sólida e da solução; competição de outros metais pelos sítios de adsorção e quelação; temperatura do solo e atividade microbiana. O pH influi direta ou indiretamente em todos os fatores citados anteriormente. A maior parte da CTC do solo é devida à desprotonação de grupamentos ácidos da matéria orgânica e da superfície de minerais do tipo 1:1 e de óxidos de ferro e alumínio, apresentando valores crescentes com o aumento do pH (SPOSITO, 1989; PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 1994). A CTC é indicativo potencial do solo na adsorção de metais pesados; entretanto, devem ser levados em consideração outros fatores como a seletividade do metal, concentração de outros cátions, pH e atividade iônica da solução (ROSS, 1994).

A adsorção não específica e a adsorção específica são mecanismos usados para descrever a adsorção de metais pesados nas superfícies das partículas coloidais do solo (McBRIDE, 1989). Na adsorção não específica, o complexo é considerado de esfera externa, pois existe uma molécula de água entre o grupo funcional de superfície e o íon aderido por forças

eletrostáticas, sendo esta complexação um processo rápido, reversível e influenciado pela força iônica da solução envolvente. Na adsorção específica, o metal é fortemente retido pela superfície mineral por meio de uma ligação com forte caráter covalente, que se dá em função da facilidade do cátion metálico em sofrer hidrólise. Neste caso, os íons perdem a água de hidratação parcial ou totalmente, formando complexos de esfera interna com a superfície de óxidos de ferro, de alumínio, aluminossilicatos do tipo 1:1, como a caulinita, que apresentam um grupo funcional similar como sítio de adsorção, ou seja, OH^- ou uma molécula de H_2O com valência insatisfeita, ligada a um íon metálico de rede cristalina. Esse complexo de esfera interna, no geral, não é reversível, e a adsorção por este mecanismo é pouco afetada pela concentração iônica da solução envolvente (SPARKS, 1995).

O termo carbono orgânico dissolvido (COD) identifica ácidos orgânicos presentes na solução do solo. A constante de dissociação destes ácidos varia amplamente e, por isso, suas interações com metais em solução são inúmeras (ELLIOT; DENNEMY, 1982; HARTER; NAIDU, 2001). Kalbitz e Wennrich (1998) reportaram que a mobilidade de Cr, Hg, Cu e As está positivamente correlacionada com os teores de COD. Os complexos formados entre metais pesados e a fração orgânica do solo podem ser solúveis ou não, e a solubilidade de tais complexos depende da natureza dos ligantes orgânicos. Os complexos metálicos com ácidos fúlvicos, proteínas e aminoácidos livres são, em geral, solúveis, enquanto os formados com ácidos húmicos são insolúveis. A fração solúvel da matéria orgânica pode se tornar insolúvel quando forma complexos organominerais com a fração argila. Ligantes orgânicos e inorgânicos dissolvidos têm influenciado o comportamento de metais pesados em solos (CHUBIN; STREET, 1981; NAIDU et al., 1994). Quando a interação metal-ligante leva à formação de complexos termodinamicamente estáveis, as reações de adsorção podem se retardadas (DAVIS; LECKIE, 1978; HARTER; NAIDU, 2001).

Os metais pesados podem formar precipitados diretamente com ânions na forma de carbonatos (CO_3^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}) e hidróxidos (M-OH^-), entre outros, ou ainda serem coprecipitados junto a componentes pouco solúveis de Ca, de Mg, de Fe e de Al, conforme estes se formam. Há possibilidade de os metais serem adsorvidos na superfície amorfa destes precipitados, podendo passar para a forma trocável ou covalentemente adsorvidos, quando as camadas superficiais cristalizarem (ALLOWAY, 1993).

Em estudo realizado no Paraná, com amostras de Latossolos, Argissolo, Cambissolos, Neossolo Litólico e Nitossolo, Souza et al. (1996) encontraram correlações positivas entre a quantidade de argila e os teores totais de Cr ($r = 0,88^{**}$), Pb ($r = 0,72^{**}$), Zn ($r = 0,77^{**}$) e Mo ($r = 0,80^{**}$). De forma similar, foram encontradas correlações positivas entre os teores de argila ($r = 0,70^{**}$) e Fe_2O_3 ($r = 0,58^{**}$) com o Cu total em 22 perfis de solos desenvolvidos sobre materiais de origem no Estado do Paraná, mas não foram encontradas correlações significativas entre o conteúdo de matéria orgânica e pH com este elemento. Os solos derivados de basalto, além de possuírem os maiores teores de Cu, continham também os maiores teores de óxidos de Fe e Mn, que podem adsorver intensamente esse elemento (SANTOS FILHO; ROCHA, 1982).

As superfícies das partículas do solo são eletricamente carregadas, devido ao excesso ou ao déficit de elétrons, e podem atuar como barreiras geoquímicas à evolução da mobilidade dos elementos no solo (BRADL, 2004). Reconhecer as reações que comandam o comportamento destes metais no solo e, principalmente, os processos que conduzem à sua solubilização e conseqüente disponibilidade é importante para avaliar os impactos que estes metais podem provocar no meio ambiente (MATTIAZZO; ANDRADE, 2000).

2.6 Extração seqüencial

A concentração total de metais pode não refletir sua biodisponibilidade (LÓPEZ-MOSQUERA; MOIRÓN; CARRAL, 2000), sendo o fracionamento dos mesmos em frações específicas na fase sólida uma importante ferramenta para prever os possíveis efeitos tóxicos no ambiente. Devido aos possíveis riscos à saúde humana e ao ambiente, associados a alguns metais pesados, a sua concentração em solos tem sido rigorosamente regulamentada em diversos países. Contudo, a determinação dos teores totais de metais pesados no solo não é, usualmente, de grande utilidade, quando se busca compreender os processos que afetam a ciclagem e a biodisponibilidade desses elementos (McBRIDE, 1994). Assim, torna-se relevante, do ponto de vista ambiental, a avaliação da mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados em solos que receberam resíduos contendo esses elementos e que, posteriormente, venham a ser utilizados para o cultivo de espécies vegetais.

A biodisponibilidade e a mobilidade de metais no solo dependem da sua concentração na solução, da natureza da associação com outras espécies iônicas solúveis e da habilidade do solo em fornecê-los para solução em resposta à absorção pelas plantas (KRISHNAMURTI;

NAIDU, 2002). Uma vez que não há consenso sobre um “índice de disponibilidade” que possa ser utilizado como alternativa ao conteúdo total do elemento (SAUVÉ; HENDERSHOT; ALLEN, 2000), a técnica de extração seqüencial de metais nos solos é ferramenta útil para estimar a distribuição de metais na fase sólida. Krishnamurti e Naidu (2002) destacaram que a extração seqüencial nos componentes do solo é importante para prever o potencial do solo em repor metais para solução.

A partir da década de 60, os procedimentos analíticos para solos e sedimentos ganharam grande impulso em função da necessidade de elucidar, inicialmente, aspectos inerentes à contaminação, se natural ou antrópica. Posteriormente, pesquisas relativas à ecotoxicidade, padrões de referência para solos contaminados e a estimativa para disponibilidade de metais tóxicos para o ambiente favoreceram a sofisticação de procedimentos analíticos, desde o sensoriamento remoto por satélites até análise multielementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-MS) (JARDIM, 1999; CHUI; ZUCCHINI; LLICHTING, 2001). Deste modo, com técnicas modernas de análises é muitas vezes possível não apenas quantificar um elemento, como também evidenciar a forma em que o mesmo se apresenta (URE et al., 1993).

A distribuição de determinado metal entre as frações, como resultado da aplicação de procedimentos de extração seqüencial, não reflete necessariamente a retenção por essas frações, mas, principalmente, a seletividade dos extratores utilizados. Apesar de apresentar algumas limitações, a extração seqüencial é útil na avaliação das formas geoquímicas dos metais que podem estar presentes em solos e sedimentos, fornecendo dados relevantes quanto à mobilidade e à biodisponibilidade de nutrientes e de poluentes metálicos (JORDÃO; NICKLESS, 1989).

No método da extração seqüencial, uma mesma amostra é submetida a extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração. O extrator modifica as propriedades que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo sua solubilização para que possa ser quantificado por um método analítico conveniente. Dessa forma, obtêm-se informações a respeito das frações químicas (quantidade do metal que é extraída por um reagente específico), sendo as fases (espécie química do metal que um reagente deve extrair) inferidas das primeiras. Tais métodos indicam, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento (SPOSITO; LUND; CHANG, 1982).

O principal objetivo da extração sequencial é medir seletivamente a distribuição de metais em sedimentos (SHANNON; WHITE, 1991). Esse procedimento tem sido especialmente utilizado para determinar as formas dos metais adicionados ao solo via ação antrópica (SHUMAN, 1982). Teoricamente, os reagentes, o tempo de extração e a relação entre solo e solução utilizados na extração sequencial são selecionados com objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida com o mínimo de interferência nas demais frações. Apesar de existirem críticas aos métodos de extração sequencial de metais, sobretudo relacionados à possibilidade de readsorção de metais durante as extrações, esse método possibilita a comparação entre metais ligados a frações similares do ponto de vista químico (CANDELARIA; CHANG, 1997).

Os metais nos solos podem estar associados com diversos componentes reativos. Embora as concentrações totais do metal possam indicar o nível total desses nos solos, não fornecem nenhuma informação a respeito da mobilidade química, da natureza ou do potencial e biodisponibilidade de um elemento particular (VIJVER et al., 2004; JIN et al., 2005; POWELL et al., 2005). Estas associações químicas variam desde solúvel até os compostos recalcitrantes imobilizados em estrutura minerais. Diversas extrações simples e sequenciais foram propostas (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; AHNSTROM; PARKER, 1999; QIAO et al., 2003; SILVEIRA et al., 2006).

Correlacionando a forma química extraída pelo fracionamento e a concentração do metal determinada, pode-se avaliar o potencial de remobilização. Metais que predominam na fração residual não apresentam risco ao ambiente, pois não estariam disponíveis às reações de oxirredução e solubilização. Por outro lado, metais que predominam nas frações oxidável, redutível e lixiviável, representam risco sério ao ambiente, pois são sensíveis a pequenas variações dos valores de pH e do potencial de oxirredução da água (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

A toxicidade e a mobilidade dos metais pesados dependem fortemente da sua forma química e das ligações específicas (precipitado com minerais primários ou secundários, complexado por ligantes orgânicos, entre outros). Mudanças nas condições ambientais tais como acidificação, mudança dos potenciais de oxirredução ou aumento da concentração dos ligantes orgânicos, podem causar mobilização dos elementos traços da fase sólida para a fase líquida favorecendo, assim, a contaminação das águas adjacentes. Neste caso, a identificação da fase associada aos elementos traços nos solos e sedimentos pode ajudar na compreensão do processo

geoquímico, a fim de avaliar o potencial de remobilização e os riscos induzidos (SUTHERLAND et al., 2000).

Não existe padronização para esquemas de fracionamento, e cada pesquisador utiliza seu próprio esquema ou modificação de um modelo desenvolvido por outro. Os modelos atualmente utilizados baseiam-se no método proposto por Tessier, Campbell e Bisson (1979), que utiliza soluções a fim de separar metais ligados às frações trocável, carbonato, óxidos de ferro, alumínio e manganês, ligados à matéria orgânica e por último a fração residual. Além da falta de padronização entre os métodos, dificultando a comparação de resultados e das limitações intrínsecas de cada um, existem poucos métodos adaptados para solos tropicais.

Poucas foram as tentativas de desenvolver um fracionamento específico para solos tropicais (MA; UREN, 1998). Uma primeira tentativa neste sentido foi realizada por Gomes et al. (1997), com base em Mann e Ritchie (1993). Segundo Gomes et al. (1997), este esquema de fracionamento deve ser mais adequado para os solos de regiões tropicais do que o de Tessier, Campbell e Bisson (1979) porque, entre outros aspectos, elimina a fração associada a carbonatos. Nas análises, os autores concluíram que a maior proporção de chumbo esteve associada à matéria orgânica (NaClO pH 8,5). Silveira et al. (2006) propuseram um procedimento de extração sequencial para solos tropicais, adaptado de dois esquemas amplamente utilizados: Tessier, Campbell e Bisson (1979) e Ahnstrom e Parker (1999). Nesta adaptação foram extraídas as frações solúvel; trocável; ligada à matéria orgânica; associada aos óxidos de Mn; ligada aos óxidos de Fe mal cristalizados; associada aos óxidos de Fe cristalinos e residual. Nesse trabalho, proporções significativas de Mn, Fe, Cu, e Zn anteriormente encontrados na fração residual estimada por Tessier, Campbell e Bisson (1979) e Ahnstrom e Parker (1999), estiveram associadas aos óxidos de Mn e óxidos amorfos e cristalinos de Fe. Os óxidos de Fe e de Mn podem reter quantidades substanciais de metais e desempenhar papel importante no controle da mobilidade do metal pesado no ambiente (SILVEIRA et al., 2006; YU et al., 2004). Entretanto, a maioria dos procedimentos de fracionamento é incapaz de extrair todo o metal ligado aos óxidos de Fe e de Mn, subestimando a associação do metal com os óxidos.

2.6.1 Frações da extração sequencial

A complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar dependendo do procedimento. Por exemplo, Ma e Uren (1998) propuseram um esquema de extração sequencial

no qual o metal estava associado a oito frações (solução do solo, trocável, extraído com EDTA, Mn facilmente redutível, carbonato, matéria orgânica, óxidos de Fe e de Al e formas residuais). Todavia, esse procedimento mostrou-se extremamente trabalhoso, sendo necessária otimização sistemática da metodologia. Além da diferença entre os extratores, as condições experimentais nas quais as extrações são realizadas podem influenciar os resultados. Por exemplo, Zhang, Shan e Fuliang (1998) estudaram dois métodos de extração sequencial de metais e obtiveram diferentes resultados quando utilizaram um mesmo reagente para remover a fração óxidos de Fe e de Mn, porém variando a temperatura e o modo de agitação. Arunachalam et al. (1996) encontraram diferenças na quantidade de Zn extraída com determinado reagente, porém submetidos à agitação horizontal ou à vertical. Além disso, dependendo do procedimento adotado e do seu respectivo grau de complexidade, a fração residual pode ser superestimada. Em geral, quanto mais simplificado, ou seja, quanto menor for o número de extrações, maior será a concentração do metal na fração residual. Arunachalam et al. (1996) observaram concentrações de Fe e de Mn na fração residual de amostras de terra submetidas a dois métodos de extração sequencial. A fração residual, em particular, pode ser calculada por diferença entre a somatória das demais frações e o teor total (LÓPEZ-SÁNCHEZ; RUBIO; REURET, 1993), o que torna mais susceptível ao acúmulo de erros experimentais.

As frações da especiação são definidas operacionalmente pelas propriedades químicas dos extratores usados, daí uma das limitações intrínsecas do método. Por exemplo, apesar do relativo sucesso do Mehlich-I como extrator para metais pesados, este extrator pode superestimar os teores lábeis devido, principalmente, à dissolução de metais associados a carbonatos. O DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) pode ter sua capacidade quelante esgotada em solos com teores elevados de metais pesados (RIBEIRO FILHO, 2003). Os extratores salinos são bem mais fracos que os anteriores, e a principal restrição ao seu uso é a baixa capacidade de extração, o que dificulta a determinação dos metais por procedimentos analíticos menos sensíveis. De acordo com Mattiazzo, Berton e Cruz (2001), uma das principais críticas aos extratores químicos é que estes não simulam as reações que ocorrem próximas às raízes, principalmente, na região da rizosfera, condição que varia muito dentre as espécies. As frações solúvel e trocável merecem atenção especial, pois são consideradas prontamente disponíveis às plantas. Porém, a concentração do metal associado às frações do solo depende do pH, da força iônica, do potencial redox e dos tipos de cátions e de ânions na solução extratora.

Basicamente, existem três tipos de extratores químicos: ácidos, quelantes e salinos. Ainda existem alguns extratores que são combinados, tendo em sua composição dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores. O princípio de extração com as soluções ácidas baseia-se na dissolução dos minerais de argila, o que dificulta a definição das formas extraídas (RIBEIRO FILHO, 2003). As soluções diluídas de ácidos fortes, como Mehlich-I (EMBRAPA, 1999), removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos. Os agentes quelantes combinam com o íon metálico em solução, formando complexos solúveis e diminuindo sua atividade iônica na solução do solo. Conseqüentemente, os íons desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para restabelecer o equilíbrio das formas iônicas na solução. Os quelantes são usados para extrair maiores quantidades dos teores lábeis dos metais, porém sem dissolver as formas não lábeis. Já as soluções salinas extraem, preferencialmente, os metais dos sítios de troca iônica do solo, além dos metais existentes na solução (ABREU et al., 2002).

A conversão entre as frações pode ser um processo lento. O cobre, por exemplo, pode permanecer nas frações solúvel em água (Cu extraído com água destilada), trocável (Cu extraído com MgCl_2 1 mol L^{-1}) e sorvida (Cu extraído com NaCaHEDTA a 1% em 1 mol L^{-1} NH_4OAc) do solo por longo período de tempo (maior que dez anos) e, em conseqüência, pode ser lixiviado e transportado para as camadas mais profundas (PIETRZAK; McPHAIL, 2004). Por outro lado, a fração redutível pode ser mais importante no controle da mobilidade e biodisponibilidade de Cu do que a fração oxidável em solo de tabuleiro (LUO et al., 2003), tendo em vista a grande quantidade de hidróxidos amorfos de Fe e de Mn presentes neste tipo de solo.

A fração solúvel/trocável é obtida com uso de soluções salinas diluídas, tais como cloreto de magnésio ou de cálcio, acetato de sódio ou nitrato de estrôncio. Os metais podem estar ligados nas superfícies dos óxidos ou associados aos carbonatos. Essa fração pode ser estimada por meio da extração com acetato de sódio (LUM; BETTERIDGE; McDONALD, 1982; BRADLEY; COX, 1987; FORSTNER, 1993). Obrador et al. (1997) encontraram correlação positiva entre a soma dos metais ligados às frações trocável + ligados às superfícies dos óxidos com DTPA e concluíram que a soma dessas frações pode ser utilizada como estimativa da disponibilidade potencial de metais às plantas.

Vários compostos são utilizados para extrair metais associados à fração matéria orgânica, tais como pirofosfato alcalino, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e NaOCl. A técnica do

pirofosfato apresenta algumas desvantagens, tais como baixa repetibilidade, além de não apresentar seletividade para Fe e para Al (BORGGAARD, 1985). Pode também ser empregado H_2O_2 para solubilizar a matéria orgânica (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979), porém esse reagente pode também solubilizar óxidos de Mn. Uma alternativa para substituição do peróxido de hidrogênio é o hipoclorito de sódio (NaClO) (5 a 6%) a pH 8,5, que, nas condições citadas anteriormente, parece ser seletivo e capaz de remover completamente o carbono orgânico da amostra (SHUMAN, 1985). O NaClO é agente oxidante usado comumente em histologia na limpeza da matéria orgânica não estrutural, e diversos autores recomendam sua utilização na estimativa de metais pesados organicamente ligados por destruir moléculas ou grupos orgânicos aos quais os metais estão combinados (IYENGAR; MARTENS; MILLER 1981; KUO; HEILMAN; BAKER, 1983). Quando utilizado a 85°C e pH 8,0, o NaClO dissolve por volta de 95% da matéria orgânica do solo, enquanto o peróxido de hidrogênio remove de 65 a 80% (BECKETT, 1989).

Para óxidos de Fe, vários procedimentos são apresentados com o objetivo de solubilizar essa fração, porém, em geral, esses métodos não separam os metais ligados às frações cristalinas e mal-cristalizadas ou, quando o fazem, como no trabalho de Shuman (1982), os solos estudados apresentam concentrações de Fe muito inferiores aos dos Latossolos. Deve-se ressaltar a importância da separação dos metais ligados aos óxidos de Fe com diferentes graus de cristalinidade, pois os óxidos de Fe mal-cristalizados são mais “ativos”, do ponto de vista químico, no ciclo geoquímico de alguns elementos (CHAO; ZHOU, 1983). O ascorbato-oxalato (SHUMAN, 1982) dissolve óxidos de Fe cristalinos e mal-cristalizados, porém, não é possível distinguir os metais associados a cada uma dessas frações. Por outro lado, o citrato-bicarbonato-ditionito (MEHRA; JACKSON, 1960), embora seja eficaz na remoção de formas cristalinas de óxidos de Fe, apresenta desvantagens, tais como a contaminação de zinco no ditionito de sódio, a formação de sulfitos que podem precipitar metais (SHUMAN, 1982), além da dificuldade da leitura dos extratos no espectrofotômetro de absorção atômica, devido ao constante entupimento do queimador do equipamento (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979). A técnica do HCl de remoção de óxidos de Fe cristalinos e mal-cristalizados, dependendo da concentração do ácido e tempo de equilíbrio, tem sido utilizada em vários trabalhos (CHAO; ZHOU, 1983; SCHWERMANN, 1984). A habilidade do ácido clorídrico em dissolver Fe pode ser devida à formação de complexos entre Fe-Cl na superfície dos óxidos, diminuindo a superfície de cargas

positivas, o que ocasiona aumento da ação dos prótons em solução na dissolução os óxidos (SIDHU et al., 1981). Quanto aos óxidos de Fe mal-cristalizados, o método do oxalato inicialmente desenvolvido por Tamm (1922) e, posteriormente modificado por Schwertmann (1959), é utilizado para determinar metais ligados às formas amorfas e pouco cristalinas de Fe em solos e minerais de argila. A utilização de um agente redutor juntamente com um complexante evita a ocorrência da precipitação dos metais durante a extração, portanto, a adição do ácido ascórbico ao oxalato de amônio pH 3,0 proporcionou um extrator tão eficiente quanto o ditionito na remoção de óxidos de ferro, alumínio e manganês.

2.6.2 Vantagens e desvantagens da extração seqüencial

Uma das vantagens da extração seqüencial é a possibilidade de avaliar, a longo prazo, a redistribuição dos metais com o tempo. Outra vantagem da técnica é que os efeitos das variações nos atributos dos solos podem ser observados, após avaliação das mudanças na distribuição dos metais nas frações (SIMS, 1986). Contrariamente, a técnica apresenta algumas desvantagens, tais como a seletividade dos extratores. Além disso, a ocorrência de fenômenos de readsorção e redistribuição dos metais podem se tornar importantes (KHEBOIAN; BEAUR, 1987). A falta de uniformidade dos reagentes ou das condições experimentais torna muito difícil a comparação dos resultados (ARUNACHALAM et al., 1996). Dessa forma, os resultados da extração seqüencial podem ser interpretados como uma avaliação semiquantitativa da partição dos contaminantes entre as fases geoquímicas ou como bom indicador qualitativo (OLIVEIRA, 2000).

2.7 Especiação iônica da solução do solo

Para se entender o comportamento dos elementos no sistema solo-água-planta é fundamental considerar os fatores que afetam a atividade das espécies dissolvidas na fase aquosa, pois, em geral, admite-se que esse parâmetro relaciona-se mais diretamente à fitodisponibilidade dos mesmos. A solução do solo é o local predominante de ocorrência das reações químicas no solo e o meio natural de crescimento das plantas, além de abrigar as frações químicas dos elementos imediatamente disponíveis no ambiente (WOLT, 1994). Sendo assim, o conhecimento da composição química da solução é de grande importância, tanto para estudos de manejo ambiental, como da fertilidade do solo e da nutrição de plantas.

Vários métodos para especiação direta de metais na solução do solo não são satisfatórios, pois podem perturbar o equilíbrio da solução da amostra de tal forma que o metal livre determinado resultante da soma do metal não complexado com algumas frações do metal complexado que dissociou em resposta à medida (WU et al., 2000). Uma alternativa bastante utilizada é a estimativa da concentração das espécies dos metais por meio de cálculos de equilíbrio químico implementados por programas de computador. Estes programas são modelos de especiação iônica que se baseiam nas concentrações totais dos principais elementos presentes na solução do solo e nos valores das constantes de estabilidade dos complexos fornecidos pela literatura (SPOSITO; MATTIGOD, 1980).

Outra opção está na especiação de metais em solução usando cálculos termodinâmicos por meio de programas como o MINTEQ e o GEOCHEM. Nesse caso, cálculos são realizados a partir de concentrações totais do metal de interesse e de outros metais ligantes, supondo-se que as soluções possuem composição conhecida, o que está longe da realidade. Além disso, várias interações com componentes do solo são desprezadas na tentativa de simplificar os cálculos.

Um dos programas pioneiros foi o REDEQL (MOREL; MORGAN, 1972) que calculava a especiação e a distribuição de fases pelo método de interação de Newton-Raphson. Modificações e melhorias desse método deram origem a outros programas, tais como: REDEQL2 (McDUFF; MOREL, 1973); MINEQL (WESTALL; ZACHARY; MOREL, 1976); MICROQL (WESTALL, 1979); GEOCHEM (SPOSITO; MATTIGOD, 1980); SOILCHEM (SPOSITO; COVES, 1988); MINTEQ (FELMY; GIRVIN; JENNE, 1984); MINTEQ A2 (ALLISON; BROWN; NOVO-GRADAC, 1991).

O modelo MINTEQ A2 é um dos modelos de equilíbrio geoquímico para sistemas aquosos diluídos mais utilizados. Ele prediz a composição desses sistemas com base nos resultados de análises químicas da amostra a ser modelada. Esse programa inclui um ligante orgânico composto, denominado DOM, para representar o COD. O modelo considera a matéria orgânica como um material complexo, constituído por um conjunto de sítios monopróticos. Foi tomada como base a matéria orgânica dissolvida extraída do Rio Suwanee, EUA (ALLISON; BROWN; NOVO-GRADAC, 1991).

A limitação básica dos modelos de especiação é que sua utilização depende da validade das constantes de estabilidade inseridas nos seus bancos de dados. Além de faltar informação sobre valores confiáveis de constantes para complexos entre metais e substâncias

húmicas, as reações de complexação entre estes ainda são pouco compreendidas. A estequiometria 1:1 é tradicionalmente assumida devido à dificuldade em se determinar tal proporção com ligantes que contém mistura tão complexa de sítios de ligação.

A atividade ou a concentração efetiva de metais pesados na solução do solo varia consideravelmente dependendo do tipo de solo, do método de extração e do tempo. Por exemplo, Kabata-Pendias e Pendias (1987), estudando solos e métodos de obtenção da solução do solo, encontraram concentrações variando de 1-135 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu; 1-570 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn e 0,01-300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd em solução. Os metais apresentam caráter tóxico e são passíveis de serem absorvidos pelas plantas e animais, quando os mesmos encontram-se na solução do solo. Uma típica solução do solo pode conter trinta metais e ligantes em concentrações significativas e, aproximadamente, 300 complexos solúveis (SPOSITO, 1981).

Diversos métodos podem ser utilizados na determinação da atividade de íons livres não complexados na solução do solo (NORVELL, 1971; GARDINER, 1974; BAKER; AMACHER; DOTY, 1977; FUJII; HENDRICKSON; COREY, 1983; AMACHER, 1984; FITCH; HELMKE, 1989; HIRSCH; BONIN, 1990). Para alguns íons, a atividade pode ser calculada utilizando eletrodos seletivos, porém, para a maioria dos elementos a atividade deve ser calculada após a correção da concentração total do elemento, levando em consideração a formação de complexos solúveis.

A composição e a forma iônica da solução do solo são importantes para a maioria dos aspectos da química do solo, sendo a composição boa indicadora da biodisponibilidade dos nutrientes. O procedimento tradicional para a obtenção da solução envolve o deslocamento da solução a partir de uma coluna com solo úmido. Este procedimento requer grande quantidade de amostra de solo, consome muito tempo e demanda considerável experiência no acondicionamento das colunas. Devido à dificuldade de obtenção da solução do solo, diversas relações entre solução e extrato de solo têm sido utilizadas. Isto é possível mediante observação de boa relação entre força iônica da solução e a condutividade elétrica do extrato do solo, permitindo a predição de quantidades relativas de cátions na solução, parâmetros importantes nos estudos de nutrição de plantas (GILLMAN; BELL, 1977).

Independentemente do método empregado, a extração da solução do solo é lenta, porque somente um pouco de amostra pode ser extraída ao mesmo tempo. Isto pode levar a problemas, porque a composição da solução deve mudar substancialmente durante o período de

armazenamento antes de ser obtida (QUIAN; WOLT, 1990). Para obtenção de resultados que se aproximem de sua verdadeira composição, a solução do solo deve ser extraída imediatamente após a amostragem (EDMEADES; WHEELER; CLINTON, 1985) ou ser coletada diretamente no campo, por exemplo, com o uso de lisímetros. No geral, a força iônica da solução do solo aumenta durante o período de armazenamento ou incubação do solo. Entre os cátions, os maiores aumentos nas concentrações são normalmente observados para Ca e Mg (CURTIN; SMILLIE, 1983).

Estudos hidropônicos mostram correlação positiva entre a absorção pela planta e a atividade do metal livre (BELL; JAMES; CHANEY, 1991). Isto se deve ao fato que apenas o metal livre pode atravessar o plasmalema e entrar no citoplasma da célula. Íons metálicos quelados com ligantes orgânicos ou complexados com ligantes inorgânicos na solução do solo não podem ser absorvidos diretamente, mas precisam ser separados dos ligantes por um processo de troca. Na prática, porém, torna-se difícil medir a atividade do íon livre na solução do solo.

A solução do solo apresenta uma dinâmica muito grande, e os elementos que se encontram dissolvidos são afetados pelas cinéticas de várias reações, como o equilíbrio entre ácido e base, complexação iônica, precipitação e dissolução de sólidos, oxidação, redução e trocas iônicas (CHAVES; PAVAN; MIYAZAWA, 1991). Na região tropical, devido à intensa intemperização dos minerais do solo, a solução apresenta baixa concentração de nutrientes (STARK; JORDAN, 1978), confirmando a necessidade de introdução via adubações, aplicação de corretivos para manutenção de nível de fertilidade adequado.

O problema da medida de concentração ou da atividade de íons, nutrientes ou quaisquer substâncias na solução do solo tem sido abordado há muito tempo por pesquisadores interessados em ciência do solo. Mesmo assim, nenhuma solução plenamente satisfatória foi até hoje apresentada, talvez devido à própria complexidade do sistema solo-solução. O método mais comumente utilizado consta da agitação de certa quantidade de solo com uma solução extratora, em dada proporção e por determinado tempo. Várias críticas podem ser impostas a este procedimento, a principal dela por envolver a completa destruição do arranjo natural do sistema poroso solo-solução do solo (REICHARDT et al., 1977).

Apesar das grandes dificuldades de trabalho com a solução do solo, variabilidade de métodos de obtenção, dependência das condições edafoclimáticas, o estudo da solução com

detalhamento em nível de especiação iônica contribui para a elucidação de dúvidas na química do solo, principalmente, para sistema de tipos de cultivo e para a questão ambiental.

2.8 Emissão de gases do efeito estufa (GEE)

Os seres humanos sempre influenciaram o ambiente. Entretanto, foi somente após o início da Revolução Industrial, em meados do século XVIII, que o impacto das atividades humanas tomou proporções continentais e até mesmo globais. No período que compreende o final do século XIX até os dias atuais a concentração de CO₂ na atmosfera foi alterada de 280 para 380 ppmv (partes por milhão por volume) de CO₂ (INTERNATIONAL PAINEL CLIMATE CHANGE - IPCC, 2007). Isto tem levado ao aumento na temperatura ambiente, além de causar outros efeitos não menos preocupantes na fauna e flora terrestres, como a diminuição de produtividade agrícola em alguns locais, degradação de florestas e elevação no nível do oceano (HANSEN, 2005).

Entre as principais fontes de emissão de carbono para a atmosfera destacam-se algumas atividades: (i) a queima de combustíveis fósseis para produção de energia; (ii) a emissão de gases por veículos; (iii) a produção de gases da indústria química e (iv) mudanças no uso do solo, incluindo desmatamento e o subsequente cultivo das áreas desmatadas (LAL, 2004). Nas nações mais industrializadas, a atividade industrial e a queima de combustíveis fósseis são os principais fatores que contribuem para o efeito estufa, enquanto no Brasil mais de 70% das emissões de gases estão relacionadas a mudanças no uso da terra e à conversão de florestas para o uso agrícola (IZIQUE, 2007).

O termo “*aquecimento global*” refere-se à aceleração do efeito estufa natural, devido às mudanças induzidas por ações antropogênicas no sistema terra-atmosfera (LAL, 1999). A atmosfera terrestre é constituída de gases que permitem a passagem da radiação solar, porém, absorvem grande parte da radiação infravermelha termal, que é emitida pela superfície da terra. Essa propriedade inerente à atmosfera terrestre é denominada “efeito estufa”, o qual é um processo físico natural, porém, a alteração da composição química pode causar variações nas concentrações dos gases do efeito estufa, modificando o balanço de energia do sistema terra-atmosfera (MEIRELES, 1994).

Apesar de ainda existirem controvérsias sobre o efeito das atividades antrópicas poluidoras na mudança climática do planeta, a sociedade vem buscando, especialmente nas

últimas duas décadas, formas de produção mais limpas, reaproveitamento e reciclagem de materiais visando menor produção de poluentes e minimizando o impacto das atividades humanas no ambiente.

Os principais gases do efeito estufa são: vapor d'água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), clorofluorcarbonos (CFC's), hidroclorofluorcarbonos (HCFC's), ozônio (O_3), hexafluoreto de enxofre (SF_6), entre outros. O monóxido de carbono (CO), apesar de não ser propriamente um gás de efeito estufa, é um traçador de atividades humana, como as queimadas e, também, importante gás na química da atmosfera, pois caracteriza atmosferas oxidantes. O hidrogênio molecular (H_2) também é traçador de queimada, além de influenciar na química da atmosfera.

A quantidade de CO_2 emitido para a atmosfera contribui com 50% do efeito estufa, enquanto o CH_4 contribui com 19%, o N_2O com 5%, os CFC's com 15% e outros gases com 11% (IPCC, 2000). A concentração troposférica dos gases traço tem aumentado desde a revolução industrial. Por exemplo, a concentração de CO_2 na atmosfera aumentou de 280 ppm para 366 ppm desde a era pré-industrial até a década de 90 (IPCC, 2000). Da mesma forma, outros gases causadores do efeito estufa tiveram aumentos expressivos: N_2O (288 ppb para 311 ppb) e CH_4 (0,8 ppm para 1,74 ppm).

O CO_2 e o CH_4 emitidos a partir de solos cultivados são resultantes do metabolismo de degradação do carbono orgânico. O metabolismo oxidativo aeróbio do substrato orgânico pelos microrganismos do solo é responsável pela geração de CO_2 como produto final, enquanto o CH_4 é o produto principal do metabolismo anaeróbico (MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

O metano (CH_4) possui vida longa na troposfera e afeta a composição química da atmosfera. Esse gás contribui fortemente para o efeito estufa, porque o CH_4 associa-se direta e indiretamente com o aquecimento global, sendo seu potencial, aproximadamente, 25-60 vezes maior que o CO_2 (ALBRITTON et al., 1995). A abundância do CH_4 aumentou na troposfera numa taxa de, aproximadamente, 20 ppbv ou 1,3% ao ano durante os anos 70 e cerca de 13 ppbv ou 0,8% ao ano, mais recentemente na década de 80 (KHALIL; RASMUSSEN, 1994; PRATHER et al., 1995). As fontes importantes de emissões de CH_4 incluem animais ruminantes, cultivo de arroz, dejetos animais e queima da biomassa vegetal, devendo ser considerado o impacto causado pela mudança do uso da terra é um importante sumidouro de CH_4 (IPCC, 1995).

O óxido nitroso (N_2O) é um gás traço que contribui diretamente para o efeito estufa e possui tempo de vida de 120 anos (SCHINDLBACHER; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN; BUTTERBACH-BAHL, 2004). Estudos realizados nos últimos 100 anos determinaram que o seu potencial no aquecimento global é cerca de 300 vezes maior que o do CO_2 (IPCC, 2001). A maioria do N_2O é produzida por processos microbiológicos do solo como nitrificação e desnitrificação (WRAGE; VELTHOF; OENEMA, 2001). A nitrificação é um processo de oxidação aeróbica de amônio a nitrito ou nitrato, e a desnitrificação é a redução anaeróbica de nitrato e dinitrogênio (KINNEY et al., 2004). Pesquisas realizadas nas últimas décadas têm identificado que o nitrato e o amônio existentes no solo, o tipo e a porosidade do solo, a temperatura, o pH e a facilidade de metabolizar carbono no solo são controladores da produção de N_2O (PARTON et al., 2001). A emissão de N_2O aumenta com o aumento da temperatura, pois os processos enzimáticos são facilitados como aumento da mesma (SCHINDLBACHER; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN; BUTTERBACH-BAHL, 2004). A agricultura também exerce grande influência na emissão de N_2O , pois a fertilização aumenta a emissão de N_2O do solo (ROBERTSON; PAUL; HARWOOD, 2000). Tilman et al. (2001) sugerem que será significativo o aumento na emissão deste gás pelo uso de fertilizantes e pesticidas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Histórico da área

A área estudada localiza-se na zona rural do município de Piracicaba (22°42'30'' S, 47°38'01'' W), São Paulo, Brasil (Figuras 1 e 2). O local de estudo tem uma área de, aproximadamente, 3 ha, e o tipo de solo predominante na área é o Neossolo Litólico em associação com Cambissolo. Este solo é intensamente cultivado com cana-de-açúcar e pastagens na região de Piracicaba.

Em março de 2005 houve suspeita de contaminação de parte da área de uso agrícola, na qual haviam sido descartados resíduos em quantidade não conhecida. A área havia sido arada pelo proprietário, que desconhecia a origem do resíduo que havia sido depositado. Técnicos do órgão ambiental do estado de São Paulo – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb) realizaram amostragens da camada superficial do solo e, após análise, informaram que a área vistoriada estava contaminada por metais oriundos do resíduo disposto.

Após a contaminação do local, foram aplicadas 10 t ha⁻¹ de calcário dolomítico para que houvesse indisponibilização dos metais na área, na tentativa de evitar lixiviação e contaminação da água de um córrego adjacente. Atualmente a área encontra-se cercada e com quatro poços de monitoramento da água subterrânea instalados.

Figura 1 – Mapa de localização e vias de acessos à área investigada

Figura 2 - Imagem aérea do entorno da área de estudo

3.2 Meio físico

A área estudada localiza-se no município de Piracicaba, região centro-oeste do Estado de São Paulo, tendo a seguinte coordenada de referência: latitude 22° 38' 52,4", longitude 47° 42' 15,8". O clima da região é do tipo Cwa, segundo a classificação de Köppen, classificado como tropical de altitude, com chuvas de verão e seca no inverno, sendo os meses de junho, julho e agosto os mais secos. A temperatura média do mês mais quente ultrapassa 22°C, e do mês mais frio é inferior a 16°C. As médias anuais de temperatura e precipitação são, respectivamente, 21,6° C e 1.230 mm (EMBRAPA, 2003). A Figura 3 mostra o extrato do balanço hídrico mensal do município de Piracicaba, na qual se observa-se que ocorrem déficits hídricos de abril a setembro, com máximo déficit em agosto.

Figura 3 – Extrato do balanço hídrico mensal

Fonte: (<http://www.bdclima.cnpm.embrapa.br/resultados/balanco.php?UF=&COD=423>)

Geologicamente, a área está inserida na Formação Corumbataí, Grupo Passa Dois, caracterizada por siltitos, argilitos e folhelhos arroxeados a acinzentados, com ou sem cimentação carbonática e, subordinadamente, camadas de arenitos finos. Nestas rochas ocorrem intercalações de camadas, ora com predomínio de matriz de argilominerais, ora com predomínio do arcabouço constituído por quartzo e feldspatos (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT, 1981a). Em termos geomorfológicos, a área está inserida na Província da Depressão Periférica Paulista (Figura 4). Os perfis estudados assentam-se sobre siltitos, o que lhes imprime elevados conteúdos de silte.

Figura 4 – Divisão geomorfológica do Estado de São Paulo. Modificado de IPT (1981)

Os solos estudados estão inseridos na Unidade de Mapeamento L1-3, segundo a Carta Pedológica Semi-Detalhada do Estado de São Paulo, Folha de Piracicaba. Essa Unidade, cujos solos foram classificados utilizando-se a antiga legenda de solos brasileiros, foi designada de Solo Litólico eutrófico ou distrófico, A moderado, proeminente ou chernozêmico, substrato segmentos indiscriminados do Grupo Passa Dois (OLIVEIRA et al., 1989). Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos atualmente vigente no país (EMBRAPA, 2006), os solos da Unidade L1-3 são denominados de Neossolo Litólico eutrófico ou distrófico.

Para o presente trabalho foram descritos e amostrados dois perfis de solos. O perfil P1 (Figura 5a), localizado na área contaminada, corresponde a um NEOSSOLO LITÓLICO Chernossólico fragmentário, textura média, imperfeitamente drenado (EMBRAPA, 2006). Pela classificação da Soil Taxonomy corresponde a um Entisol (ESTADOS UNIDOS, 1999) e pela classificação da Food and Agriculture Organization (FAO) a um Leptosol (FAO, 2006). Devido ao SiBCS não contemplar solos com atividade antrópica, fez-se sua classificação baseada nos atributos morfológicos e analíticos, considerando-o como um corpo natural. O perfil P2 (Figura 5b), distante aproximadamente 200 m do P1 e na mesma cota altimétrica, corresponde a um CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico, epieutrófico, A moderado, textura argilosa, moderadamente drenado, também classificado pela Soil Taxonomy como um Inceptisol (ESTADOS UNIDOS, 1999) e pela FAO como um Cambisol. Em comum mostram a pequena

espessura do solum e os elevados conteúdos de silte. Na tabela 2 estão os resultados da análise química e física do solo, enquanto a descrição morfológica dos perfis encontra-se na tabela 3.

Figura 5 – Perfil do Neossolo Litólico referente à área contaminada. Nota-se a presença dos resíduos de coloração negra variando de espessura no perfil (a); perfil de Cambissolo Háplico da área adjacente cultivada com cana-de-açúcar (b)

Tabela 2 - Caracterização química para fins de levantamento das amostras dos solos da área contaminada (Perfil P1) e adjacente cultivada com cana-de-açúcar (Perfil P2)

Horizonte	argila	silte	areia	pH	C org	SB	CTC	V	m	
---- cm ----	----- g kg ¹ -----			H ₂ O	KCl 1mol L ⁻¹	g kg ⁻¹	----- mmol _c kg ⁻¹ -----	%		
NEOSSOLO LITÓLICO Chernossólico fragmentário, textura argilosa, imperfeitamente drenado										
Ap1 (0 - 22)	330	23	44	7,1	6,8	19	225	227	99	0
Ap2 (0 - 25)	230	14	63	6,8	6,8	19	377	392	96	0
Cr1 (25 - 41)	380	23	39	7,8	7,2	12	201	218	92	0
Cr2 (41 - 53)	460	26	28	7,2	6,7	9	180	189	96	0
R (53 - 60+)	430	25	32	6,5	5,2	6	92	110	84	0
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico, epieutrófico, A moderado, textura argilosa, moderadamente drenado										
Ap (0 – 11)	250	39	35	6,5	5,1	13	42	66	64	0
AB (11 - 27)	280	42	30	6,2	4,7	10	35	64	55	5
Bi (27 – 43)	350	37	28	5,1	3,7	9	19	57	34	38
Cr (43 - 80+)	380	29	33	5,4	3,6	10	15	116	13	83

Tabela 3 – Principais atributos morfológicos do solo da área contaminada (Perfil P1) e área adjacente cultivada com cana-de-açúcar (Perfil P2)

Horizonte (cm)	Cor úmida	Textura	Estrutura	Consistência úmida	Plasticidade molhado	Pegajosidade	Transição
NEOSSOLO LITÓLICO Chernossólico fragmentário, textura argilosa, imperfeitamente drenado							
Ap1 (0 - 22)	5 YR 3/2	argilosa c/ cascalho	moderada média e pequena granular	Solta, firme nos fragmentos de rocha	plástico	pegajoso	ondulada clara
Ap2 * (0 - 25)	5 YR 3/1	argilosa média cascalhenta	moderada média e pequena granular	solta	ligeiramente plástico	ligeiramente pegajoso	ondulada abrupta
Cr1 ** (25 - 41)	variegado de 5YR 4/2 com 5YR 5/4	argilosa cascalhenta	moderada médios e pequenos blocos subangulares	firme	plástico	pegajoso	
Cr2 (41 - 53)	variegado de 5YR 4/1 com 5YR 6/4	argilosa cascalhenta	rocha parcialmente decomposta, estrutura original da rocha				
R (53 - 60+)							
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico, epieutrófico, A moderado, textura argilosa, moderadamente drenado							
Ap (0 - 11)	7YR 4/2	argilosa	moderada médios e pequenos blocos subangulares que se desfazem em forte pequeno muito pequeno granular	friável	plástico	pegajoso	plana clara
AB (11 - 27)	variegado de 7YR 4/2 com 7YR 5/4	argilosa	médios e pequenos blocos subangulares que se desfazem em moderada granular	firme	plástico	pegajoso	plana clara
Bi (27 - 43)	7YR 4/4 c/ mosqueado 7YR 5/6	argilosa	moderada médios e pequenos blocos subangulares	firme	muito plástico	muito pegajoso	plana clara
Cr (43 - 80+)	variegado de 5YR 4/1 com 2,5YR 5/4		presença de fragmentos de rocha				

* O horizonte Ap2 é o residuo com fragmento de metal, vidro, plástico, borracha, pilha e bastante cascalho.

** Fragmento de rocha ocupando 60% do volume do horizonte.

3.3 Caracterização inicial da área

Para verificação da distribuição e da extensão da contaminação por metais na área que recebeu o resíduo (Figura 6), foram abertas trincheiras para avaliação de perfis do solo em alguns pontos. O material contaminante foi distinguido pela sua cor escura, que denotava contraste marcante com o solo do local (Figura 7). Devido à aração profunda com arado de discos, uma camada de material contaminado foi incorporada a cerca de 0,2 a 0,4 m da superfície. Conseqüentemente, uma camada de solo (misturada com resíduo) de mesma extensão recobriu o material contaminante. Este fato ocorreu para toda a área, seguindo um mesmo padrão de distribuição.

Figura 6 – Vista geral da área contaminada

Na área contaminada foram encontrados no solo teores totais de Ba, Pb, Cu, Ni e Zn em níveis acima dos valores orientadores de intervenção para área agrícola estabelecidos pela CETESB (2001b).

A área denominada “controle” (Figura 8) situa-se anexa à área de estudo e apresenta-se como Área de Preservação Permanente (APP). A escolha da APP como área controle foi baseada em duas características: i) a área sempre foi caracterizada como área de proteção. Portanto, considerou-se que não tivesse sofrido qualquer tipo de intervenção que alterasse as características químicas, físicas ou biológicas do solo; e ii) a APP situa-se em cota topográfica

menor que a da área investigada. Assim, garante-se que qualquer movimentação dos contaminantes para fora da área seria imediatamente detectada na área controle.

Figura 7 – Foto do perfil do solo contrastando com o material contaminante

Figura 8 – Vista geral da divisa da área de preservação permanente (a) e a área investigada (b)

Análise do solo da área em questão feita no Laboratório de Qualidade do Solo do Instituto Agronômico de Campinas (IAC) mostrou os seguintes valores médios: $MO = 27 \text{ g dm}^{-3}$; $pH_{H_2O} = 7,6$; $P_{\text{resina}} = 43 \text{ mg dm}^{-3}$; $K = 2,8$; $Ca = 291$; $Mg = 54$; $Na = 3,0$; $H+Al = 8$; $SB = 347,3 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $V = 98\%$. O meio estava predominantemente alcalino (pH elevado), devido à calagem feita em abril de 2005, sendo aplicadas em torno de 10 t ha^{-1} de calcário dolomítico, o que justifica os elevados teores de cálcio no solo. Os teores totais de metais (Tabela 4) foram obtidos após digestão em forno de microondas, de acordo com o método do EPA 3050B/6010B (ESTADOS UNIDOS, 1996).

Tabela 4 - Teores totais de metais pesados, expressos em base seca, presentes no solo da área investigada

Amostra	As	Ba	Pb	Cu	Cr	Ni	V	Zn
	----- mg kg^{-1} -----							
1	1,5	314,9	340,9	195,6	114,5	53,4	82,0	1841,2
2	1,2	686,9	623,1	1471,1	17,0	120,5	91,2	3230,3
3	1,3	325,5	1165,0	445,0	229,0	44,7	83,6	3473,8
4	1,7	609,8	258,0	256,1	135,4	51,5	93,1	2032,8
5	1,9	316,6	228,2	146,1	103,5	34,4	76,8	1894,1
6	1,9	337,7	200,0	175,2	108,5	30,4	106,1	1976,6
7	2,2	273,7	181,6	198,1	104,8	39,5	93,0	1379,6
8	0,8	341,5	201,2	151,1	124,8	47,8	89,8	1783,9
9	1,0	875,6	842,2	408,1	291,7	51,0	57,7	2473,9
10	1,3	361,7	176,3	698,7	88,4	100,4	55,8	1621,7
11	0,8	483,1	449,9	991,4	192,9	59,8	56,3	2909,0
12	1,1	287,2	240,6	304,2	114,8	53,1	51,2	1870,2
CONTROLE	1,2	110,7	13,6	6,7	35,9	2,1	68,7	23,4
Referência	3,5	75	17	35	40	13	275	60
Alerta	15	150	72	60	75	30	-	300
Intervenção	35	300	180	200	150	70	-	450

3.4 Caracterização do resíduo

Uma amostra do resíduo disposto na área foi encaminhada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) para análise. Não foram detectados compostos orgânicos voláteis na amostra. A análise qualitativa do extrato orgânico por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM) do resíduo revelou a presença de ftalato de octila, ftalato de butila, ftalato de pentila e octadecenamida. Foi feita a caracterização do resíduo de acordo com as normas ABNT NBR 10.004 (Resíduos Sólidos – Classificação), ABNT NBR 10.005 (Lixiviação) e ABNT NBR 10.006 (Solubilização).

A determinação de metais foi realizada inicialmente por espectrometria de emissão óptica por plasma com acoplamento induzido (ICP-OES) e, posteriormente, por espectroscopia

de absorção atômica. A determinação de Hg foi feita por espectroscopia de absorção atômica de vapor a frio, a determinação de fenóis totais, sulfetos e cromo hexavalente, cianetos, nitratos, fluoretos e sulfatos foi feita por espectrofotômetro UV – Visível Femto 700 plus. A chama do espectrômetro de emissão óptica por plasma do extrato lixiviado mostrou-se muito intensa. Desta forma, o extrato foi analisado por espectrometria de absorção atômica. No entanto, não foi possível determinar As e Se por essa técnica devido à baixa sensibilidade do equipamento. Também não foi possível determinar fluoretos e sulfatos nos extratos, pois houve saturação do sistema de cromatografia de íons, possivelmente, devido à alta dureza dessa solução ($24.670 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$). Alternativamente, as concentrações de cloretos e nitratos foram determinadas por argentometria e espectrometria de ultravioleta, respectivamente.

Para o extrato solubilizado, as concentrações de Cd e Pb ficaram acima das concentrações da listagem G (padrões para ensaio de solubilização, retirados da norma ABNT NBR 10.004). Em relação ao extrato de lixiviação, as concentrações desses metais ficaram acima dos valores estabelecidos na listagem F (concentração – limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação, retirados da norma ABNT NBR 10.004), dando ao resíduo característica tóxica. A norma ABNT NBR 10.004 não estabelece limites para os parâmetros analisados na massa bruta. Entretanto, a concentração de Pb está acima dos valores orientadores de prevenção para solo estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), que é de 72 mg kg^{-1} . Os demais elementos determinados ficaram abaixo do valor de prevenção. De acordo com a norma ABNT NBR 10.004:2004, tomando-se como base os resultados dos extratos lixiviado e solubilizado, o resíduo foi classificado como Classe I (PERIGOSO).

3.5 ESTUDO I

3.5.1 Análises químicas para fins de fertilidade

Após as análises preliminares feitas no IAC, foi selecionado o quadrante que apresentou maiores teores de metais, e nesse quadrante foi amostrado, aleatoriamente, um ponto nas profundidades de 0-0,2 m (solo + resíduo); 0,2-0,4 m (somente resíduo) e 0,4-0,6 m (somente solo), utilizando quatro repetições desse ponto em laboratório. Também foi coletada amostra nas mesmas profundidades numa área de mata (controle) e numa área próxima cultivada com cana-de-açúcar. As análises foram realizadas no Laboratório de Química do Solo do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP. Foram determinados os teores biodisponíveis extraídos com

DTPA pH 7,3 (ABREU; ABREU; ANDRADE, 2001), considerado o extrator-padrão para o Estado de São Paulo, e com o extrator Mehlich-III (MEHLICH, 1984), muito utilizado em estudos desta natureza.

Os valores de pH foram determinados potenciometricamente em suspensões de terra fina secar ao ar (TFSA) em cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pHCaCl_2) na proporção solo:solução de 1:2,5 (RAIJ; QUAGGIO, 2001). Os teores de fósforo, cálcio e magnésio foram extraídos pela resina trocadora de íons (RAIJ; QUAGGIO, 2001). Este método, no entanto, não foi adequado para a avaliação das amostras coletadas na área contaminada, pois, devido à presença do resíduo, houve floculação da resina, e os valores variaram muito entre as repetições (Figura 9). Por este motivo, os teores de fósforo foram extraídos também por Mehlich-I (MEHLICH, 1953), e os de cálcio e magnésio com cloreto de potássio 1 mol L^{-1} (CANTARELLA et al., 2001). Por apresentar menor oscilação no momento de leitura do extrato, o potássio foi extraído por Mehlich I (MEHLICH, 1953). O fósforo foi determinado por colorimetria; cálcio e magnésio por espectrometria de absorção atômica, e potássio por fotometria de emissão de chama.

Figura 9 – Resina floculada quando utilizada para extração de fósforo, cálcio e magnésio em amostras contendo o resíduo

Os teores de sulfato foram extraídos com solução de fosfato monocálcico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (CANTARELLA; PROCHNOW, 2001). O alumínio trocável foi extraído por solução de KCl 1 mol L^{-1} , e determinado por titulação com solução de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (QUAGGIO; RAIJ, 2001). A acidez total ($\text{H}+\text{Al}$) foi determinada com solução de acetato de cálcio 1 mol L^{-1} , com posterior titulação com hidróxido de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (QUAGGIO; RAIJ, 2001). O boro foi extraído com cloreto de bário em microondas e determinação por colorimetria pelo método

Azometina-H (ABREU, ABREU; ANDRADE, 2001). Os teores de carbono orgânico foram determinados pelo método volumétrico, após oxidação com dicromato de potássio (CANTARELLA; QUAGGIO, 2001).

3.5.2 Extração seqüencial

A extração seqüencial foi realizada nas amostras empregando-se algumas frações do método adaptado por Silveira et al. (2006) para solos tropicais, pois não há fracionamento dos óxidos, como descrito por estes autores. As frações foram: (i) trocável (F1); (ii) ligada a carbonatos (F2) (devido ao pH elevado das amostras); (iii) ligada à matéria orgânica (F3); (iv) ligada a óxidos de Fe, de Al e de Mn (F4); e (v) residual (F5). Para realizar a extração seqüencial, pesou-se o equivalente a 1 g do material seco (solo e/ou resíduo) peneirado a 100 mesh e adicionou-se em tubos de centrífuga de policarbonato. Em seguida procederam-se às extrações descritas a seguir:

1) Trocável (F1): as amostras foram equilibradas por 2h com 15 mL de CaCl_2 0,1 mol L^{-1} . Agitaram-se por 2h em agitador horizontal, à temperatura ambiente. Esta fração foi adaptada por Silveira et al. (2006), substituindo o MgCl_2 1 mol L^{-1} do método de Tessier, Campbell e Bisson (1979) e o $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L^{-1} do método de Ahstrom e Parker (1999), por ser o cálcio um elemento mais abundante e comum no solo.

2) Carbonatos (F2): extraída com 30 mL de NaOAC 1 mol L^{-1} (pH 5), com agitação de 5h em agitador horizontal, a temperatura ambiente. Essa fração foi incorporada ao método devido ao pH elevado das amostras causado pela aplicação de 10 t ha^{-1} de calcário após a contaminação da área.

3) Matéria Orgânica (F3): extraída com 5 mL de NaOCl 5% com pH ajustado a 8,5. Os tubos de centrífuga foram colocados em banho-maria a 90°C por 30 min. As amostras foram centrifugadas, filtradas, e foi recolhido o sobrenadante. Esse procedimento foi repetido por quatro vezes.

4) Óxidos de Al, de Fe e de Mn (F4): nessa fração não houve fracionamento dos óxidos e foi obtida com uso do oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} + ácido oxálico 0,2 mol L^{-1} + ácido ascórbico 0,1 mol L^{-1} ajustado a pH 3 (SCHWERTMANN, 1964). As amostras foram agitadas com 40 mL de solução extratora em banho-maria a 90°C por 30 min. O procedimento de extração foi realizado na ausência de luz para que não houvesse degradação do oxalato.

5) Residual (F5): após F4, o material foi seco em estufa com circulação forçada a 60°C, moído, homogeneizado e pesado. Essa fração foi obtida após digestão total com HNO₃ + HF + água ultrapura em forno de microondas, de acordo com o método do EPA 3052 (ESTADOS UNIDOS, 1996).

Entre cada extração sucessiva a amostra foi suspensa com 5 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹, para deslocar a solução anterior que pode ter permanecido no tubo e para limitar a readsorção do metal (AHNSTROM; PARKER, 1999). Todas as suspensões foram centrifugadas a 1225 x g por 10 min e filtradas. Os extratos das frações F1 e F2 e F3 foram acidificados a 1% com HNO₃, e nos extratos de F4 foi adicionada uma gota de tolueno, para evitar o crescimento de microrganismos nos extratos. Os metais foram determinados em cada fração por ICP-OES, e foi calculado o índice de recobrimento utilizando como critério controle dos resultados obtidos o limite máximo de erro tolerável igual a $\pm 20\%$, sendo: Recuperação (%) = (Σ teores metal nas frações/ teor total) x 100. O grau de recuperação ($100 \pm 20\%$) foi utilizado como critério de controle de qualidade das análises (SILVEIRA; ALLEONI; CHANG, 2008). Os teores totais foram determinados segundo o método da EPA 3052 com digestão em forno de microondas com HNO₃ + HF + água ultrapura (ESTADOS UNIDOS, 1996).

3.5.3 Especiação iônica da solução do solo

Utilizaram-se câmaras duplas de difusão (CDD), modificadas de DePinto (1982), na qual cada unidade é separada por uma membrana seletiva (Figura 10). Em uma das unidades da câmara foi adicionada a amostra de terra, resíduo ou solo+resíduo, enquanto na outra foi adicionada somente água. Optou-se por não usar solução eletrolítica próxima à força iônica da solução do solo devido à composição do resíduo, o que poderia ocasionar precipitações. Sendo assim, ambas as unidades foram preenchidas com água ultrapura. A membrana que separou as duas unidades apresentava poros de diâmetro de 0,45 μm e permitia que as fases sólida e líquida reagissem e entrassem em equilíbrio através de difusão da fase líquida. O diâmetro das membranas que separam as unidades foi escolhido para que não houvesse passagem de metais ligados à fase coloidal em solução, definida como partículas solúveis de diâmetro superior a 0,45 μm (YIN et al., 2002).

Figura 10 – Conjunto de câmaras duplas de difusão, sistema de rotação e condutivímetro utilizados para obtenção dos extratos em que foi realizada a especiação

No laboratório, foram realizados três experimentos com as CDD (1- somente resíduo; 2- solo+resíduo e 3- somente solo). Nos três tratamentos foram utilizadas quatro repetições em laboratório. Dois gramas de material fino seco ao ar foram colocados em uma das unidades da câmara enquanto na outra somente água. A quantidade de resíduo escolhida foi baseada na dose máxima (relação solo:resíduo (1:1) permitida pela legislação americana (USEPA), considerando-se o metal que estivesse presente em concentração mais elevada no resíduo).

As câmaras foram preenchidas com água ultrapura, através da qual os metais, na sua forma iônica, podiam difundir-se de um dos lados da câmara para o outro. Os conteúdos das câmaras foram agitados constantemente, com o auxílio de agitadores mecânicos até que fosse atingido o equilíbrio, o qual foi constatado quando as condutividades elétricas das soluções em ambas as unidades da câmara se igualaram (Figura 11). Após o equilíbrio, alíquotas das soluções eletrolíticas das câmaras foram coletadas. As soluções foram filtradas em filtros Whatman APFF, microfibras de vidro borosilicatado sem resina ligante para filtração de precipitados finos, GF/F de 0,7 μm de diâmetro de poros e 25mm de diâmetro de membrana, calcinados a 500°C por 5h para posterior determinação dos cátions, ânions e de carbono orgânico dissolvido (COD).

Figura 11 - Representação esquemática da Câmara Dupla de Difusão e sistema de agitação

Nas soluções contidas nas câmaras foram determinados os teores de cátions e de ânions, além do COD. Os cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+}) e os metais (Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}), além de P e S foram determinados por espectrofotômetro com plasma Jobim Yvon acoplado (ICP-OES). O Na^+ e o K^+ foram determinados por espectrofotometria de emissão em chama (FES). Já os teores de NO_3^- , Cl^- e NH_4^+ foram determinados com espectrofotômetro FEMTO-432 acoplado ao sistema FIA (Flow Injection Analysis).

A especiação iônica da solução do solo foi realizada com os cátions (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}), ânions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-}) e o COD. As concentrações dos cátions e ânions em solução foram utilizadas para o cálculo das espécies livres e complexadas e atividade dos metais pesados, com auxílio do programa Visual MINTEQ A2 versão 4.0 (GUSTAFSSON, 2004). A especiação química de metais pesados na fase líquida, resultante da mistura de solo não contaminado com água, de solo contaminado com água, de resíduo com água foram analisados na forma de delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições para cada tratamento. Os resultados foram analisados com uso do programa estatístico SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 2002).

3.6 ESTUDO II

3.6.1 Emissão de gases do efeito estufa (GEE)

Para avaliar as taxas das emissões de CO_2 , de N_2O e de CH_4 nas amostras foi conduzido um experimento, em condições ambientais controladas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), da USP. Foram

coletadas cinco amostras (consideradas repetições) de cada um dos tratamentos de amostras na área contaminada (nas profundidades 0-0,2 m – solo+resíduo; 0,2-0,4 m – somente resíduo e 0,4-0,6 m – somente solo) e na área adjacente cultivada com cana-de-açúcar (amostras coletadas nas mesmas profundidades), área esta que tem recebido o mesmo manejo que recebia a área de cana-de-açúcar contaminada antes da deposição do resíduo. Cinco amostras padrão dos gases CO_2 , N_2O e CH_4 foram incluídas nas análises para avaliação da taxa de emissão de gases.

As amostras foram secas ao ar (TFSA), homogeneizadas, peneiradas em malha de 2 mm, sendo removidos os restos de raízes. As incubações foram realizadas utilizando 80 g das amostras de cada tratamento e um béquer com 20 mL de água para manter constante o grau de umidade das amostras, que foram acondicionados em recipiente de vidro (800 mL) (Figura 12). As amostras foram mantidas com grau de umidade próximo a 60 % do volume total de poros (VTP) em uma sala fechada de incubação a 25°C. A quantidade de CO_2 , de N_2O e de CH_4 evoluídos foi medida a cada dois dias nos primeiros 15 dias; a cada quatro dias nos 15 dias posteriores do primeiro mês e a cada 15 dias no segundo mês.

Figura 12 – Amostra incubada para análise de emissão de gases do efeito estufa (a); amostra aberta para realização da troca do ar atmosférico no interior dos frascos (b)

A cada análise, os frascos de incubação foram abertos para realizar a troca do ar atmosférico no interior dos frascos. Foram coletadas alíquotas dos gases, e as concentrações emitidas pelas amostras incubadas foram determinadas por cromatografia gasosa no equipamento Shimadzu GC-14A (Figura 13) (PAUL et al., 1999; HOLLAND et al., 2000).

Figura 13 – Coleta da alíquota da amostra (a); Injeção da amostra no equipamento para determinação da emissão de gases do efeito estufa (b)

3.7 Forma de análise dos resultados

- EXPERIMENTO I: foi utilizada a estatística descritiva, comparando resultados em termos de médias para a especiação e médias e desvios padrões para as análises de rotina. Para os resultados dos extratores DTPA e Mehlich-III e da extração sequencial foram feitas análises de correlação simples (SAS, 2002).

- EXPERIMENTO II (emissão de gases CO_2 , N_2O e CH_4): as taxas acumuladas de emissão de CO_2 , de N_2O e de CH_4 foram submetidas à análise de variância (ANOVA two-way), e as médias comparadas por meio do teste de LSD ($p < 0,05$), utilizando-se o programa estatístico SAS (SAS, 2002). Foi realizada Análise de Componentes Principais (ACP), usando o programa CANOCO versão 4.0 (TER BRAAK; SMILAUER, 1998). Foram realizadas análises de correlação canônica (ACC) entre as variáveis. Adicionalmente, as variáveis foram submetidas à análise canônica discriminante (ACD) para identificar quais delas foram mais relevantes na diferenciação das áreas amostradas (CRUZ-CASTILHO et al., 1994; BARETTA et al., 2005; MALUCHE-BARETTA; AMARANTE; KLAUBERG-FILHO, 2006), de acordo com seu valor indicador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO I

4.1.1 Resultados da análise química das amostras de terra

Os teores de H+Al na área contaminada são maiores nas amostras de solo do que nas de solo+resíduo, provavelmente, devido à calagem feita após a contaminação (foram aplicadas 10 t ha⁻¹ de calcário) e devido ao efeito de diluição pelo resíduo, uma vez que o mesmo praticamente não possui H+Al (Tabela 5). Os teores de Al³⁺ são mais elevados nas amostras sem o resíduo, devido ao pH mais baixo, pois em valores acima de pH > 5,5 ocorre precipitação do Al³⁺ na forma de Al(OH)₃. Nas amostras de solo sob mata e sob cana-de-açúcar cultivada, estes valores quase não variaram ao longo do perfil de solo, o que está de acordo com os valores de pH dessas amostras.

Tabela 5 - Valores médios de pH (CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹), de carbono orgânico (Corg), de Al³⁺, H+Al e CTC nos tratamentos

Tratamento	Profundidade	pH	C org	Al ³⁺	H + Al	CTC _{efetiva}
	----- m -----	CaCl ₂	g kg ⁻¹	-----	mmol _c kg ⁻¹	-----
Solo+Resíduo	0 - 0,2	6,3 ± 0,2	13 ± 0,7	0,4 ± 0,1	6,0 ± 0,5	86,9
Resíduo	0,2 - 0,4	6,8 ± 0,2	23 ± 1,4	0,3 ± 0,1	0,9 ± 0,5	61,4
Solo	0,4 - 0,6	4,2 ± 0,1	8 ± 0,4	23,2 ± 0,3	59 ± 4,6	89,0
Mata	0 - 0,2	5,0 ± 0,1	16 ± 0,3	0,6 ± 0,1	26,9 ± 1,7	59,0
Mata	0,2 - 0,4	5,0 ± 0,0	8 ± 0,9	0,6 ± 0,1	23,1 ± 1,2	38,7
Mata	0,4 - 0,6	5,0 ± 0,0	7 ± 0,3	0,6 ± 0,1	21,9 ± 1,0	41,0
Cana	0 - 0,2	5,2 ± 0,1	14 ± 0,3	0,5 ± 0,1	32,4 ± 1,7	90,5
Cana	0,2 - 0,4	5,3 ± 0,0	12 ± 0,5	0,7 ± 0,1	30,7 ± 1,7	93,4
Cana	0,4 - 0,6	5,4 ± 0,1	13 ± 0,6	0,6 ± 0,1	30,0 ± 2,9	86,4

O teor de carbono orgânico do solo sofreu alterações devido à presença de resíduo (Tabela 5). Contudo, esse efeito não pode ser relacionado ao resíduo do solo contaminado, já que a matriz desse resíduo é predominantemente inorgânica. O resíduo de sucata metálica apresenta teores elevados de óleos e graxas, mas estes não são detectados na determinação de carbono orgânico pelo método da oxidação pelo dicromato (GONÇALVES, 2008). Sugere-se que algum composto inorgânico pode ter sido oxidado pelo dicromato e contabilizado como carbono orgânico. Nas amostras de solo sob mata, foram encontrados menores teores de MO em camadas subsuperficiais pelo efeito de diluição, uma vez que a MO se deposita e acumula em superfície,

atuando como fonte de nutrientes. Nas amostras de solo sob cana-de-açúcar, estes valores se mantêm praticamente constantes devido ao cultivo da área, ocorrendo revolvimento do solo e incorporação da M.O.

A resina extraiu mais fósforo no resíduo (maior teor de P nas amostras de solo+resíduo e de resíduo somente), do que o extrator Mehlich-I (Tabela 6). Isso pode ter ocorrido devido à saturação e floculação da resina, causadas, provavelmente, pelo elevado teor de óleos e graxas presentes no resíduo. Nas amostras de solo sob cana-de-açúcar houve teores mais altos de P extraído nas camadas subsuperficiais, provavelmente, por efeito de preparo do solo e adubação no fundo do sulco de plantio. Nas amostras de solo sob mata, tanto por resina como por Mehlich-I, os teores de P foram menores em profundidade, devido aos menores valores de MO, uma vez que a MO se deposita e acumula em superfície em solos não impactados por ação humana.

Tabela 6 - Valores médios e desvios padrões de P resina e P Mehlich-I; S-SO₄²⁻; B e K nos tratamentos

Tratamento	Profundidade	P Resina	P Mehlich-I	S-SO ₄ ²⁻	B	K Mehlich-I
	----- m -----	----- mg kg ⁻¹ -----				mmol _c kg ⁻¹
Solo+Resíduo	0 - 0,2	9,6 ± 0,9	7,8 ± 0,3	5,6	13,9	0,33
Resíduo	0,2 - 0,4	64,7 ± 9,9	2,2 ± 0,2	21,3	17,5	0,14
Solo	0,4 - 0,6	1,7 ± 0,3	2,6 ± 0,3	14,5	13,0	0,26
Mata	0 - 0,2	6,9 ± 0,8	5,5 ± 0,6	6,1	10,8	0,40
Mata	0,2 - 0,4	3,3 ± 0,4	1,4 ± 0,1	7,0	11,1	0,20
Mata	0,4 - 0,6	1,0 ± 0,2	0,3 ± 0,1	9,8	11,0	0,18
Cana	0 - 0,2	20,7 ± 8,8	12,0 ± 1,1	3,9	10,4	0,19
Cana	0,2 - 0,4	49,2 ± 38,7	16,3 ± 0,2	4,1	10,3	0,18
Cana	0,4 - 0,6	66,7 ± 63,5	16,4 ± 0,5	5,8	10,2	0,16

Na extração com Mehlich-I houve menor variação nos teores de P entre as repetições do que na extração com resina. Segundo Lin; Busscher e Douglas (1983), solos com pH alto favorecem a precipitação do fosfato de cálcio, e em solos com pH baixo, o P é fixado na forma de fosfatos de alumínio e de ferro. Souza et al. (2006) verificaram que a calagem pode aumentar a disponibilidade de P, entretanto, altas quantidades de calcário favorecem a precipitação do P devido ao aumento do Ca²⁺ na solução do solo. Extratores ácidos são mais eficazes na dissolução de fosfatos de cálcio, enquanto a presença de ânions, como fluoreto, hidroxila e, em menor

escala, lactato, citrato e bicarbonato, que atuam como trocadores de ligantes, como na resina, favorecem a liberação do P ligado a Fe e Al (RAIJ, 2004).

A resina de troca de ânions usada para a extração do P do solo tem propriedades que permitem a avaliação apenas do P-lábil. A mistura de resina aniônica com resina catiônica favoreceu a extração o P, pois reduziu a força iônica e a concentração de íons divalentes da solução, fatores que aumentaram a atividade de P em solução, favorecendo sua transferência do solo para a resina (VAIDYANATHAM; TALIBUDEEN, 1970). Porém, com o tempo prolongado de agitação (16 horas), pode ocorrer a dissolução de formas de P precipitadas como fosfato de cálcio e superestimar o P-lábil. Os extratores ácidos destroem os sítios de adsorção de P, agindo pela dissolução de formas específicas de P, não se adequando à extração de P-lábil (GATOBONI et al., 2002). A resina foi desenvolvida para otimização da extração de P do solo, porém a inclusão da resina de troca catiônica viabilizou a extração de Ca, Mg e K. A extração de P pela resina parece viável desde que as amostras não tenham recebido aplicação de resíduo e nem calcário recentemente, pois estas situações peculiares podem afetar o funcionamento do extrator, superestimando os valores de P, como no presente estudo.

As amostras de resíduo apresentaram teores de sulfato mais elevados do que as demais, porém o sulfato provavelmente tenha lixiviado no perfil, fazendo com que os teores nas amostras de solo da área contaminada ficassem mais elevados do que na mistura solo + resíduo. Os teores de sulfato também foram mais altos em subsuperfície nas amostras de solo sob mata e de solo sob cana-de-açúcar (Tabela 6). Essa hipótese de lixiviação de sulfato é factível num solo de textura média como o Neossolo Litólico. Segundo Raij et al. (1997), teores de S acima de 10 mg dm^{-3} são considerados altos.

A aplicação do resíduo elevou as concentrações de metais pesados (Ba, Cu, Ni, Pb e Zn) e de boro no solo, extraído por método da água quente. Segundo Raij et al. (1997), concentrações de B acima de $0,6 \text{ mg dm}^{-3}$ já são altas. Esse aumento da concentração de B no solo foi, provavelmente, devido à alta concentração desse elemento no resíduo, já que o mesmo possuía teor de 270 mg kg^{-1} de B. As amostras de resíduo e solo + resíduo apresentaram maiores teores de B do que as amostras de solo somente (Tabela 6). No solo sob mata e no solo sob cana-de-açúcar os teores de B também foram altos, embora menores do que nas amostras com resíduo, o que pode ser resultante do material de origem deste solo (local de possível ocorrência de turmalina como material de origem), já que a área de mata não sofreu ação antrópica, enquanto a

de cana-de-açúcar não recebe fertilizantes contendo elevados teores do elemento. Tanto nas amostras de solo sob mata como de solo sob cana-de-açúcar não houve praticamente alteração no teor do elemento em profundidade (Tabela 6). Segundo Santos (2005), a maior disponibilidade do B está entre valores de pH 5 e 7, diminuindo acima e abaixo destes valores.

Os teores de K foram menores no resíduo do que nas amostras de solo+resíduo e de solo somente. Já nas áreas de referência, os teores de K foram mais baixos em profundidade no solo sob mata e permanecem praticamente constantes no solo sob cana-de-açúcar (Tabela 6). Trabalhando com amostras dessa mesma área contaminada, Gonçalves (2008) não encontrou relação significativa do K com a proporção de solo contaminado, mostrando que o resíduo não contribui para adição desse elemento ao solo, mesmo o resíduo apresentando teor de K de 800 mg kg^{-1} .

Os teores de Ca e Mg das amostras extraídos pela resina variaram entre as repetições. A extração feita por KCl 1 mol L^{-1} apresentou pouca variação entre repetições, sendo os resultados mais coerentes do que os extraídos pela resina. Devido aos altos valores de pH das amostras, houve, provavelmente, formação de carbonatos de Ca, que são formas não solúveis que podem ter sido extraídas pela resina, superestimando os valores de Ca solúvel. Os elevados teores de Ca podem ser explicados pela aplicação de 10 t ha^{-1} de calcário feita na área após a contaminação. Nas amostras de solo sob mata houve menores teores de Ca em profundidade, o que não ocorreu no solo sob cana, devido ao preparo e revolvimento desse solo (Tabela 7). A resina trocadora de íons parece ter superestimado os teores de Ca trocável no solo. Esses resultados estão de acordo com os relatados por Soratto e Crusciol (2008) que, ao testarem a resina e o KCl na extração de Ca e Mg, encontraram valores de Ca trocável superiores quando extraídos pela resina em área que recebeu calcário recentemente. No processo de extração pela resina, pode ocorrer fragmentação de partículas de calcário de maior dimensão ($> 0,30 \text{ mm}$) devido à ação física da esfera de vidro, aumentando a superfície de contato destas com a solução. Por sua vez pode ocorrer dissolução de frações do corretivo que ainda se encontravam sem reagir no solo devido ao longo tempo de agitação (16 horas), e, conseqüentemente, superestimativa do teor de Ca trocável. Assim, a extração com KCl (RAIJ et al., 2001) parece ser mais coerente para Ca trocável em solos onde recentemente foram aplicados corretivos em superfície. Porém, há necessidade de mais estudos a esse respeito.

Tabela 7 - Valores médios e desvios padrões de Ca e Mg extraídos pela resina e Ca e Mg extraídos por KCl nos tratamentos

Tratamento	Profundidade	Ca Resina	Ca KCl	Mg Resina	Mg KCl
	----- m -----	----- mmol _c kg ⁻¹ -----			
Solo+Resíduo	0 - 0,2	44,8 ± 7,7	64,9 ± 2,5	25,5 ± 1,6	21,3 ± 0,5
Resíduo	0,2 - 0,4	192,4 ± 141,1	50,9 ± 2,6	44,5 ± 20,5	10,1 ± 0,5
Solo	0,4 - 0,6	464,8 ± 94,4	48,7 ± 3,1	71,5 ± 9,5	16,8 ± 0,4
Mata	0 - 0,2	162,8 ± 217,3	34,3 ± 1,7	39,9 ± 30,3	23,7 ± 0,7
Mata	0,2 - 0,4	64,2 ± 31,2	22,7 ± 0,8	23,4 ± 15,1	15,2 ± 0,6
Mata	0,4 - 0,6	268,8 ± 171,4	25,7 ± 2,6	53,2 ± 17,5	14,5 ± 0,1
Cana	0 - 0,2	300,3 ± 179,9	62,2 ± 7,2	57,2 ± 25,9	27,6 ± 1,8
Cana	0,2 - 0,4	112,2 ± 5,1	66,3 ± 4,0	40,5 ± 9,5	26,3 ± 0,9
Cana	0,4 - 0,6	271,7 ± 183,6	60,9 ± 2,1	68,0 ± 30,6	24,7 ± 0,5

Teores mais elevados de Mg foram encontrados nas camadas subsuperficiais da área contaminada, que são resultados da lixiviação dos produtos da dissolução do calcário (CAIRES et al., 1998). Assim, como observado para o Ca, os teores de Mg extraídos pela resina na área contaminada que recebeu aplicação de calcário foram maiores que os extraídos com KCl. Nas amostras de solo sob mata houve menores teores em profundidade, enquanto nas amostras de solo sob cana-de-açúcar eles permanecem praticamente constantes (Tabela 7).

4.1.2 Extração dos metais com DTPA e Mehlich-III

Os teores de Ba, Pb, Ni, Cu e Zn extraídos com DTPA variaram, em média, entre 0,6 e 4,6; 0,2 e 11,7; 0,02 e 1,1; 0,4 e 31,4 e 0,03 e 301,8 mg kg⁻¹, enquanto os obtidos pelo método Mehlich-III variaram entre 5,0 e 109,9; 0,6 e 75,5; 0,2 e 26; 0,7 e 141,7 e 0,01 e 2898,6 mg kg⁻¹ (Tabela 8). Em média, os teores extraídos por Mehlich-III foram oito vezes maiores que os extraídos por DTPA para os metais estudados. Esses resultados são explicados pelo fato das soluções ácidas extraírem quantidades próximas do total, devido ao seu potencial em dissolver certas estruturas que retém metais no solo (ABREU et al., 1995). Trabalhando com solos franco siltoso e franco arenoso, tratados com tipos de lodo, Mulchi et al. (1991) verificaram que os extratores ácidos (Mehlich-I e Mehlich-III) extraíram mais Fe, Mn e Zn do que o DTPA, para todas as doses e tipos de lodo utilizados. O extrator Mehlich-III é considerado o mais apropriado e o mais econômico para a análise de terra em laboratório devido à sua capacidade de extrair do solo, simultaneamente, vários nutrientes (TRAN et al., 1990). Este método foi adaptado a partir

do extrator Mehlich-II, pela associação do princípio da quelação (EDTA) com a acidez, para melhorar a eficiência de extração dos micronutrientes.

Tabela 8 - Teores médios de Ba, Pb, Ni, Cu e Zn extraídos por Mehlich-III e por DTPA

Tratamento	Profundidade	Mehlich-III				
		Ba	Pb	Ni	Cu	Zn
	----- m -----	----- mg kg ⁻¹ -----				
Solo+Resíduo	0 - 0,2	30,5 ± 0,3	12,9 ± 1,0	3,4 ± 0,0	14,3 ± 0,6	273,6 ± 4,9
Resíduo	0,2 - 0,4	22,0 ± 2,3	75,5 ± 2,5	26,0 ± 1,5	141,7 ± 9,7	2898,6 ± 181,4
Solo	0,4 - 0,6	5,0 ± 2,0	5,2 ± 0,8	0,9 ± 0,1	3,3 ± 0,4	40,3 ± 5,4
Mata	0 - 0,2	40,8 ± 1,2	1,0 ± 0,3	0,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,9 ± 1,2
Mata	0,2 - 0,4	14,5 ± 1,8	1,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	< 0,1 ± 0,0
Mata	0,4 - 0,6	14,4 ± 0,9	1,4 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,7 ± 0,0	< 0,1 ± 0,0
Cana	0 - 0,2	106,2 ± 7,2	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,0	2,2 ± 0,2	3,2 ± 0,2
Cana	0,2 - 0,4	105,1 ± 7,7	0,8 ± 0,2	0,4 ± 0,0	2,7 ± 0,3	5,3 ± 0,7
Cana	0,4 - 0,6	109,9 ± 3,5	1,3 ± 0,2	0,5 ± 0,0	3,1 ± 0,1	17,8 ± 0,7
DTPA						
		----- mg kg ⁻¹ -----				
Solo+Resíduo	0 - 0,2	1,5 ± 0,0	3,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	5,5 ± 0,1	67,9 ± 1,1
Resíduo	0,2 - 0,4	0,8 ± 0,0	11,7 ± 0,6	1,1 ± 0,0	31,4 ± 1,3	301,8 ± 11,9
Solo	0,4 - 0,6	0,6 ± 0,0	3,1 ± 0,1	0,4 ± 0,0	1,7 ± 0,1	14,5 ± 1,3
Mata	0 - 0,2	2,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,8 ± 0,0	0,9 ± 0,1
Mata	0,2 - 0,4	0,7 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,1 ± 0,1
Mata	0,4 - 0,6	0,9 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,1
Cana	0 - 0,2	4,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0	< 0,1 ± 0,0	0,8 ± 0,0	1,2 ± 0,1
Cana	0,2 - 0,4	4,2 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,9 ± 0,0	1,5 ± 0,1
Cana	0,4 - 0,6	4,6 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,1 ± 0,0	1,1 ± 0,0	4,9 ± 0,5

A solução extratora de DTPA é uma das mais utilizadas nos laboratórios de solo do Brasil, embora tenha sido desenvolvida para solos mais alcalinos (LINDSAY; NORVELL, 1978), que se opõem aos solos brasileiros, predominantemente ácidos. O DTPA é um extrator de referência, utilizado no Estado de São Paulo. Entretanto, existe muita discussão sobre a eficiência desse quelante para solos contaminados numa extração simultânea de metais, pois o excesso de metais pode exceder a capacidade de saturação do quelante (RIBEIRO FILHO, 2003; VÁZQUES et al., 2005).

Enquanto Mulchi et al. (1991) observaram que os extratores DTPA, Mehlich-I e Mehlich-III foram igualmente eficientes na avaliação dos teores disponíveis de Ni, Cu e Zn para plantas de fumo cultivadas em solos que receberam lodo de esgoto, Abreu et al. (1995) verificaram que eles foram ineficientes na avaliação da disponibilidade de Ni e Pb para plantas de

trigo, e de Pb para plantas de feijão, em 31 amostras de solos do Estado de São Paulo. Por outro lado, Abreu, Abreu e Andrade (1998) verificaram que DTPA e Mehlich-III foram igualmente eficientes na avaliação da disponibilidade de Pb em área contaminada, podendo ser utilizados no acompanhamento do impacto ambiental causado pelo elemento. Mulchi et al. (1991) e Abreu et al. (1995) trabalharam com solos que apresentavam menores concentrações de Pb do que o utilizado por Abreu, Abreu e Andrade (1998). Anjos e Mattiazzo (2001) também verificaram que, em solos tratados com lodo de esgoto, os extratores DTPA e Mehlich-III não foram eficientes na previsão da disponibilidade de Ni e Pb e o Mehlich-III foi mais eficiente que o DTPA na previsão da disponibilidade de Cu e Zn para o milho. Em cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto, Oliveira e Mattiazzo (2001) verificaram que as soluções de DTPA e Mehlich-III apresentaram eficiência na avaliação da disponibilidade de Zn, mas não na de Cu. Oliveira et al. (2002) constataram, em solo que recebeu aplicações de composto de lixo urbano por dois anos consecutivos, que os extratores DTPA e Mehlich-III apresentaram capacidade semelhante e limitada na avaliação da disponibilidade de Ni, Pb, Cu e Zn para a cana-de-açúcar.

Os teores de Ba extraídos no solo sob cana-de-açúcar pelo extrator Mehlich-III estão acima dos valores de referência de qualidade permitidos pela Cetesb (75 mg kg^{-1}). Os elevados teores de Ba contidos no solo sob cana-de-açúcar podem ser resultantes da aplicação de algum resíduo nesta área (fato comum na região), já que foram refeitas as extrações e os resultados elevados de Ba para essa área foram confirmados. Os teores de Zn ($> 450 \text{ mg kg}^{-1}$) extraídos por Mehlich-III ficaram acima do valor de intervenção agrícola estabelecidos pela Cetesb (que caracterizam área contaminada) em todas as amostras que contêm resíduos (CETESB, 2005).

Foi observada correlação linear positiva entre os teores de metais extraídos por DTPA e Mehlich-III, com elevados valores de coeficiente de determinação (R^2) (Figura 14). Simonete e Kiehl (2002) encontraram correlações positivas entre os extratores Mehlich-III e DTPA para Fe, Mn, Cu e Zn, embora os extratores tenham diferido na capacidade de extração dos metais. Correlações positivas entre os extratores HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Mehlich-III e DTPA na determinação dos teores de Cu e Zn foram encontrados por Oliveira (2000), em Latossolo Vermelho Amarelo tratado ou não com lodo de esgoto.

Figura 14 - Relação entre os teores de metais extraídos por DTPA e Mehlich-III considerando todos os tratamentos

4.1.3 Extração seqüencial de metais

4.1.3.1 Bário

A maior parte do Ba esteve na fração residual em todas as amostras (até 77,4%), seguido da fração trocável (até 28,8% nas amostras de solo sob cana-de-açúcar) (Tabela 9). Nestas amostras, a fração menos representativa para associação com o Ba foi a orgânica (Figura 15). Os teores de Ba extraídos por DTPA e Mehlich-III se correlacionaram positivamente com o teor de Ba da fração trocável, apresentando elevados coeficientes de correlação ($r = 0,87^{**}$ e $r = 0,89^{**}$, respectivamente), porém não se correlacionaram com o teor de Ba total. É importante, do ponto de vista ambiental, que os teores extraíveis por DTPA e Mehlich III sejam baixos e que haja correlação desses teores disponíveis do Ba com a fração trocável do elemento no solo, mas não com seu teor total, pois o conteúdo total do elemento fornece o conhecimento da sua reserva no solo, enquanto a fração trocável é uma medida mais direta da probabilidade de eventuais efeitos prejudiciais ao ambiente (CAMARGO et al., 2000).

Tabela 9 - Distribuição dos teores de Ba nas frações da extração seqüencial nos tratamentos

Tratamento	Prof.	Frações - Ba					Total
		Trocável	Carbonatos	M.O.	Óxidos	Residual	
	--- m ---	mg kg ⁻¹					
Solo+Resíduo	0 - 0,2	25,3	25,5	4,8	16,3	155,2	227,0
Resíduo	0,2 - 0,4	42,5	86,8	15,5	104,8	674,9	924,4
Solo	0,4 - 0,6	28,7	13,4	3,9	2,1	144,9	192,9
Mata	0 - 0,2	31,6	13,0	1,9	14,3	138,8	199,4
Mata	0,2 - 0,4	17,6	6,0	0,0	16,9	138,8	179,2
Mata	0,4 - 0,6	17,5	6,1	0,0	17,1	136,3	177,0
Cana	0 - 0,2	55,0	25,0	3,9	10,0	97,0	190,9
Cana	0,2 - 0,4	55,2	25,1	3,8	9,3	107,7	201,0
Cana	0,4 - 0,6	56,6	28,1	3,8	10,5	103,6	202,6

Em todas as amostras o teor total de Ba foi superior ao valor de prevenção que é de 150 mg kg⁻¹ e no resíduo está acima do valor de intervenção agrícola (300 mg kg⁻¹) estipulado pela Cetesb (CETESB, 2005), o que justifica, entre outros fatores, a interdição da área.

Figura 15 - Porcentagem de Ba distribuído nas frações da extração sequencial em cada tratamento
SR – solo+resíduo (0-0,2m); **R** – resíduo (0,2-0,4m); **S** – solo (0,4-0,6m); **M1** – mata (0-0,2m); **M2** – mata (0,2-0,4m); **M3** – mata (0,4-0,6m); **C1** – cana-de-açúcar (0-0,2m); **C2** – cana-de-açúcar (0,2-0,4m) e **C3** – cana-de-açúcar (0,4-0,6m)

4.1.3.2 Chumbo

O Pb esteve predominantemente associado à fração residual (de 34 a 80% do teor total). A área sob cana-de-açúcar apresentou elevados teores de Pb trocável, chegando a 14% do Pb total (Tabela 10). Os teores de Pb estiveram acima do valor de referência de qualidade de solo da Cetesb (17 mg kg^{-1}) somente na área contaminada. Na camada superficial (0-0,2 m) do solo da área contaminada os valores estiveram acima dos valores de prevenção (72 mg kg^{-1}), enquanto no resíduo ficaram muito acima dos valores de intervenção agrícola (180 mg kg^{-1}) (CETESB, 2005). Os teores de Pb extraídos por DTPA e Mehlich-III não apresentaram correlação com a fração trocável de Pb, porém se correlacionaram positivamente com o teor de Pb total ($r = 0,95^{**}$ e $r = 0,98^{**}$, respectivamente). Dentre os metais pesados, o Pb tem-se destacado como um dos maiores poluentes do meio, o que pode ser atribuído, principalmente, ao seu largo uso industrial (indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, tintas e corantes) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000). A reabilitação de solos contaminados com esse elemento é de grande importância, visto ser forte a pressão que este contaminante exerce no equilíbrio e na qualidade dos ecossistemas.

Tabela 10 - Distribuição dos teores de Pb nas frações da extração sequencial nos tratamentos

Tratamento	Prof.	Frações - Pb					Total
		Trocável	Carbonatos	M.O.	Óxidos	Residual	
----- m -----		mg kg ⁻¹ -----					
Solo+Resíduo	0 - 0,2	0,6	4,9	< 0,1	22,9	43,9	72,3
Resíduo	0,2 - 0,4	0,6	156,4	< 0,1	304,3	534,2	995,4
Solo	0,4 - 0,6	1,0	1,9	< 0,1	3,0	11,1	17,0
Mata	0 - 0,2	0,6	< 0,1	< 0,1	3,5	3,4	7,5
Mata	0,2 - 0,4	0,7	< 0,1	< 0,1	5,9	3,4	10,0
Mata	0,4 - 0,6	0,6	< 0,1	< 0,1	4,8	5,4	10,7
Cana	0 - 0,2	0,6	< 0,1	< 0,1	1,3	2,8	4,6
Cana	0,2 - 0,4	0,6	< 0,1	< 0,1	0,3	3,6	4,5
Cana	0,4 - 0,6	0,6	< 0,1	< 0,1	1,0	3,7	5,3

Independentemente dos tratamentos, esse metal ficou, preferencialmente, nas frações pouco disponíveis (Figura 16). Estudando doses de Cd (1,25; 2,5; 5,0 mg kg⁻¹) e Pb (250; 500 e 1000 mg kg⁻¹) adicionadas há dez anos em seis solos do Rio Grande do Sul, Costa et al. (2007) encontraram o Pb concentrado nas frações orgânica e residual e pequenas porcentagens de Pb nas frações solúvel em água e trocável em todos os tratamentos. Araújo et al. (2002) verificaram em 12 classes de solos brasileiros que o Pb apresentou alta afinidade pelo grupo funcional OH presente na superfície de caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e baixa afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas.

Figura 16 - Porcentagem de Pb distribuído nas frações da extração sequencial em cada tratamento
SR – solo+resíduo (0-0,2m); **R** – resíduo (0,2-0,4m); **S** – solo (0,4-0,6m); **M1** – mata (0-0,2m); **M2** – mata (0,2-0,4m); **M3** – mata (0,4-0,6m); **C1** – cana-de-açúcar (0-0,2m); **C2** – cana-de-açúcar (0,2-0,4m) e **C3** – cana-de-açúcar (0,4-0,6m)

Gimeno-García, Andreu e Boluda (1996) estudaram a incidência de metais pesados, como impurezas de fertilizantes e pesticidas aplicados aos solos agrícolas, tendo encontrado que as adições mais significativas foram de Mn, Zn, Co e Pb. Esses resultados concordam com os encontrados por Frank, Ishida e Suda (1976) que avaliaram a contaminação com metais pesados em 296 campos agrícolas que utilizaram agroquímicos e encontraram aumento nos teores de Pb, As, Cu e Zn.

Borges e Coutinho (2004) estudaram o efeito do pH e da aplicação de biossólido sobre a distribuição de metais em um Neossolo Quartzarênico e um Latossolo Vermelho cultivados com plantas de milho, e verificaram, no LV, diminuição ($p < 0,05$) dos teores do metal na fração trocável e acréscimos nas frações orgânica e de óxidos (não-cristalinos e cristalinos), indicando que o Pb foi mais retido por esses materiais em valores mais elevados de pH. Segundo Shuman (1998), aumentos no pH diminuem a disponibilidade do metal por meio de reações de precipitação e por aumento da adsorção em colóides de carga variável. Em termos relativos à soma das frações, Borges e Coutinho (2004) observaram que, no LV, as frações do solo que desempenharam papel mais importante foram a de óxidos de Fe e de Al não-cristalinos (26,8%), cristalinos (37,1%) e residual (33,1%). No RQ, além da fração residual (78,0%), as frações mais fitodisponíveis (trocável 3,2% e orgânica 13,6%) apresentaram importante porção do total do elemento, dada sua menor capacidade tampão, comparada ao LV.

Melo et al. (2008) trabalharam com doses de Cu, Pb, Cd e Zn em solo incubado com e sem calagem e cultivado com mucuna preta e observaram redução dos teores trocáveis dos metais com a calagem e aumento nas frações matéria orgânica, óxidos de ferro amorfo e cristalino. O Pb no solo sem calagem esteve ligado às frações trocável, matéria orgânica e óxidos de ferro cristalino. A aplicação de calcário resultou, em média, em redução de 71% do Pb na fração trocável. Wowk e Melo (2005) estudaram amostras de solo de várzea em cinco perfis contaminados por Pb resultante de efluentes de empresa recicladora de sucatas de baterias no município de Paula Freitas (PR). Os autores encontraram a maior parte do Pb ligado aos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade.

No presente experimento o predomínio do Pb foi na fração residual, devido ao elevado valor de pH do solo, confirmando o comportamento típico desse metal, ou seja, alta retenção, baixa mobilidade e biodisponibilidade (KABATA-PENDIAS, 2001). Por esse motivo, o Pb é considerado um dos metais menos móveis no solo, podendo ser complexado pela matéria

orgânica, adsorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em condições de alto pH (McBRIDE, 1994).

4.1.3.3 Níquel

Na amostra de resíduo, o Ni concentrou-se na fração residual (48%) e óxidos (36%), enquanto nas amostras de solo houve predominância do metal associado às frações trocável (de 36 a 65% do teor total) e ligada aos óxidos (de 33 a 62% do teor total) (Tabela 11). Os teores de Ni nas amostras de resíduo foram superiores aos valores de intervenção agrícola determinados pela Cetesb (70 mg kg⁻¹) (CETESB, 2005). Gonçalves (2008) trabalhou com amostras da mesma área contaminada e observou que mais de 50% do Ni esteve ligado às frações orgânica e carbonatos, as quais apresentam certa disponibilidade. No presente trabalho, do Ni não residual, a maior quantidade esteve associada às frações trocável e óxidos de Fe e Mn (Figura 17). Os teores de Ni extraídos por DTPA e Mehlich-III se correlacionaram com a fração trocável do elemento, porém com baixos coeficientes de correlação ($r = 0,67^{**}$ e $r = 0,49^{**}$, respectivamente) e apresentaram elevados coeficientes de correlação com o Ni total ($r = 0,85^{**}$ e $r = 0,96^{**}$, respectivamente).

Em sistema de adsorção competitiva de metais em 14 solos do Estado de São Paulo, Moreira (2004) afirmou que a competição entre os metais diminuiu a adsorção máxima dos mesmos e encontrou, como seqüência mais comum de adsorção, $Cu > Cd > Zn > Ni$, sendo a retenção de Ni, Zn e Cd mais dependente de interações eletrostáticas como os sítios de troca da fase sólida, e a retenção de Cu mais dependente de interações covalentes com as estruturas dos minerais. Fontes e Gomes (2003) estudaram a adsorção competitiva de metais em amostras de solos tropicais e observaram que com o aumento das concentrações adicionadas, alguns metais como Cu, Cr e Pb mantiveram sua elevada afinidade com a superfície dos solos, enquanto Ni, Zn e Cd foram deslocados das superfícies adsorventes dos mesmos.

Tabela 11 - Distribuição dos teores de Ni nas frações da extração sequencial nos tratamentos

Tratamento	Prof. m	Frações - Ni					Total
		Trocável	Carbonatos	M.O.	Óxidos	Residual	
		mg kg ⁻¹					
Solo+Resíduo	0 - 0,2	3,4	< 0,1	0,2	5,9	< 0,1	9,4
Resíduo	0,2 - 0,4	2,9	18,8	0,4	48,5	64,1	134,7
Solo	0,4 - 0,6	2,3	< 0,1	< 0,1	1,1	< 0,1	3,4
Mata	0 - 0,2	1,9	< 0,1	0,1	1,0	< 0,1	3,0
Mata	0,2 - 0,4	1,7	< 0,1	< 0,1	1,0	< 0,1	2,7
Mata	0,4 - 0,6	1,8	< 0,1	< 0,1	1,1	< 0,1	2,8
Cana	0 - 0,2	1,5	< 0,1	< 0,1	1,0	< 0,1	2,6
Cana	0,2 - 0,4	1,3	< 0,1	< 0,1	1,0	< 0,1	2,3
Cana	0,4 - 0,6	2,2	< 0,1	< 0,1	1,3	< 0,1	3,5

Figura 17 - Porcentagem de Ni distribuído nas frações da extração sequencial em cada tratamento
SR – solo+resíduo (0-0,2m); **R** – resíduo (0,2-0,4m); **S** – solo (0,4-0,6m); **M1** – mata (0-0,2m); **M2** – mata (0,2-0,4m); **M3** – mata (0,4-0,6m); **C1** – cana-de-açúcar (0-0,2m); **C2** – cana-de-açúcar (0,2-0,4m) e **C3** – cana-de-açúcar (0,4-0,6m)

Discordando dos resultados desse experimento, Borges e Coutinho (2004) estudaram o efeito do pH e da aplicação de biossólido sobre a distribuição de metais em um Neossolo Quartzarênico (RQ) e um Latossolo Vermelho (LV) cultivados com plantas de milho e observaram que a maior proporção de Ni esteve associado às frações: residual, 71,0 e 88,4 % e óxidos de Fe e Al cristalinos, 22,5 e 4,3 %, no LV e RQ, respectivamente. As frações mais fitodisponíveis (trocável e orgânica), somadas, representaram apenas 0,2 % no solo argiloso e 7,4 % no arenoso, resultados estes semelhantes aos encontrados por Canet et al. (1998). Utilizando nove solos contaminados por quatro fontes de contaminantes nos Estados Unidos, Ma e Rao (1997) observaram que o Ni esteve na maior parte ligado à fração residual nesses solos

contaminados (até 94%), o que corrobora os resultados de Gupta e Chen (1975) e Tessier, Campbell e Bisson (1980).

Gaivizzo (2001) estudou os efeitos da aplicação de lodo petroquímico, durante seis anos, na mobilidade de Cu, Ni, Pb, Zn e Cd em um Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico, e a sua relação com as formas químicas dos metais no solo nove anos após a última aplicação. As extrações sequenciais revelaram maiores quantidades de Cu e Pb nas frações orgânica e residual; o Ni e o Zn ocorreram, principalmente, na fração mineral, enquanto o Cd se distribuiu eqüitativamente nas frações mineral e orgânica. Amaral Sobrinho, Velloso e Oliveira (1997) incubaram amostras do horizonte Bt de um Podzólico Vermelho-Amarelo com resíduo siderúrgico durante 18 meses e observaram decréscimo na solubilidade de Zn, Mn, Pb, Ni, Cd e Cu avaliados por extração sequencial. Com o fracionamento, foi possível concluir que esse decréscimo estava relacionado à passagem da forma trocável àquelas menos móveis, ligadas a óxidos e residual.

4.1.3.4 Cobre

O Cu predominou em todas as amostras na fração residual (de 39 a 56%) e ligado aos óxidos (25 a 36%), exceto para as amostras de resíduo, onde houve predominância da fração residual (39%), seguida da fração ligada a carbonatos (32%) (Tabela 12). A fração orgânica representou, em média, 6% nas amostras da área contaminada, 13% na área sob mata e 11% na área sob cultivo de cana-de-açúcar (Figura 18). A fração ligada à matéria orgânica nas amostras contendo resíduo foi pouco expressiva devido à matriz do mesmo ser inorgânica e ao elevado pH das amostras.

Tabela 12 - Distribuição dos teores de Cu nas frações da extração sequencial nos tratamentos

Tratamento	Prof.	Frações - Cu					Total
		Trocável	Carbonatos	M.O.	Óxidos	Residual	
	--- m ---	mg kg ⁻¹					
Solo+Resíduo	0-0,2	2,4	5,6	5,9	30,8	39,4	84,1
Resíduo	0,2-0,4	2,9	246,3	9,6	208,4	300,6	767,7
Solo	0,4-0,6	3,6	2,5	4,1	11,8	24,7	46,7
Mata	0-0,2	2,6	0,0	5,0	10,9	15,6	34,0
Mata	0,2-0,4	2,8	0,0	3,9	9,4	15,6	31,6
Mata	0,4-0,6	2,3	0,0	3,6	8,5	16,1	30,5
Cana	0-0,2	2,3	0,0	4,6	11,6	23,6	42,2
Cana	0,2-0,4	2,3	0,0	4,6	10,3	21,5	38,6
Cana	0,4-0,6	2,4	0,0	4,6	11,1	22,5	40,6

Figura 18 - Porcentagem de Cu distribuído nas frações da extração sequencial em cada tratamento
SR – solo+resíduo (0-0,2m); **R** – resíduo (0,2-0,4m); **S** – solo (0,4-0,6m); **M1** – mata (0-0,2m); **M2** – mata (0,2-0,4m); **M3** – mata (0,4-0,6m); **C1** – cana-de-açúcar (0-0,2m); **C2** – cana-de-açúcar (0,2-0,4m) e **C3** – cana-de-açúcar (0,4-0,6m)

Os teores de Cu extraídos por DTPA e Mehlich-III não se correlacionaram com os teores trocáveis, porém apresentaram elevadas correlações positivas com o teor total de Cu ($r = 0,99^{**}$ e $r = 0,98^{**}$, respectivamente). Nas amostras que continham o resíduo os teores de Cu estiveram acima dos valores de prevenção (60 mg kg^{-1}) e nas amostras de resíduo somente os teores foram superiores aos valores de intervenção agrícola estabelecidos pela Cetesb (200 mg kg^{-1}) (CETESB, 2005).

Nascimento, Fontes e Melício (2003) e Borges e Coutinho (2004) observaram que, na maioria das vezes, a adição de calcário reduz as quantidades de Cu encontrado na fração orgânica. Na área do presente estudo, isso pode ter ocorrido após aplicação de 10 t ha^{-1} de calcário. Sims (1986) e Sims e Kline (1991) também observaram diminuição do teor de Cu na fração orgânica após elevação do pH do solo, seguida de aumentos nas frações de óxidos e residual. Segundo Basta et al. (1993), o pH foi o principal atributo que contribuiu para o aumento da adsorção do metal na fase sólida do solo. Verificou-se, pelos resultados, que o Cu pode ter sido mais adsorvido na fração mineral do solo em valores mais elevados de pH.

A imobilidade do Cu normalmente é atribuída à formação de complexos organo-metálicos estáveis (WILLIAMS et al., 1980; TAYLOR et al., 1995) e de baixa solubilidade. Além da complexação com substâncias orgânicas, Matos et al. (1996) salientaram que a

imobilidade do Cu pode ser devida também a sua ligação à frações não trocáveis do solo, o que foi comprovado por Amaral Sobrinho, Velloso e Oliveira (1997), os quais verificaram num Podzólico Vermelho-Amarelo com baixos teores de matéria orgânica, que o Cu adicionado via resíduo siderúrgico estava quase que totalmente ligado a fração residual e a óxidos de Fe e Mn. Ma e Rao (1997) avaliaram nove solos contaminados por quatro fontes de contaminantes nos Estados Unidos e obtiveram que a distribuição do Cu seguiu a ordem: residual > orgânica > óxidos de Fe e Mn > carbonatos > trocável > solúvel. Gupta e Chen (1975) e Hickey e Kittrick (1984) também obtiveram a maior parte do Cu associado à fração residual em solos e sedimentos. Basílio et al. (2005) trabalharam com fracionamento de metais em resíduos de mineradoras de ferro e encontraram o Cu distribuído nas frações residual, óxidos e íons trocáveis.

Pereira et al. (2007) encontraram a fração residual como a fração predominante e a oxidável a de menor expressão ao trabalharem com fracionamento de As, Co, Cu, Cr, Ni e Zn em amostras de sedimentos de áreas de remanso do Rio das Velhas (MG), local de intensa atividade de mineração. A fração residual é considerada inerte, representando o Cu não extraído nas outras etapas do fracionamento. Ela é composta por minerais primários e secundários, os quais podem reter metais pesados em sua estrutura cristalina, oriundos do substrato geológico natural. Não se espera que estes sejam liberados em um espaço de tempo razoável nas condições normais da natureza. Os metais desta fração são quimicamente estáveis e biologicamente inativos (LIMA et al., 2001).

Pietrzak e McPhail (2004) mencionaram que a conversão do Cu entre as frações é lenta, indicando que esse metal pode permanecer ativo nos solos por longo período, e pode conduzir à lixiviação e ao transporte para camadas mais profundas do solo, podendo haver contaminação de águas subsuperficiais. Os mesmos autores afirmaram que o Cu potencialmente disponível em solos de vinhedos contaminados pelo uso intensivo da calda bordaleza constitui mais de 60% do Cu total nas camadas superiores do solo e esta porcentagem é diminuída com a profundidade. O Cu em solos não contaminados está, principalmente, em frações menos móveis, visto que o Cu potencialmente disponível constitui, aproximadamente, 10% do teor total do Cu ao longo de todo o perfil do solo.

4.1.3.5 Zinco

O Zn foi o elemento que apresentou maior teor no resíduo (Tabela 13). Nas amostras contendo o resíduo houve predominância do Zn ligado à fração carbonatos (até 47%), seguida da fração residual (até 28%). No solo sob mata e sob cana-de-açúcar predominaram as frações orgânica (aproximadamente 50%) e ligada aos óxidos (Figura 19). Os teores de Zn extraídos por DTPA e Mehlich-III se correlacionaram positivamente com os teores trocáveis, porém com baixos coeficientes de correlação ($r = 0,59^{**}$ e $r = 0,58^{**}$, respectivamente). Por outro lado, apresentaram elevados coeficientes de correlação com o teor total ($r = 0,98^{**}$ e $r = 0,99^{**}$, respectivamente). Os teores de Zn estiveram acima do valor de prevenção (300 mg kg^{-1}) nas amostras da área contaminada e no resíduo foram muito superiores aos valores de intervenção agrícola da Cesteb (450 mg kg^{-1}). Os teores de Zn ficaram próximos do valor de referência de qualidade do solo (60 mg kg^{-1}) na área de mata e sob cultivo de cana-de-açúcar (CETESB, 2005).

Os fertilizantes minerais e orgânicos, bem como os corretivos de solo, contém Zn, freqüentemente, como impureza (KIEKENS, 1990; McBRIDE; SPIERS, 2001). As concentrações de Zn em fertilizantes fosfatados variam de $50 - 1450 \text{ mg kg}^{-1}$; em pedras calcárias de $10 - 450 \text{ mg kg}^{-1}$ e em esterco de $15 - 250 \text{ mg kg}^{-1}$ (KIEKENS, 1990). Pezzarossa et al. (1993) trabalharam com a aplicação de fertilizantes fosfatados em hortaliças e encontraram aumento nos teores de Zn com o aumento da dose de adubo aplicada.

Tabela 13 - Distribuição dos teores de Zn nas frações da extração seqüencial nos tratamentos

Tratamento	Prof.	Frações - Zn					Total
		Trocável	Carbonatos	M.O.	Óxidos	Residual	
	--- m ---	----- mg kg ⁻¹ -----					
Solo+Resíduo	0-0,2	5,1	142,5	38,9	132,8	90,0	409,2
Resíduo	0,2-0,4	20,6	4027,8	76,0	2076,0	2434,7	8635,1
Solo	0,4-0,6	23,6	0,0	29,4	40,8	0,0	93,7
Mata	0-0,2	4,6	0,0	30,6	27,0	0,0	62,3
Mata	0,2-0,4	4,7	0,0	30,1	23,0	0,0	57,8
Mata	0,4-0,6	4,0	0,0	28,9	21,8	0,0	54,6
Cana	0-0,2	3,3	0,0	31,0	27,9	0,0	62,2
Cana	0,2-0,4	3,3	0,0	31,1	28,0	0,0	62,4
Cana	0,4-0,6	4,1	0,0	28,6	31,1	0,0	63,9

Figura 19 - Porcentagem de Zn distribuído nas frações da extração sequencial em cada tratamento **SR** – solo+resíduo (0-0,2m); **R** – resíduo (0,2-0,4m); **S** – solo (0,4-0,6m); **M1** – mata (0-0,2m); **M2** – mata (0,2-0,4m); **M3** – mata (0,4-0,6m); **C1** – cana-de-açúcar (0-0,2m); **C2** – cana-de-açúcar (0,2-0,4m) e **C3** – cana-de-açúcar (0,4-0,6m)

Sims (1986) relatou que as formas trocáveis de Mn e Zn foram predominantes em valores de pH inferiores a 5,2, ao passo que, em valores acima deste, resultantes de calagem, predominaram as formas ligadas à matéria orgânica e aos óxidos. Em condições de pouca ou nenhuma acidez, o Zn pode ser facilmente coprecipitado junto aos óxidos de Fe e Al (ROSS, 1994), formar complexos pouco solúveis com a matéria orgânica (ADRIANO, 1986) ou serem fortemente retidos por processos de adsorção específica (KALBASI; RACZ; LOEWEN-RUDGERS, 1978; CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994).

Araújo e Nascimento (2005) trabalharam com Argissolos e Latossolos incubados com lodo de esgoto e cultivados com milho e encontraram Zn nas frações residual > matéria orgânica > trocável > óxido de ferro cristalino > óxido de ferro amorfo. Consolini (1998) verificou que maiores proporções de Zn, aplicado ao solo como $ZnSO_4$, foram encontradas nas formas trocável e ligado à matéria orgânica em solos mais arenosos, comparados aos mais argilosos. Essa autora atribuiu o efeito aos menores teores de argila e óxidos.

Ma e Rao (1997) estudaram nove solos contaminados por quatro fontes de contaminantes nos Estados Unidos e encontraram a maior parte do Zn na fração residual, provavelmente, por sua tendência a tornar-se não disponível nos solos. A maior quantidade de Zn não residual esteve ligada à fração óxidos, devido à elevada constante de estabilidade dos óxidos

de zinco. Nesse trabalho, os autores encontraram a seguinte ordem de distribuição do Zn nas frações: residual > óxidos de Fe e Mn > carbonatos > matéria orgânica > trocável > solúvel em água. Vários autores encontraram a maior parte do Zn ligado à fração óxidos no solo (KUO; HEIMAN; BAKER, 1983; RAMOS; HERNANDEZ; GONZALEZ, 1994).

Em estudo das relações entre as frações de Zn em solo arenoso e a disponibilidade desse micronutriente para *Cynodon* ssp cv. Tifton-85, André et al. (2003) encontraram a distribuição de Zn entre as frações, independente da época de amostragem: residual > ligado aos óxidos de Fe > ligado aos óxidos de Mn > trocável > ligado à matéria orgânica. A calagem aumentou a quantidade de Zn associado aos óxidos de Mn (ANDRÉ et al., 2003). O aumento do pH favorece a adsorção de Zn aos óxidos de Fe, Al e Mn do solo, nos quais são formados complexos de esfera interna com os cátions metálicos. Melo et al. (2008) avaliaram a adição de doses de Cu, Pb, Cd e Zn em solo incubado com e sem calagem e cultivado com mucuna preta e observaram redução dos teores trocáveis dos metais com a calagem e aumento nas frações matéria orgânica, óxidos de ferro amorfo e cristalino. Nos solos sem calagem o Zn foi retido, principalmente, nas frações trocável e matéria orgânica. Xiang et al. (1995) relataram que, em solos ácidos, a transformação da forma trocável para a fração orgânica pode ser importante para reduzir a toxicidade do elemento para as plantas. Com a calagem, o Zn foi bruscamente reduzido na fração trocável com, concomitante, aumento na concentração de Zn retido pela matéria orgânica, óxidos de ferro amorfo e cristalino. Segundo Isabelle e Alian (2001), a aplicação de matéria orgânica em solos contaminados pode eficientemente reduzir a concentração de Zn na solução do solo.

Em amostras de Latossolos e Argissolos que receberam doses de lodo de esgoto e foram cultivadas com milho Araújo e Nascimento (2008) encontraram os maiores teores de Zn nas frações: residual > matéria orgânica > trocável > óxido de ferro cristalino > óxido de ferro amorfo. Oliveira et al. (1999) e André et al. (2003) afirmam que períodos curtos (30 dias) de incubação do solo com Zn, como realizado em alguns trabalhos, são insuficientes para que ocorram todas as reações do solo que afetam a biodisponibilidade.

Os mecanismos de adsorção e retenção de metais em solos contaminados com vários elementos são extremamente competitivos e os elementos com maior afinidade pela matéria orgânica podem deslocar o Zn dos sítios de adsorção (BERTONI, 2003). Vários fatores interferem nas ligações entre os íons metálicos e os grupos funcionais orgânicos, como, por

exemplo, a natureza do sítio de carga negativa e sua conformação molecular, em que impedimentos podem alterar a afinidade de um ligante pelo cátion (CANELLAS et al., 1999). Isso demonstra a grande afinidade do Zn com a fração mineral do solo (L'HEROUX et al., 1997; AHUMADA; MENDOZO; ASCAR, 1999; KABALA; SINGH, 2001; BORGES; COUTINHO, 2004).

4.1.4 Especiação iônica de metais

Foram necessários 16 dias para que a amostra de resíduo atingisse o equilíbrio com a água a uma condutividade de $115 \mu\text{S cm}^{-1}$. Na amostra de solo, o equilíbrio foi atingido com condutividade de $5 \mu\text{S cm}^{-1}$ aos nove dias de agitação, ao passo que para a mistura de solo+resíduo a condutividade de equilíbrio, atingida aos 14 dias, foi de $36 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 20).

Figura 20 - Condutividade elétrica da solução durante o período de agitação para cada tratamento

As concentrações de Ni^{2+} e de PO_4^{2-} apresentaram-se abaixo dos limites de detecção do método analítico empregado e por essa razão não fizeram parte da especiação em nenhum dos tratamentos. As concentrações de Ba na solução contendo resíduo ficaram muito próximas dos valores de intervenção da CETESB para águas subterrâneas ($0,7 \text{ mg L}^{-1}$) enquanto as concentrações de Pb foram superiores a estes valores estabelecidos pela Cetesb ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) (CETESB, 2005) (Tabela 14).

Tabela 14 - Concentração dos elementos nas soluções obtidas na câmara dupla de difusão para os tratamentos

	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ca ⁺²	K ⁺	Mg ²⁺
	----- mg L ⁻¹ -----						
branco	0,1531	0,0042	0,0055	0,0074	2,0652	1,9642	1,0360
Água (R)	0,5691	0,0067	0,0074	0,0242	13,7649	2,0369	0,3454
Resíduo (R)	0,6109	0,0119	0,0125	0,0796	14,1369	2,0680	0,3243
Água (SR)	0,3954	0,0082	0,0094	0,0472	4,3310	2,0895	0,1467
Solo+Resíduo (SR)	0,3366	0,0121	0,0077	0,0802	4,5443	2,2741	0,4071
Água (S)	0,1710	0,0072	0,0087	0,0519	1,8206	2,0445	0,9003
Solo (S)	0,1566	0,0107	0,0053	0,0586	1,8232	2,2536	0,4703
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	DOC
	----- mg L ⁻¹ -----						
branco	0,5262	0,4853	0,4494	0,0268	0,4806	0,3830	1,3535
Água (R)	0,6957	1,0876	0,4845	0,1725	1,0096	0,1523	2,0630
Resíduo (R)	0,6995	1,1331	0,5019	0,1756	0,9923	0,1310	1,9783
Água (SR)	0,6136	0,1367	0,3918	0,0979	0,3135	0,1408	2,6770
Solo+Resíduo (SR)	0,6504	0,2015	0,3382	0,0997	0,3101	0,1418	2,4908
Água (S)	0,5920	0,0424	0,2680	0,0374	0,4663	0,1176	1,8713
Solo (S)	0,6221	0,1437	0,4296	0,0379	0,4926	0,1777	2,4753

Tanto a mobilidade de metais no solo quanto a fitodisponibilidade dos mesmos dependem da natureza de sua fase sólida, da dinâmica da água em seu espaço poroso e de características de sua solução tais como valores de força iônica e de pH, além da concentração e natureza dos ligantes nela dissolvidos (CORNU et al., 2001; FONTES; ALLEONI, 2006). A quantificação de formas livres ou não complexadas de metais possibilitada pelo uso de programas computacionais dedicados à especiação iônica de soluções, permite a obtenção de informações detalhadas acerca da reatividade e biodisponibilidade desses elementos.

Exceto quando havia resíduo no aparato experimental, a força iônica das soluções dos tratamentos esteve próxima à força iônica da amostra contendo somente água nos dois compartimentos da câmara dupla de difusão (“branco”) (Tabela 15). De acordo com Naidu et al. (1994), a força iônica da solução do solo é menor que 0,005 mol L⁻¹ nos solos dos trópicos e maior que 0,10 mol L⁻¹ em solos menos intemperizados das regiões de clima temperado ou próximo a fertilizantes. Entretanto, ela pode ser alterada por adições ou por perdas, como pela adição de fertilizantes, lixiviação de cátions e ânions, absorção de nutrientes pelas plantas, deposições atmosféricas e outros.

A força iônica, que está relacionada à concentração total de eletrólitos, influencia a atividade dos íons em solução (LINDSAY, 1979; McBRIDE, 1994). É de se esperar que a adsorção de íons seja menor, em valores maiores de força iônica, devido à competição entre íons

pelos sítios de troca e também pela diminuição de suas atividades. Entretanto, íons que são adsorvidos especificamente são menos influenciados pela variação da força iônica (ZELAZNY et al., 1996). Por outro lado, Matos (1995), trabalhando com solos da região de Viçosa (MG) observou que a adsorção de Pb e Cu foi pouco influenciada pela variação da concentração da solução de equilíbrio. Schindler, Liechti e Westall (1987) descreveram a retenção de Pb em caulinita como sendo tanto adsorção específica quanto não-específica e concluíram que a troca de íons é importante a baixos valores de pH e de força iônica, enquanto o contrário favorece a adsorção específica. Oliveira (2000) observou que elevados valores de força iônica e de pH do solo (6,5-7,5) proporcionaram condições para que a atividade iônica dos cátions metálicos fosse reduzida. Para citar um exemplo, em solos com $\text{pH} > 6$, as estimativas das atividades iônicas dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} na solução foram na ordem de $< 6,3 \times 10^{-5}$ e $< 6,5 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$ (LINDSAY, 1981). O balanço de cargas estimado pelo programa foi próximo a zero, demonstrando que o sistema estava equilibrado em termos de cargas negativas e positivas (Tabela 15).

Tabela 15 - Valores médios de pH, força iônica, quantidade de cátions e ânions e balanço de cargas nas soluções

tratamento	pH	força iônica	cátions	ânions	balanço de cargas
			----- $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ -----		---- % ----
Branco	10,3	0,0003	2,5977E-04	2,5977E-04	0,000001
Água R	10,8	0,0011	7,9100E-04	7,9100E-04	0,000008
Resíduo	10,8	0,0012	8,0967E-04	8,0967E-04	0,000000
Água SR	10,4	0,0004	3,0410E-04	3,0410E-04	0,000008
Solo+Resíduo	10,4	0,0005	3,4152E-04	3,4152E-04	0,000002
Água S	10,3	0,0003	2,3871E-04	2,3871E-04	0,000006
Solo	10,1	0,0003	2,0990E-04	2,0990E-04	0,000000

Na especiação houve predominância, para todos os tratamentos, das formas iônicas livres de Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- . Para os metais Cu, Pb e Zn prevaleceram as formas hidroxiladas, devido ao pH elevado da solução (estimado em torno de pH 10 para todos os tratamentos), resultante da calagem realizada após a contaminação da área (Tabelas 16 a 21). Calcário, fosfatos e compostos orgânicos estabilizam os metais por meio de ligações químicas, cujo resultado é a formação de compostos estáveis pouco móveis ou tóxicos, o que previne a lixiviação de metais para o lençol freático ou para outros compartimentos do ecossistema para a maioria dos elementos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1987). Os condicionadores de solos podem causar alterações no pH do solo, convertendo os metais em formas não prontamente

disponíveis às plantas e aos microrganismos (HAMON; McLAUGHLIN; COZENS, 2002). A redução nos teores dos metais em solução em resposta ao uso de CaCO_3 deve-se ao aumento no número de sítios na fase sólida capazes de retê-los ou elevar a energia da ligação e, principalmente, à precipitação (HAMON; McLAUGHLIN; COZENS, 2002).

Com a elevação do pH ocorre diminuição, por exemplo, das formas livres de Zn^{2+} pela complexação do Zn com o OH^- (SHUMAN, 1986). Admitindo-se que a espécie livre Zn^{2+} é a forma predominantemente absorvida, sua diminuição explica a menor absorção de Zn pelas plantas (MACHADO; PAVAN, 1987). Fang e Wong (1999) observaram que a adição de CaCO_3 reduziu as quantidades de metais solúveis (Cd, Cr e Pb) e trocáveis (Cu, Mn, Ni e Zn) presentes em biossólidos. Krishnamurti e Naidu (2002) em estudos de especiação e fitodisponibilidade de Zn no solo encontraram Zn-orgânico para $\text{pH} < 7$ e $\text{Zn}(\text{OH})_n$ em $\text{pH} \geq 7$, como espécies predominantes. De acordo com Lebourg et al. (1998), a atividade do Zn é cada vez menor, conforme se aumenta o pH na solução.

Em geral, a disponibilidade de Cu parece pouco alterada pelas variações do meio (SMITH, 1994), tais como a adição de condicionadores, graças à elevada afinidade dos colóides em adsorvê-lo (MORERA et al., 2001; SILVEIRA et al., 2002). Porém, como o meio está alcalino, a quantidade de complexos de Cu-orgânico diminuiu, aumentando a quantidade de outras espécies de Cu (LEBOURG et al., 1998). De acordo com Krishnamurti e Naidu (2002) e Baker e Senft (1995), os complexos de Cu com a matéria orgânica diminuem e as espécies de $\text{Cu}(\text{OH})_n$ aumentam quando o valor do pH da solução é elevado.

Weng, Temminghoff e Vanriemsdijk (2001) também encontraram baixa concentração de Pb na forma livre. De acordo com Lebourg et al. (1998) e Kalbasi et al. (1995) a menor porcentagem das espécies Pb-orgânico e Pb^{2+} livre se deve à formação de $\text{Pb}(\text{OH})_n$ e PbCl_n , respectivamente. O Pb é fortemente adsorvido pelos hidróxidos de Fe em solos próximos à neutralidade, fazendo com que a atividade do Pb^{2+} em solução seja baixa (WENG; TEMMINGHOFF; VANRIEMSDIJK, 2001).

Tabela 16 - Espécies, porcentagem de distribuição, concentração e atividade dos elementos na solução contendo o resíduo

elemento	% concentração total	espécie	concentração	atividade
DOM	65,4	DOM	9,30E-06	6,88E-06
	33,8	Ca DOM	4,81E-06	4,69E-06
Ba ⁺²	97,5	Ba ²⁺	4,34E-06	3,73E-06
	2,2	Ba DOM	9,59E-08	9,36E-08
NO ₃ ⁻	99,9	NO ₃ ⁻	2,11E-06	2,03E-06
Zn ²⁺	80,8	Zn(OH) ₂ (aq)	9,83E-07	9,83E-07
	18,9	Zn(OH) ₃ ⁻	2,30E-07	2,21E-07
Ca ²⁺	97,2	Ca ²⁺	3,44E-04	2,96E-04
	1,4	Ca DOM	4,81E-06	4,69E-06
	1,2	CaOH ⁺	4,36E-06	4,20E-06
K ⁺	99,9	K ⁺	5,30E-05	5,09E-05
Mg ²⁺	80,3	Mg ²⁺	1,09E-05	9,35E-06
	19,4	MgOH ⁺	2,63E-06	2,53E-06
Na ⁺	99,9	Na ⁺	3,04E-05	2,92E-05
NH ₄ ⁺	2,5	NH ₄ ⁺	1,58E-06	1,52E-06
Cl ⁻	99,9	Cl ⁻	1,41E-05	1,36E-05
NO ₂ ⁻	100,0	NO ₂ ⁻	3,66E-06	3,52E-06
SO ₄ ²⁻	94,3	SO ₄ ²⁻	9,71E-06	8,33E-06
	5,5	CaSO ₄ (aq)	5,64E-07	5,64E-07
	2,6	PbOH ⁺	5,25E-11	5,05E-11
Pb ²⁺	56,0	Pb(OH) ₂ (aq)	1,14E-09	1,14E-09
	41,4	Pb(OH) ₃ ⁻	8,42E-10	8,10E-10
Cu ²⁺	73,6	Cu(OH) ₃ ⁻	7,35E-09	7,07E-09
	25,7	Cu(OH) ₂ (aq)	2,57E-09	2,57E-09

Tabela 17 - Espécies, porcentagem de distribuição, concentração e atividade dos elementos na solução da água que ficou em contato com o resíduo

elemento	% concentração total	espécie	concentração	atividade
DOM	65,6	DOM	9,72E-06	7,22E-06
	33,6	Ca DOM	4,98E-06	4,86E-06
Ba ⁺²	97,3	Ba ²⁺	4,03E-06	3,47E-06
	2,3	Ba DOM	9,51E-08	9,28E-08
NO ₃ ⁻	99,9	NO ₃ ⁻	2,46E-06	2,37E-06
Zn ²⁺	81,2	Zn(OH) ₂ (aq)	3,00E-07	3,00E-07
	18,5	Zn(OH) ₃ ⁻	6,84E-08	6,59E-08
Ca ²⁺	97,2	Ca ²⁺	3,34E-04	2,88E-04
	1,4	Ca DOM	4,98E-06	4,86E-06
	1,2	CaOH ⁺	4,14E-06	3,99E-06
K ⁺	99,9	K ⁺	5,22E-05	5,02E-05
Mg ²⁺	80,7	Mg ²⁺	1,16E-05	1,00E-05
	19,0	MgOH ⁺	2,74E-06	2,64E-06
Na ⁺	99,9	Na ⁺	3,02E-05	2,91E-05
NH ₄ ⁺	2,6	NH ₄ ⁺	1,56E-06	1,50E-06
NH ₃	97,	NH ₃ (aq)	5,88E-05	5,88E-05
Cl ⁻	99,9	Cl ⁻	1,36E-05	1,31E-05
NO ₂ ⁻	100,0	NO ₂ ⁻	3,59E-06	3,46E-06
SO ₄ ²⁻	94,4	SO ₄ ²⁻	9,91E-06	8,52E-06
	5,36	CaSO ₄ (aq)	5,62E-07	5,63E-07
Pb ²⁺	99,7	Pb(NH ₃) ₄ ²⁺	6,52E-10	5,60E-10
Cu ²⁺	73,1	Cu(OH) ₃ ⁻	7,15E-09	6,88E-09
	26,3	Cu(OH) ₂ (aq)	2,57E-09	2,57E-09

Tabela 18 - Espécies, porcentagem de distribuição, concentração e atividade dos elementos na solução do solo

elemento	% concentração total	espécie	concentração	atividade
DOM	79,4	DOM	1,41E-05	1,22E-05
	19,0	Ca DOM	3,38E-06	3,34E-06
Ba ⁺²	88,6	Ba ²⁺	1,01E-06	9,40E-07
	11,3	Ba DOM	1,29E-07	1,27E-07
NO ₃ ⁻	99,9	NO ₃ ⁻	2,87E-06	2,82E-06
Zn ²⁺	95,1	Zn(OH) ₂ (aq)	8,52E-07	8,52E-07
	4,3	Zn(OH) ₃ ⁻	3,81E-08	3,74E-08
Ca ²⁺	92,2	Ca ²⁺	4,20E-05	3,91E-05
	7,4	Ca DOM	3,38E-06	3,34E-06
K ⁺	99,9	K ⁺	5,78E-05	5,67E-05
Mg ²⁺	94,4	Mg ²⁺	1,85E-05	1,72E-05
	4,7	MgOH ⁺	9,26E-07	9,09E-07
Na ⁺	99,9	Na ⁺	2,70E-05	2,66E-05
NH ₄ ⁺	11,5	NH ₄ ⁺	9,16E-07	8,99E-07
NH ₃	88,5	NH ₃ (aq)	7,07E-06	7,07E-06
Cl ⁻	99,9	Cl ⁻	1,21E-05	1,19E-05
NO ₂ ⁻	100,0	NO ₂ ⁻	7,90E-07	7,76E-07
SO ₄ ²⁻	98,8	SO ₄ ²⁻	5,07E-06	4,71E-06
	16,7	PbOH ⁺	2,64E-10	2,59E-10
Pb ⁺²	72,2	Pb(OH) ₂ (aq)	1,14E-09	1,14E-09
	10,2	Pb(OH) ₃ ⁻	1,61E-10	1,58E-10
Cu ²⁺	2,5	CuOH ⁺	1,03E-10	1,01E-10
	34,4	Cu(OH) ₃ ⁻	1,41E-09	1,38E-09
	62,9	Cu(OH) ₂ (aq)	2,57E-09	2,57E-09

Tabela 19 - Espécies, porcentagem de distribuição, concentração e atividade dos elementos na solução da água em contato com o solo

elemento	% concentração total	espécie	concentração	atividade
DOM	79,1	DOM	1,06E-05	9,08E-06
	18,6	Ca DOM	2,49E-06	2,46E-06
	1,5	Mg DOM	2,04E-07	2,01E-07
Ba ⁺²	91,4	Ba ²⁺	1,14E-06	1,05E-06
	8,4	Ba DOM	1,05E-07	1,04E-07
NO ₃ ⁻	99,9	NO ₃ ⁻	1,90E-06	1,86E-06
Zn ²⁺	93,9	Zn(OH) ₂ (aq)	7,46E-07	7,46E-07
	5,5	Zn(OH) ₃ ⁻	4,41E-08	4,32E-08
Ca ²⁺	94,1	Ca ²⁺	4,28E-05	3,96E-05
	5,5	Ca DOM	2,49E-06	2,46E-06
K ⁺	99,9	K ⁺	5,24E-05	5,14E-05
Mg ²⁺	93,3	Mg ²⁺	3,50E-05	3,23E-05
	6,1	MgOH ⁺	2,30E-06	2,25E-06
Na ⁺	99,9	Na ⁺	2,57E-05	2,52E-05
NH ₄ ⁺	8,9	NH ₄ ⁺	2,11E-07	2,06E-07
NH ₃	91,0	NH ₃ (aq)	2,14E-06	2,14E-06
Cl ⁻	99,9	Cl ⁻	7,55E-06	7,40E-06
NO ₂ ⁻	100,0	NO ₂ ⁻	7,79E-07	7,63E-07
SO ₄ ²⁻	98,6	SO ₄ ²⁻	4,79E-06	4,42E-06
	12,9	PbOH ⁺	2,00E-10	1,96E-10
Pb ⁺²	73,1	Pb(OH) ₂ (aq)	1,14E-09	1,14E-09
	13,7	Pb(OH) ₃ ⁻	2,13E-10	2,08E-10
Cu ²⁺	1,7	CuOH ⁺	7,80E-11	7,64E-11
	41,2	Cu(OH) ₃ ⁻	1,86E-09	1,82E-09
	57,0	Cu(OH) ₂ (aq)	2,57E-09	2,57E-09

Tabela 20 - Espécies, porcentagem de distribuição, concentração e atividade dos elementos na solução da mistura solo + resíduo

elemento	% concentração total	espécie	concentração	atividade
DOM	73,3	DOM	1,31E-05	1,09E-05
	25,5	Ca DOM	4,57E-06	4,50E-06
Ba ⁺²	93,6	Ba ²⁺	2,30E-06	2,08E-06
	6,2	Ba DOM	1,53E-07	1,51E-07
NO ₃ ⁻	99,9	NO ₃ ⁻	2,29E-06	2,23E-06
Zn ²⁺	91,5	Zn(OH) ₂ (aq)	1,12E-06	1,12E-06
	8,1	Zn(OH) ₃ ⁻	9,96E-08	9,72E-08
Ca ²⁺	95,4	Ca ²⁺	1,08E-04	9,85E-05
	4,0	Ca DOM	4,57E-06	4,50E-06
K ⁺	99,9	K ⁺	5,83E-05	5,69E-05
Mg ²⁺	90,8	Mg ²⁺	1,54E-05	1,40E-05
	8,8	MgOH ⁺	1,49E-06	1,46E-06
Na ⁺	99,9	Na ⁺	2,83E-05	2,76E-05
NH ₄ ⁺	6,2	NH ₄ ⁺	6,94E-07	6,77E-07
NH ₃	93,8	NH ₃ (aq)	1,05E-05	1,05E-05
Cl ⁻	99,9	Cl ⁻	9,53E-06	9,30E-06
NO ₂ ⁻	100,0	NO ₂ ⁻	2,08E-06	2,03E-06
SO ₄ ²⁻	97,7	SO ₄ ²⁻	3,16E-06	2,86E-06
	2,0	CaSO ₄ (aq)	6,46E-08	6,46E-08
Pb ⁺²	8,4	PbOH ⁺	1,35E-10	1,31E-10
	71,4	Pb(OH) ₂ (aq)	1,14E-09	1,14E-09
Cu ²⁺	20,0	Pb(OH) ₃ ⁻	3,19E-10	3,12E-10
	51,4	Cu(OH) ₃ ⁻	2,79E-09	2,72E-09
	47,5	Cu(OH) ₂ (aq)	2,57E-09	2,57E-09

Tabela 21 - Espécies, porcentagem de distribuição, concentração e atividade dos elementos na solução da água em contato com a mistura de solo + resíduo

elemento	% concentração total	espécie	concentração	atividade
DOM	73,6	DOM	1,41E-05	1,18E-05
	1,0	Ba DOM	2,00E-07	1,97E-07
	25,2	Ca DOM	4,85E-06	4,78E-06
Ba ⁺²	92,9	Ba ²⁺	2,68E-06	2,44E-06
	6,9	Ba DOM	2,00E-07	1,97E-07
NO ₃ ⁻	99,9	NO ₃ ⁻	2,27E-06	2,22E-06
Zn ²⁺	92,6	Zn(OH) ₂ (aq)	6,69E-07	6,69E-07
	6,9	Zn(OH) ₃ ⁻	5,05E-08	4,94E-08
Ca ²⁺	95,0	Ca ²⁺	1,03E-04	9,41E-05
	4,5	Ca DOM	4,85E-06	4,78E-06
K ⁺	99,9	K ⁺	5,36E-05	5,23E-05
Mg ²⁺	91,9	Mg ²⁺	5,62E-06	5,13E-06
	7,6	MgOH ⁺	4,66E-07	4,55E-07
Na ⁺	99,9	Na ⁺	2,67E-05	2,61E-05
NH ₄ ⁺	7,2	NH ₄ ⁺	5,46E-07	5,33E-07
NH ₃	92,8	NH ₃ (aq)	7,04E-06	7,04E-06
Cl ⁻	99,9	Cl ⁻	1,10E-05	1,07E-05
NO ₂ ⁻	100,0	NO ₂ ⁻	2,04E-06	1,99E-06
SO ₄ ²⁻	97,9	SO ₄ ²⁻	3,20E-06	2,92E-06
	1,9	CaSO ₄ (aq)	6,30E-08	6,30E-08
Pb ²⁺	10,0	PbOH ⁺	1,58E-10	1,54E-10
	72,5	Pb(OH) ₂ (aq)	1,14E-09	1,14E-09
	17,3	Pb(OH) ₃ ⁻	2,72E-10	2,65E-10
Cu ²⁺	1,2	CuOH ⁺	6,14E-11	6,00E-11
	47,3	Cu(OH) ₃ ⁻	2,37E-09	2,32E-09
	51,3	Cu(OH) ₂ (aq)	2,57E-09	2,57E-09

4.2 ESTUDO II

4.2.1 Análise de gases do efeito estufa (GEE)

No início da incubação, amostras que receberam o resíduo emitiram mais CO₂, N₂O e CH₄ que as amostras dos demais tratamentos tanto para a taxa diária quanto acumulada (Figuras 21 a 26), sendo esta emissão reduzida até os 60 dias de incubação, provavelmente, pela presença de ftalatos e metais pesados no resíduo depositado na área. No início havia substrato facilmente decomponível, sendo a decomposição acelerada pela mudança do uso desse solo, ocasionando um “*priming effect*” (CERRI, 1986; CERRI et al., 2007).

Figura 21 – Emissão diária de CO_2 ($\mu\text{g g}^{-1}$ de solo) para os tratamentos: Solo + Resíduo [0 - 0,2 m (SR)]; Resíduo [0,2 - 0,4 m (R)]; Solo [0,4 - 0,6 m (S)]; Cana-de-açúcar [0 - 0,2 m (CSR)]; Cana-de-açúcar [0,2 - 0,4 m (CR)]; Cana-de-açúcar [0,4 - 0,6 m (CS)]

Figura 22 – Emissão acumulada de CO_2 ($\mu\text{g g}^{-1}$ de solo) para os tratamentos: Solo + Resíduo [0 - 0,2 m (SR)]; Resíduo [0,2 - 0,4 m (R)]; Solo [0,4 - 0,6 m (S)]; Cana-de-açúcar [0 - 0,2 m (CSR)]; Cana-de-açúcar [0,2 - 0,4 m (CR)]; Cana-de-açúcar [0,4 - 0,6 m (CS)]

Figura 23 – Emissão diária de N_2O ($\mu g\ g^{-1}$ de solo) para os tratamentos: Solo + Resíduo [0 - 0,2 m (SR)]; Resíduo [0,2 - 0,4 m (R)]; Solo [0,4 - 0,6 m (S)]; Cana-de-açúcar [0 - 0,2 m (CSR)]; Cana-de-açúcar [0,2 - 0,4 m (CR)]; Cana-de-açúcar [0,4 - 0,6 m (CS)]

Figura 24 – Emissão acumulada de N_2O ($\mu g\ g^{-1}$ de solo) para os tratamentos: Solo + Resíduo [0 - 0,2 m (SR)]; Resíduo [0,2 - 0,4 m (R)]; Solo [0,4 - 0,6 m (S)]; Cana-de-açúcar [0 - 0,2 m (CSR)]; Cana-de-açúcar [0,2 - 0,4 m (CR)]; Cana-de-açúcar [0,4 - 0,6 m (CS)]

Figura 25 – Emissão diária de CH_4 ($\mu\text{g g}^{-1}$ de solo) para os tratamentos: Solo + Resíduo [0 - 0,2 m (SR)]; Resíduo [0,2 - 0,4 m (R)]; Solo [0,4 - 0,6 m (S)]; Cana-de-açúcar [0 - 0,2 m (CSR)]; Cana-de-açúcar [0,2 - 0,4 m (CR)]; Cana-de-açúcar [0,4 - 0,6 m (CS)]

Figura 26 – Emissão acumulada de CH_4 ($\mu\text{g g}^{-1}$ de solo) para os tratamentos: Solo + Resíduo [0 - 0,2 m (SR)]; Resíduo [0,2 - 0,4 m (R)]; Solo [0,4 - 0,6 m (S)]; Cana-de-açúcar [0 - 0,2 m (CSR)]; Cana-de-açúcar [0,2 - 0,4 m (CR)]; Cana-de-açúcar [0,4 - 0,6 m (CS)]

Após um período, este material ficou mais recalcitrante (BURKE, 1990), com alta concentração de ftalatos e elevado teores de metais pesados. Na área cultivada com cana-de-açúcar sem aplicação de resíduo as emissões diárias de CO₂ aos 60 dias de incubação foram superiores na camada superficial do solo (CSR) (Figura 21), enquanto para o N₂O e para CH₄ as emissões foram próximas para as amostras das três profundidades do solo (CSR, CR, CS) (Figuras 23 e 25). As taxas acumuladas de emissão para os três gases foram inferiores na área cultivada com cana-de-açúcar sem aplicação de resíduo quando comparada à área contaminada (Figuras 22, 24 e 26). A menor emissão de gases, especialmente CO₂, na área que não recebeu resíduo pode ser explicada pela menor condição de estresse das populações microbianas.

Alguns metais pesados são necessários para o crescimento dos microrganismos. Entretanto, Hg e Pb não apresentam funções biológicas, enquanto Zn, Cu, Ni, Co, Cd e Cr são essenciais para as plantas, animais e microrganismos, mas requeridos em pequenas quantidades (CHAUDRI; McGRATH; GILLER 1992). Todos são potencialmente tóxicos em concentrações elevadas, provocando desnaturação de proteínas e bloqueios de sítios de ligação de enzimas (SIQUEIRA et al., 1994). Os metais pesados presentes no material contaminante podem ter influenciado a comunidade microbiana, reduzindo a abundância e a diversidade das populações e, conseqüentemente, interferindo nos processos microbiológicos do solo, tais como transformações de compostos nitrogenados, principalmente, reduzindo a taxa de nitrificação (HASSEN et al., 1998; MUNN; EVANS; CHALK, 2000) e as atividades enzimáticas do solo, além de reduzir a taxa de decomposição microbiana da celulose (CHEW; OBBARD; STANFORTH, 2001) e a mineralização da matéria orgânica do solo (REBER, 1992). Com isso, a diminuição na atividade microbiana esteve diretamente ligada ao declínio nas taxas de emissões dos gases, justificando a queda nos últimos dias de análise.

O contaminante incorporado ao solo na área contaminada possui elevada concentração de ftalatos, que são compostos orgânicos amplamente utilizados pelas indústrias para a produção de lubrificantes, colas, repelentes de insetos e plásticos, considerados estrógenos ambientais (BAIRD, 1999). Devido à baixa solubilidade em água e ao alto coeficiente de partição octanol/água, os ésteres de ácidos ftálicos acumulam nos sedimentos e no solo. O nível de acúmulo depende da solubilidade, do coeficiente de partição e das taxas de degradação de cada um dos ftalatos (GIAM et al., 1984). Tais compostos são lentamente degradados no solo por microrganismos nativos e os mecanismos que regulam tal degradação, ainda não são bem

entendidos (ROSLEV et al., 1998). No Brasil, a lista de valores de intervenção para solos e águas subterrâneas não inclui os ftalatos. Estes ftalatos têm composições químicas variadas e algumas vezes cadeia aromática e, por isso, é mais recalcitrante do que outros compostos de cadeia simples.

A variabilidade dos resultados foi explicada em 74,2% pela componente principal 1 (CP 1) e 18,1% pela componente principal 2 (CP 2), totalizando 92,3% da variabilidade total dos atributos analisados (Figura 27). De maneira geral, evidenciou-se por meio da relação entre as CP 1 e CP 2 que as áreas contaminadas com resíduo (S, SR e R) ficaram separadas das áreas não contaminadas e sob cultivo de cana-de-açúcar (CS, CR e CSR). As áreas contaminadas com resíduos caracterizaram-se por apresentar maiores taxas de emissão de gases (CO_2 , N_2O e CH_4).

Figura 27 - Relação entre as componentes principais 1 e 2 (CP 1 e CP 2) da análise de componentes principais (ACP), discriminando Solo + Resíduo (SR), Resíduo (R), Solo (S), Solo sob cana-de-açúcar 0 – 0,2 m (CSR), Solo sob cana-de-açúcar 0,2 – 0,4 m (CR), Solo sob cana-de-açúcar 0,4 – 0,6 m (CS), atributos de CO_2 , N_2O e CH_4 . Símbolo cheio representa o valor médio (centróide) para cada área (n= 5)

O teste multivariado de Wilk's Lambda para a análise canônica discriminante (ACD) indicou haver diferença altamente significativa ($p < 0,0001$) entre as áreas que receberam resíduo (SR, R e S), com maiores valores do coeficiente canônico padronizado (CCP), das outras áreas que não receberam o resíduo (CSR, CR e CS) (Figura 28). Da ACD resultam valores do coeficiente CCP, o qual mostra simultaneamente o comportamento multivariado dos gases

estudados para promover a separação entre as áreas, em resposta ao estudo de variáveis independentes múltiplas, analisadas simultaneamente (HAIR; ANDERSON; TATHAM, 1987; BARETTA, 2007).

No presente estudo, o modelo utilizado na ACD explicou boa parte da variabilidade presente nas áreas, uma vez que a FCD_1 e FCD_2 apresentaram correlações canônicas de 95,2 e 4,5%, respectivamente (Figura 28). Altos valores de correlação também indicam elevada associação entre os gases emitidos e as áreas amostradas. Na Figura 28 estão indicados os coeficientes CCP para a primeira e segunda função canônica discriminante (FCD_1 e FCD_2) referentes aos atributos CO_2 , N_2O e CH_4 , nas seis áreas estudadas na região de Piracicaba, SP.

Figura 28 - Relação entre a primeira e segunda função canônica discriminante (FCD_1 e FCD_2) sobre os coeficientes canônicos padronizados (CCP) referentes aos atributos CO_2 , N_2O e CH_4 , nas áreas estudadas na região de Piracicaba, SP

Outra informação importante fornecida pela ACD é o valor da taxa de discriminação paralela (TDP), que resulta dos produtos entre os coeficientes canônicos padronizados (CCP) e de correlação (r). O r mostra informações univariadas (contribuição individual) de cada gás emitido, independentemente dos demais gases analisados. Todavia, o melhor parâmetro para avaliação do efeito de separação gerada pelos gases dentro das áreas amostradas é o TDP, que representa o produto entre CCP (comportamento multivariado) e r . O TDP é mais eficiente quando o pesquisador deseja discriminar áreas (CRUZ-CASTILHO et al., 1994; BARETTA et al., 2005; MALUCHE-BARETTA; AMARANTE; KLAUBERG-FILHO, 2006; BARETTA, 2007).

Valores positivos do coeficiente TDP indicam efeito de separação entre as áreas, enquanto valores negativos semelhanças entre as áreas quanto a esse atributo (BARETTA et al., 2006).

No presente trabalho, observou-se por meio dos valores de TDP, dentro da FCD₁, que os atributos CH₄ e o CO₂ foram os gases mais eficientes em separar as áreas amostradas (0,76 e 0,18, respectivamente), apresentando excelente potencial como indicadores, independentemente do tratamento, pois promoveram boa separação entre as áreas amostradas (Tabela 22 e Figura 28). Apesar de apresentar valor mais baixo (0,18) do que o CH₄, o C-CO₂ também foi um atributo importante para separar as áreas estudadas. O solo da área contaminada estava com elevado teor de água no momento da coleta, o que pode ter resultado em sítios anóxicos, podendo haver eventual presença de microrganismos metanogênicos, em especial, do gênero *Archea*. Já na FCD₂, o maior valor de TDP foi do CO₂ (0,77) em relação aos demais gases analisados. O N₂O foi menos sensível, com menor valor de TDP e contribuiu menos (0,06 e 0,13, respectivamente) nas duas funções indicadas (FCD₁ e FCD₂) para a separação das áreas estudadas (Tabela 22), o que sugere baixo teor de nitrato no substrato. Isso acarretou condições desfavoráveis ao processo de desnitrificação, além de poder ter ocorrido queda drástica da população de bactérias desnitrificadoras (*Nitrobacter*, *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*) pela ação biocida do resíduo aplicado. Portanto, a ACD apresenta muitas vantagens em relação à ACP, pois têm um teste estatístico multivariado (Wilks' Lambda) que indica se as áreas estudadas são diferentes, além de fornecer a contribuição real de cada atributo para esta separação, por meio do coeficiente TDP (BARETTA et al., 2005; BARETTA, 2007).

Tabela 22 - Coeficiente de correlação canônica (*r*), coeficiente canônico padronizado (CCP) e coeficiente da taxa de discriminação paralela (TDP) quanto às funções canônicas discriminantes 1 e 2 (FCD₁ e FCD₂), referente aos diferentes gases, independentemente do tratamento

Gás	FCD ₁ (95,2%)			FCD ₂ (4,5%)		
	<i>r</i>	CCP	TDP	<i>r</i>	CCP	TDP
CO ₂	0,35	0,52	0,18	-0,89	-0,86	0,77
N ₂ O	0,24	0,25	0,06	0,33	0,39	0,13
CH ₄	0,81	0,93	0,76	0,41	0,25	0,10

O teste de LSD ($p < 0,05$) da média de todos os coeficientes CCP referentes aos valores de atributos de emissão de gases, dentro da FCD₁, mostrou que todas as áreas de cana-de-açúcar que receberam resíduo (SR, R e S) foram diferentes das áreas que não receberam resíduo (CSR, CR e CS) (Tabela 23), reforçando a discussão mencionada anteriormente para a Figura 28. Na FCD₁, as áreas R, SR e S obtiveram as maiores médias de CCP (3,58, 3,27 e 3,09, respectivamente), seguidas pela área CSR (-1,81) e pelas áreas CR e CS (-3,78 e -4,35, respectivamente).

Tabela 23 - Análise da variância média dos coeficientes canônicos padronizados (CCP) da primeira função canônica discriminante (FCD₁) referentes aos valores de atributos de emissão de gases, nos tratamentos

Tratamento	FCD₁
SR⁽¹⁾	3,27 a
R⁽²⁾	3,58 a
S⁽³⁾	3,09 a
CSR⁽⁴⁾	-1,81 b
CR⁽⁵⁾	-3,78 c
CS⁽⁶⁾	-4,35 c
CV (%)	2,65

Médias seguidas da mesma letra, minúscula nas colunas, não diferem (LSD, ($p < 0,05$)). ⁽¹⁾ Solo + Resíduo (0 - 0,2 m) (SR); ⁽²⁾ Resíduo (0,2 - 0,4 m) (R); ⁽³⁾ Solo (0,4 - 0,6 m) (S); ⁽⁴⁾ Cana-de-açúcar (0 - 0,2 m) (CSR); ⁽⁵⁾ Cana-de-açúcar (0,2 - 0,4 m) (CR); ⁽⁶⁾ Cana-de-açúcar (0,4 - 0,6 m) (CS)

5 CONCLUSÕES

- ✓ A resina apresentou maior extração e variação entre as repetições para P, Ca e Mg;
- ✓ Houve correlação positiva entre os teores biodisponíveis obtidos com uso do extrator utilizado no estado de São Paulo e o empregado na maioria dos estudos ligados a metais pesados. O extrator Mehlich-III extraiu mais Ba, Pb, Cu, Ni e Zn que o DTPA;
- ✓ Nas amostras que continham resíduo, a distribuição dos metais nas frações do solo foi diferente daquela das amostras de solo das áreas de cana-de-açúcar sem aplicação de resíduo e da área de mata, principalmente, para o Zn;
- ✓ Nas amostras da área de cana-de-açúcar que recebeu resíduo, os metais concentraram-se nas frações menos disponíveis, principalmente, na fração residual e ligada aos óxidos;
- ✓ Os metais apresentaram-se, predominantemente, nas formas hidroxiladas, com exceção do Ba, que esteve, principalmente, como íon Ba^{2+} .
- ✓ Houve efeito da aplicação do resíduo na emissão de gases do efeito estufa, sendo o CH_4 o gás que mais contribuiu para esse efeito, seguido pelo CO_2 .

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich 3. **Bragantia**, Campinas, v. 57, p. 185-192, 1998.

_____. Determinação de boro em água quente, usando aquecimento com microondas. In.: RAIJ, B. van.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. p. 240-250.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van.; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análises para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 19, p. 463-468, 1995.

ABREU, C.A.; FURLANI, A.M.C.; ABREU, M.F.; BATAGLIA, O. C.; FURLANI, P. **Uso de soluções aquosas na extração de micronutrientes em casca de pinus compostada e adubada**. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE SUBSTRATO PARA PLANTAS, 3., 2002, Campinas. Campinas: Instituto Agrônômico. 2002. p. 17-28. (IAC. Documentos, 70).

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

AGUIAR, M.R.M.P. de; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for Fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, p. 1650-1658, 1999.

AHUMADA, I.; MENDOZO, J.; ASCAR, I. Sequential extraction of heavy metals in soil irrigated wastewater. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 30, p. 1507-1519, 1999.

ALBRITTON, D.L.; DERWENT, R.G.; ISAKSEN, I.S.A.; LAL, M. WUEBBLES, D.J. Trace gas radioactive forcing indices. In: HOUGHTON, J.T. (Ed.). **Climate change 1994: radioactive forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios**. New York: Cambridge University Press, 1995. p. 206-231.

ALEMANHA. UBA The Federal Environmental Agency da Alemanha. **Status of remediation an clean up in Germany**. Disponível em:
<http://www.umweltbundesamt.de/atlast/web1/englisch/1_8.htm>. 2 p. Acesso em: 08 mar. 2005.

ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K.J. **MINTEQA2/PRODEFA2 a geochemical assessment model for environmental system**: version 3.0 user's manual. Athens: Environmental Research Laboratory, 1991. 106 p. (EPA/600/3-91/021).

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

_____. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie; New York: John Wiley, 1993. 339 p.

_____. **Heavy metal in soils**. 2nd ed. London: Blackie Academic, 1995. 368 p.

AMACHER, M.C. Determination of ionic activities in soil solutions and suspensions: principal limitations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 519-524, 1984.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.21, p. 9-16, 1997.

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**, Viçosa, v. 16, p. 271-276, 1992.

ANDRÉ, E.M.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E.; PALMA, L.A.S. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* ssp. cv. Tifton-85. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 451-459, 2003.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólidos e cultivados com milho. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, p. 337-344, 2001.

ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 977-985, 2005.

_____. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 977-985, 2008.

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

ARUNACHALAM, J.; EMONS, H. KRASNODEBSKA, B.; MOHL, C. Sequential extraction studies of homogenized forest soil samples. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 181, p. 147-159, 1996.

AZEVEDO, H.; PINTO, C. G. G.; SANTOS, C. Cadmium effects in sunflower: nutritional imbalances in plants and calluses. **Journal of Plant Nutrition**, Athens, v. 28, p. 2221-2231, 2005.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Freeman, 1999. 368 p.

BAKER, D.E.; SENFT, J.P. Copper. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1995. p. 197-205.

BAKER, D.E.; AMACHER, M.C.; DOTY, W.T. Monitoring sewage sludge, soils and crop for zinc and cadmium. In: LOEHR, R.C. (Ed.). **Land as a waste management alternative**. Ann Arbor: Ann Arbor Scientific, 1977. p. 261-281.

BARETTA, D. **Fauna do solo e outros atributos edáficos como indicadores de qualidade ambiental em áreas com *Araucaria angustifolia* no Estado de São Paulo**. 2007. 158 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

BARETTA, D.; SANTOS, J.C.P. ; FIGUEIREDO, S.R. ; KLAUBERG FILHO, O. Efeito do monocultivo de pinus e da queima do campo nativo em atributos biológicos do solo no planalto sul catarinense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 715-724, 2005.

BARETTA, D.; MAFRA, Á.L.; SANTOS, J.C.P.; AMARANTE, C.V.T.; BERTON, I. Análise multivariada da fauna edáfica em diferentes sistemas de preparo e cultivo do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, p. 1675-1679, 2006.

BASÍLIO, M.S.; FRIESE, K.; LENA, J.C.; JÚNIO, H.A.N.; ROESER, H.M.P. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 822-828, 2005.

BASTA, N.T.; PANTONE, D.J.; TABATABAI, M.A. Path analysis of heavy metal adsorption by soil. **Agronomy Journal**, Madison, v. 85, p. 1054-1057, 1993.

BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludge-treated soils. **Advances in Soil Science**, New York, v. 9, p. 146-176, 1989.

BELL, P.F.; JAMES, B.R.; CHANEY, R.L. Heavy-metal extractability in long-term sewage-sludge and metal sat-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, p. 481-486, 1991.

BERTONI, J.C. **Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em solos oxídicos: proposta de metodologia e sua aplicabilidade para área contaminada**. 2003. 117 p. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

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

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

BORGGGAARD, O.K. Phase identification by selective dissolution techniques. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A.; SCHWERTMANN, U. (Ed.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: D. Reidel Publ., 1985. p. 83-98.

BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 277, p. 1-18, 2004.

BRADLEY, S.B.; COX, J.J. Heavy metals the Hamps and Manifold Valleys, North Staffordshire, U.K.: Partitioning of metals in floodplain soils. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 65, p. 135-153, 1987.

BURKE, L.M.; LASHOF, D.A. Greenhouse gas emissions related to agriculture and land-use practices. In: KIMBALL, B.A.; ROSENBERG, N.J.; ALLEN, L.H. (Ed.). **Impact of dioxide, trace gases, and climate change on global agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1990. p. 27-43.

CAIRES, E.F.; CHUEIRI, W.A.; MADRUGA, E.F.; FIGUEIREDO, A. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p.27-34, 1998.

CAMARGO, M.S.; ANJOS, A.R.M.; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. Adubação fosfatada e metais pesados em Latossolo cultivado com arroz. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, p. 513-518, 2000.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.van; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap.5, p. 89-117.

CANDELARIA, L.M.; CHANG, A.C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate and sewage sludge-treated soil systems. **Soil Science**, Madison, v. 162, p. 722-732, 1997.

CANELLAS, L.P.; NELSON, G.A.S.; AMARAL SOBRINHO, M.B.; MORAES, A.A.; RUMJAMEK, V.M. Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, p. 21-26, 1999.

CANET, R.; POMARES, F.; TARAZONA, F.; ESTELA, M. Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by sewage sludge applications to soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, p. 697-716, 1998.

CANTARELLA, H.; PROCHNOW, L.I. Determinação de sulfato em solos. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. cap. 14, p.225-230.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Determinação da matéria orgânica. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. cap. 9, p. 173-180.

CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van; COSCIONE, AL.R.; ANDRADE, J.C. Determinação de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. cap. 13, p. 213-224.

CAVALLARO, N.; McBRIDE, M.B. Activities of Cu and Cd in soil solution as effected by pH. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 729-732, 1980.

CERRI, C.C. **Dinâmica da matéria orgânica do solo no agrossistema cana-de-açúcar**. 1986. 197 p. Tese (Livre-Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1986.

CERRI, C.E.P.; SPAROVEK, G.; BERNOUX, M.; EASTERLING, W.E.; MELILLO, M.; CERRI, C.C. Tropical agriculture and global warming: impacts and mitigation options. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 64, p. 83-99, 2007.

CHAO, T.T.; ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution for amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 225-232, 1983.

CHAUDRI, A.M.; McGRATH, S.P.; GILLER, K.E. Metal tolerance of isolates os *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolli* from soil contaminated by past applications of sewage sludge. **Soil Biololy and Biochemistry**, Oxford, v. 24, p. 83-88, 1992.

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

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

CHUBIN, R.G.; STREET, J.J. Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 10, p. 225-228, 1981.

CHUI, Q.S.H.; ZUCCHINI, R.R.; LLICHTING, J. Qualidade de medições em química analítica, estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 374-380, 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 92 p. (Relatório Final. Série Documentos Ambientais).

_____. **Relação de áreas contaminadas**. São Paulo, 2004a. 211 p.

_____. **Relatório da qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2002-2003**. São Paulo, 2004b. 211p.

_____. **Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências**. São Paulo, 2005, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo de 03 de dezembro de 2005, retificada em 13 de dezembro de 2005. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: 18 nov. 2008.

CONSOLINI, F. **Distribuição e disponibilidade das frações de zinco em alguns solos do estado de São Paulo**. 1998. 80 p. Dissertação (Mestrado em Solos) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 1998.

CORNU, S.; NEAL, C.; AMBROSI, J.P.; WHITE HEAD, P.; NEAL, M.; SIGOLO, J.; VACHIER, P. The environment impact of heavy metals from sewage sludge in Ferrasols (São Paulo, Brazil). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 271, p. 27-48, 2001.

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

COUTO, M.L.T. **Atualização dos fatores de exposição e sua influência nos valores de intervenção para solo do Estado de São Paulo**. 2006. 269 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.

CRUZ-CASTILHO, J.G.; GANESHANANDAM, S.; MACKEY, B.R.; LAWES, G.S.; LAWOCO, C.R.O.O.; WOOLLEY, D.J. Applications of canonical discriminant analysis in horticultural research. **HortScience**, Alexandria, v. 29, p. 1115-1119, 1994.

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

CUNNINGHAM, S.D.; BERTI, W.R. Phytoextraction and phytoestabilization: technical, economic, and regulatory considerations of soil-lead issue. In: TERRY, N.; BAÑUELOS, G. (Ed.). **Phytoremediation of contaminated soil and water**. Boca Raton: Lewis, 2000. p. 359-376.

CURTIN, D.; SMILLIE, G.W. Soil solution composition as affected by limming and incubation. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 701-707, 1983.

DAVIES, J.A.; LECKIE, J.O. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 12, p. 1309-1315, 1978.

DePINTO, J.V. Na experimental apparatus for evaluating kinetics of available phosphorus release from aquatic particulates. **Water Research**, New York, v. 16, p. 1065-1070, 1982.

EDMEADES, D.C.; WHEELER, D.M.; CLINTON, O.E. The chemical composition and ionic strength of soil solution from New Zealand topsoils. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 23, p. 151-165, 1985.

ELLIOT, H.A.; DENNEMY, C.M. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 11, p. 658-663, 1982.

EMBRAPA. Centro Nacional de Monitoramento por Satélites. **Banco de dados climáticos do Brasil**. Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <<http://www.bdclima.cnpm.embrapa.br/>>. Acesso em: 18 nov. 2008.

_____. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412 p.

_____. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

ENSLEY, B.D. Rationale for use of phytoremediation. In: RASKIN, I.; ENSLEY, B.D. (Ed.). **Phytoremediation of toxic metals e using plants to clean up the environment**. New York: John Wiley, 2000. p. 3-11.

ESTADOS UNIDOS. Department of agriculture. Natural resources conservation service. Soil survey staff. **Soil Taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soils surveys. 2nd ed. Washington, 1999. 871p.

_____. Environmental Protection Agency. **Method 3052: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**. Washington, 1996. 1 CD-ROM.

FANG, M.; WONG, J.W.C. Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting. **Environmental Pollution**, London, v. 106, p. 83-89, 1999.

FELMY, A.R.; GIRVIN, D.C.; JENNE, E.A. **MINTEQA2**: a computer program for calculating aqueous equilibria. Atlanta: US Environmental Protection Agency, 1984. (EPA - 600/3 - 84 - 032).

FITCH, A.; HELMKE, P. Donnan equilibrium/graphite furnace atomic absorption estimates of soil extract complexation capacities. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 61, p. 1295-1298, 1989.

FONTES, M.P.F.; ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, p. 589-608, 2006.

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

FORSTNER, U. Metal speciation: general concepts and application. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, p. 5-23, 1993.

FRANÇA. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable – France) **Pollution des sols : Basol** – Tableaux de Bord, 2005.

FRANK, R.; ISHIDA, K.; SUDA, P. Metals in agricultural soils of Ontario. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 56, p. 181-196, 1976.

FUJII, R.; HENDRICKSON, L.L.; COREY, R.B. Ionic activities of trace metals in sludge-amended soils. **Science Total Environment**, Amsterdam, v. 28, p. 179-190, 1983.

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

GARDINER, J. The chemistry of cadmium in natural water. I. A study of cadmium complex formation using the cadmium specific – ion electrode. **Water Research**, New York, v. 8, p. 23-30, 1974.

GATOBONI, L.C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; SAGGIN, A. Quantificação do fósforo disponível por extrações sucessivas com diferentes extratores em Latossolo Vermelho distrófico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 1023-1029, 2002.

GIAM, C.S.; ATLAS, E.; POWERS, M.A., JR.; LEONARD, J.E. Phthalic acid esters. In: HUTZINGER, O. (Ed.). **The handbook of environmental chemistry**. Berlin: Springer, 1984. pt. C: Anthropogenic compounds, v. 3, p. 67-142.

GILLMAN, G.P.; BELL, L.C. Soil solution studies on weathered soils from tropical north queensland. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 16, p. 67-77, 1977.

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

GLOEDEN, E. **Gerenciamento de áreas contaminadas na Bacia Hidrográfica do Reservatório Guarapiranga**. 1999. 225 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1999.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. DA; MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 543-552, 1997.

GONÇALVES, F.A. **Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística**. 2008. 89 p. Dissertação (Mestrado em Solos) – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2008.

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

GUSTAFSSON, J.P. **Visual MINTEQ**. Disponível em:
<<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/Vminteq>>. Acesso em: 26 out. 2004.

HAIR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. **Multivariate data analysis with readings**. 2nd ed. New York: Macmillan, 1987. 449 p.

HAMELINK, J.L.; LANDRUM, P.F.; BERGMAN, H.L.; BENSON, W.H. **Bioavailability**: physical, chemical and biological interactions. Boca Raton: CRC Press, 1994. 234 p.

HAMON, R.E.; McLAUGHLIN, M.J.; COZENS, G. Mechanisms of attenuation of metal availability in situ remediation treatments. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 36, p. 3991-3996, 2002.

HANSEN, J.; NAZARENKO, L.; RUEDY, R.; SATO, M.; WILLIS, J.; GENIO, A. D.; KOCH, D.; LACIS, A.; LO, L.; MENON, S.; NOVAKOV, T.; PERTWITZ, J.; RUSSELL, G.; SCHIMIDT, G. A.; TAUSNEV, N. Earth's energy imbalance: confirmation and implications. **Science**, Washington, v. 308, p.1431-1435, 2005.

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

HASSEN, A.; JEDIDI, N.; CHERIF, M.; M'HIRI, A.; BOUDABOUS, A.; VAN CLEEMPUT, O. Mineralization of nitrogen in a clayey loamy soil amended with organic wastes enriched with Zn, Cu and Cd. **Bioresource Technology**, Essex, v. 64, p. 39-45, 1998.

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

HIRSCH, D.; BONIN, A. Cadmium speciation in soil solution. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 19, p. 366-372, 1990.

HOLLAND, E.A.; NEFF, J.C.A.; TOWNSEND, R.; McKEOWN, B. Uncertainties in the temperature sensitivity of decomposition in tropical and subtropical ecosystems: Implications for models. **Global Biogeochemistry Cycles**, Washington, v. 14, p. 1137-1151, 2000.

INTERGOVERNAMENTAL PAINEL of CLIMATE CHANGE. Climate Change 1995. In: HOUGHTON, J.T.; MEIRA FILHO, L. G.; CALLANDER, B.A.; HARRIS, N.; KATTENBERG, A.; MASKELL, K. (Ed.). **The science of climate change**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.

_____. Global perspective. In: WATSON, R.T.; NOBLE, I.R.; BOLIN, B.; RAVINDRANATH, N.H.; VERARDO, D.J.; DOKKEN, D.J. (Ed.). **Land use, land change and forestry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

_____. Technical summary. In: HOUGHTON, J.T.; DING, Y.; GRIGGS, J.D.; NOUGER, M.; LINDEN, P. J. VAN DER.; DAI, X.; MASKELL, K.; JOHNSON, C.A. **Climate change**. 2001. The scientific basis. Contributions of Working Group I. of the Intergovernmental Panel of Change. (Ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 2001.

_____. **Climate change 2007: mitigation of climate change**. Summary for policymakers. Bangkok. 2007b. 35 p. Working Group III contribution to the Intergovernmental Panel on Climate Change Fourth Assessment Report, 2007.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1981a. v. 1, 126 p. Escala 1:500.000.

_____. **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1981. v. 1, 94 p.

ISABELLE, Y.; ALIAN, B. Physical-chemical approach to assess the effectiveness of several amendments used for in situ remediation of trace metals-contaminated soils by adding solid phases. In: ISKANDER, I. K. (Ed.). **Environmental restoration of metals-contaminated soils**. Boca Raton: CRC, 2001. p. 3-20.

IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C.; MILLER, W.P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 45, p. 735-739, 1981.

IZIQUE, C. O preço do desmatamento: inventário coloca o Brasil entre os maiores poluidores mundiais. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, 2007. p. 34-37. Disponível em: < <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=2662&bd=1&pg=1&lg=>> . Acesso em: 15 nov. 2008.

JARDIM, W.F. Novas tendências analíticas na avaliação de metais em sedimentos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 7.; CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 5., 1999, Porto Seguro. **Resumos...** Porto Seguro, 1999. p. 29-30.

JIN, C.W.; ZHENG, S.J.; HE, Y.F.; ZHOU, G.D; ZHOU, Z.X. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability, **Chemosphere**, Oxford, v. 59, p. 1151–1159, 2005.

JORDAO, C.P.; NICKLESS, G. Chemical associations of Zn, Cd, Pb and Cu in soils and sediments determined by the sequential extraction technique. **Environmental Technology Letters**, Bristol, v. 10, p. 743-752, 1989.

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

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Soil constituents. In : KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. p. 33-50.

_____. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRR Press, 1987. 315 p.

_____. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 331 p.

KALBASI, M.G.; RACZ, J.; LOEWEN-RUDGERS, L.A. Mechanism of Zn adsorption by iron and aluminum oxides. **Soil Science**, Madison, v.125, p.146-150, 1978.

KALBASI, M.; PERYEA, F.; LINDSAY, W.L.; DRAKE, S.R. Measurement of divalent lead activity in lead arsenate contaminated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 1274-1280, 1995.

KALBITZ, K.; WENNRICH, R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 209, p.27-39, 1998.

KHALIL, M.A.K.; RAMUSSEN, R.A. Trends of atmospheric methane, **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 66, p. 143-147, 1994.

KHEBOIAN, C.; BEAUR, C.F. Accuracy of selective extraction procedure for metal separation in model aquatic sediments. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 59, p. 1417-1423, 1987.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie, 1990. p. 261-277.

KINNEY, C.A.; MOISER, A.R.; FERRER, I.; FURLONG, E.T.; MANDERNACK, K.W. Effects of the herbicides prosulfuron and metolachlor on fluxes of CO₂, N₂O and CH₄ in a fertilized Colorado grassland soil. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 109, n.DO5304, 2004.

KRISHNAMURTI, G.S.R.; NAIDU, R. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 36, p. 2645-2651, 2002.

KUO, S.P.; HEILMAN, P.E.; BAKER, A.S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter. **Soil Science**, Madison, v. 135, p. 101-109, 1983.

LAL, R. Soil management and restoration for C sequestration to mitigate the accelerated greenhouse effect. **Progress in Environmental Science**, London, v. 1, p.307-326, 1999.

_____. Agricultural activities and the global carbon cycle. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 70, p. 103-116, 2004.

LEBOURG, A.; STERCKEMAN, T.; CIESIELSKI, H.; PROIX, N. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 584-590, 1998.

L'HERROUX, L.; ROUX, S.L.; APPRIOU, P.; MARTINEZ, J. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). **Environmental Pollution**, London, v. 97, p. 119-130, 1997.

LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M.B.O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F.D. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio tubarão (sc) pelo método Tessier. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 24, p. 734-742, 2001.

LIN, C.; BUSSCHER, W.J.; DOUGLAS, L.A. Multifactor kinetics of phosphate reactions with minerals in acidic soils. I. Modeling and simulation. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 47, p. 1097-1103, 1983.

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

_____. 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. chap. 10, p. 183-202.

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

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

LÓPES-SANCHÉS, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, p.113-121, 1993.

LUM, K.R.; BETTERIDGE, J.S.; McDONALD, R.R. The potential availability of P, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in urban particulate matter. **Science and Technology Letters**, Kew, v. 3, p. 57-62, 1982.

LUO, Y.; JIANG, X.; WU, L.; SONG, J.; WU, S.; LU, R.; CHRISTIE, P. Accumulation and chemical fractionation of Cu in a paddy soil irrigated with Cu-rich wastewater. **Geoderma**, Amsterdam, v. 115, p. 113-120, 2003.

MA, L.Q.; RAO, G.N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 259-264, 1997.

MA, Y.B.; UREN, N.C. Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. **Geoderma**, Amsterdam, v. 84, p. 157-168, 1998.

MACHADO, P.L.O.; PAVAN, M.A. A adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 11, p. 253-256, 1987.

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

MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; FISMAN, M.; AZCUE, J.M. Transport and availability of heavy metals in the Paraíba do Sul – Guandu river system. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 75, p. 201-209, 1988.

MALUCHE-BARETTA, C.R.D.; AMARANTE, C.V.T.; KLAUBERG-FILHO, O. Análise multivariada de atributos do solo em sistemas convencional e orgânico de produção de maçãs. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, p. 1531-1539, 2006.

MANN, S.S.; RITCHIE, G.S.P. Forms of cadmium in sandy soils after amendment with soils of higher fixing capacity. **Environmental Pollution**, London, v. 87, p. 23-29, 1993.

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

MATOS, A.T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa**. 1995. 110 p. Tese (Doutorado em Solos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1995.

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**, Viçosa, v. 20, p. 379-386, 1996.

MATTIAZZO, M.E; ANDRADE, C.A. Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. In: WAGNER BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariuna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 203-213.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 9, p. 213-234.

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

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

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

McDUFF, R.E.; MOREL, P.M. **Description and use of the chemical equilibrium program REDEQL, I Keck Lab**. Pasadena: California Institute of Technology, 1973. 75 p. (Tech. Reporter EQ-73-02).

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄**. Raleigh: North Carolina Soil Testing Division, 1953. 23 p.

_____. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.15, p.1409-1416, 1984.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE OF CLAY AND CLAYS MINERALS, 7., 1960, Washington. **Proceedings...** Washington: National Academy Science and Natural Research, 1960. p. 317-327.

MEIRELES, E.J.L. **Intensificação do efeito estufa associada a aumento na concentração dos gases CH₄, N₂O e CO₂** 1994. 125 p. Dissertação (Mestrado em Solos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1994.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência Agrotécnica**, Marília, v. 32, p. 776-784, 2008.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Transformações bioquímicas e ciclos dos elementos no solo. In: MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Editora UFLA, 2002. cap. 7, p. 285-360.

MOREIRA-NODERMANN, L.M. A geoquímica e o meio ambiente. **Geochimica Brasilienses**, Rio de Janeiro, v. 1, p. 89-107, 1987.

MOREL, F.; MORGAN, J.J. A numerical method for computing equilibria in aqueous solutions. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 6, p. 58-67, 1972.

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

MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F.; CHANEY, R.L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils: I. Comparason of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, p. 919-941, 1991.

MUNN, K. J.; EVANS, J.; CHALK, P. M. Mineralization of soil and legume nitrogen in soils treated with metal-contaminated sewage sludge. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 32, p.2031-2043, 2000.

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

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.; MELÍCIO, A. Copper availability as related to soil copper fractions in oxisols under liming. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, p. 167-173, 2003.

NELLESSEN, J.E.; FLETCHER, J.S. Assesment of published literature on the uptake, accumulation, and translocation of heavy metals by vascular plants. **Chemosphere**, Oxford, v. 27, p.1669-1680, 1993.

NOLAN, A.L.; LOMBI, E.; McLAUGHLIN, M.J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation. **Australian Journal Chemical**, Collingwood, v. 56, p. 77-91, 2003.

NORVELL, W.A. Equilibria of metal chelates in soil solution. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society America, 1971. p. 115-138.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.P. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, London, v. 333, p. 34-139, 1988.

OBRADOR, A.; RICO, M.I.; MINGOT, J.I.; ALVAREZ, J.M. Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixture: effect of soil type and contact time. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 206, p. 117-126, 1997.

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 em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, p. 581-593, 2001.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; MARCIANO, C.R.; ABREU JUNIOR, C.H. Fitodisponibilidade e teores de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico e em plantas de cana-de-açúcar adubadas com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 737-746, 2002.

OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H.; BEJAR, O.I.G.; OLIVEIRA, E.R.; NOGOBARDI, R.C.; ASSIS, E.A. **Carta pedológica semidetalhada do Estado de São Paulo**: quadrícula de Piracicaba. São Paulo: Secretaria da Agricultura, CPA, IA; Secretaria de Economia e Planejamento, CAR, IGC, 1989. Escala 1:100.000.

OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C. L.; VASCONCELOS, C.A.; ALVES, J.C.L. Relação entre o zinco “disponível”, por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 827-836, 1999.

OLIVEIRA, T.S. **Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos**. 1996. 128 p. Tese (Doutorado em Solos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

PARTON, W.J.; HOLLAND, E.A.; DEL GROSSO, S.J.; HARTMAN, M.D.; MARTIN, E.R.; MOSIER, A.R.; OJIMA, D.S.; SCHIMEL, D.S. Generalized model for NO_x and N_2O emissions from soils. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 106, 403-419, 2001.

PAUL, E.A.; HARRIS, D.; COLLINS, H.P.; SCHULTHESS, U.; ROBERTSON, G.P. Evolution of CO_2 and soil carbon dynamics in biologically managed, row-crop agroecosystems. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 11, p. 53-65, 1999.

PEREIRA, J.C.; GUIMARÃES-SILVA, A.K.; NALINI JÚNIOR, H.A.; PACHECO-SILVA, E.; LENA, J.C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 1249-1255, 2007.

PEZZAROSSA, B.; PETRUZZELLI, G.; MALORGIOF, F.; TOGNONI, F. Effect of repeated phosphate fertilization on the heavy metal accumulation in soil and plants protected cultivation. **Communications in Soil Science and Plants Analysis**, New York, v. 24, p. 1307-2319, 1993.

PIERZYNSKI, G.M; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. 313 p.

PIETRZAK, U.; McPHAIL, D.C. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, p.151–166, 2004.

POWELL, K.J.; BROWN, P.L.; BYRNE, R.H.; GAJDA, T.; HEFTER, G.; SJOBERG, S.; WANNER, H. Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part1: The Hg^{2+} , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} aqueous systems. **Pure Applied Chemistry**, Oxford, v. 77, p. 739–800, 2005.

PRATHER, M.R.; DERWENT, D.; EHHALT, P.; FRASE, P.; SANHUESA, E.; ZHOU, X. Other trace gases and atmospheric chemistry. In: HOUGHTON, J.T. (Ed.). **Climate change: radioactive forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios**. New York: Cambridge University Press, 1995. p. 74-126.

QIAO, X.L.; LUO, Y.M.; CHRISTIE, P.; WONG, M.H. Chemical speciation and extractability of Zn, Cu and Cd in two contrasting biosolids-amended clay soils, **Chemosphere**, Oxford, v. 50, p. 823–929, 2003.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. cap. 10, p. 181-188.

QUIAN, P.; WOLT, J.D. Effects of drying and time of incubation on the composition of displace soil solution, **Soil Science**, Madison, v. 149, p. 367-374, 1990.

_____. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.25, p.799-816, 1994.

_____. Métodos de diagnose de fósforo no solo em uso no Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE FÓSFORO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 2004, São Pedro. **Anais...** São Pedro: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 2004. p. 563-587.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. cap. 11, p. 189-199.

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

RAIJ B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendação de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Fundação IAC, 1997. 285 p. (IAC. Boletim Técnico, 100).

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

REBER, H.H. Simultaneous estimates of the diversity and the degradative capability of heavy-metal-affected soil bacterial communities. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 13, p.181-186, 1992.

REICHARDT, K.; LIBARDI, P.L.; MEIRELLES, N.M.F.; FERREYRA, F.F.; ZAGATTO, E.A.G.; MATSUI, E. Extração e análise de nitrato em solução de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, p. 130-132, 1977.

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

RIBEIRO FILHO, M.R. **Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxicidade de metais pesados no solo**. 2003. 102 p. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

ROBERTSON, G.P.; PAUL, E.A.; HARWOOD, R.R. Greenhouse gases in intensive agriculture: Contributions of individual gases to the radiative forcing of the atmosphere, **Science**, Washington, v. 289, p. 1922-1925, 2000.

ROSLEV, P.; MADSEN, P.L.; THYME, J.B.; HENRIKSEN, K. Degradation of phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate by indigenous and inoculated microorganisms in sludge-amended soil. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 64, p. 4711-4719, 1998.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxicity metals in soil-plant systems. In: ROSS, S.M. (Ed.). **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester: John Wiley, 1994. p. 63-152.

ROVERS, H.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, n. 3, p. 217-220, 1983.

SANCHEZ, L.E. Gerenciamento ambiental e a indústria de mineração. In: _____. **Desengenharia**: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. São Paulo, EDUSP, 2001. p. 116-121.

SANTOS, G.C.G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico**. 2005. 150 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SANTOS-FILHO, A.; ROCHA, H.O. O cobre em solos do Estado do Paraná. **Revista do Setor de Ciências Agrárias**, Curitiba, v. 4, p. 23-26, 1982.

SÃO PAULO. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Ministério da Saúde. Diagnóstico Nacional de Áreas Potenciais e Efetivas de Contaminação de Solo e População sob Risco de Exposição**. 2005. 28 p. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/svs>>. Acesso em: 04 mar. 2005.

SAS INSTITUTE. **SAS: User's guide**: statistics. 6th ed. Cary: Institute, 2002.

SASTRE, I.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C. Behaviour of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. **Land Degradation and Development**, New York, v. 12, p. 27-33, 2001.

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

SCHEIDEGGER, A.M.; SPARKS, D.L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. **Soil Science**, Madison, v. 161, p. 813-831, 1996.

SCHINDLBACHER, A.; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S.; BUTTERBACH-BAHL, K. Effects of soil moisture and temperature on NO, NO₂ and N₂O emissions from European forest soils. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 109, n.D17302, 2004.

SCHINDLER, P.W.; LIECHTI, P.; WESTALL, J.C. Adsorption of copper, cadmium, and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, Wageningen, v. 35, p. 219-230, 1987.

SCHROEDER, H.A. Essential trace metals in man: copper. **Journal of Chronic Diseases**, Elmsford, v. 19, p. 1007-1034. 1966.

SCHWERTMANN, U. Die fraktionierte extraktion der freien eisenoxyde in boden, ihre mineralogischen formen und ihre entstehungsweisen. **Zeitung Pflanzenernähr Düng Bodenkontrolle**, Berlin, v. 84, p. 194-204, 1959.

_____. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch photochemische extraktion mit saurer ammoniumoxalate-lösung. **Zeitung Pflanzenernähr Düng Bodenkontrolle**, Berlin, v.105, p. 194-202, 1964.

_____. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. **Clay Minerals**, Middlesex, v. 19, p. 9-19, 1984.

SHANNON, R.D.; WHITE, J.R. The selectivity sequential extraction procedure for the determination of iron hydroxides and iron sulfites in lake sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.14, p. 193-208, 1991.

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

_____. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Madison, v. 140, p. 11-22, 1985.

_____. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.50, p.1438-1442, 1986.

_____. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, p. 2939-2952, 1998.

SIDHU, P.S.; GILKES, R.J.; CORNELL, R.M.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. **Clay Minerals**, Middlesex, v. 29, p. 269-276, 1981.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1087-1098, 2008.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, p. 3581-3592, 2002.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, p. 1929-1938, 2006.

SIMONETE, M.A.; KIEHL, J.C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, p. 555-563, 2002.

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

SIMS, J.T.; KLINE, J.S. Chemical fractionation plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 20, p. 387-395, 1991.

SINGH, S.; SINHA, S. Scanning electron microscopic studies and growth response of the plants of *Helianthus annuus* L. grown on tannery sludge amended soil. **Environment International**, New York, v. 30, p. 389-395, 2004.

SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; GRISS, B.M.; HUNGRIA, M.; ARAÚJO, R.S. **Microrganismos e processos biológicos do solo: perspectiva ambiental**. Brasília: EMBRAPA, SPI, 1994. 142 p. (EMBRAPA. CNPAF. Documentos, 45).

SMITH, S.T. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. **Environmental Pollution**, London, v. 85, p. 321-327, 1994.

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SORATTO, R.P.; CRUSCIOL, C.A.C. Métodos de determinação de calcário e magnésio trocáveis e estimativa do calcário residual em um Latossolo submetido à aplicação de calcário e gesso em superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 663-673, 2008.

SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAI, M.B.; DOMASZAK, S.C. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Revista Técnica da SANEPAR**, Curitiba, v. 5, p. 68-75, 1996.

SOUZA, R.F.; FAQUIN, V.; TORRES, P.R.F.; BALIZA, D.P. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 975-983, 2006.

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

SPOSITO, G. Solubility equilibria in soil solutions. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The thermodynamics of soil solution**. New York: Oxford Clarendon Press, 1981. p. 66-101.

_____. The future of an illusion. Ion activities in soil solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 514-518, 1984.

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

SPOSITO, G.; COVES, J. **A computer program for the calculation of chemical speciation in soils**. Riverside: University of California, The Kearney Foundation of Soil Science, 1988. 92 p.

SPOSITO, G.; MATTIGOD, V. **Geochem**: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. Riverside: The Kearney Foundation, 1980. 92 p.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 260-264, 1982.

STARK, N.; JORDAN, C.F. Nutrient retention in the root mat of an Amazonian rain. **Forest Ecology**, New York, v. 59, p. 404-432, 1978.

SUTHERLAND, R.A.; TACK, F.M.G.; TOLOSA, C.A.; VERLOO, M.G. Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, p. 1431-1439, 2000.

TAMM, O. Eine methode zur bestimmung der anorganischen komponenten des gelkomplexes in Boden, Medd. **Statens Skogsförsöksanstalt**, v. 19, p. 385-404, 1922.

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, p. 147-153, 1992.

TAYLOR, R.W.; XIU, H.; MEHADI, A.A.; SHUFORD, J.W.; TADESSE, W. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead, and zinc in previously sludge-amended soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 26, p. 2193-2204, 1995.

TEMMINGHOFF, E.J.M.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; DE HAAN, F.A.M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. **European Journal Soil Science**, Oxford, v. 46, p. 649-655, 1995.

TER BRAAK, C.J.F.; SMILAUER, P. **CANOCO**: reference manual and user's guide to Canoco for windows: software for Canonical Community Ordination (version 4). Ithaca: Microcomputer Power, 1998.

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

TILLER, K.G. Heavy metals in soil and their environmental significance. **Advances in Soil Science**, New York, v. 9, p. 113-142, 1989.

TILMAN, D.; FARGIONE, J.; WOLFF, B.; D'ANTONIO, C.; DOBSON, A.; HOWARTH, A.; SCHINDLER, D.; SCHLESINGER, W.H.; SIMBERLOFF, D.; SWACKHAMER. Forecasting agriculturally driven global environmental change. **Science**, Washington, v. 292, p. 281-284, 2001.

TRAN, T.S.; GIROUX, M.; GUILBEAUT, J.; AUDES, P. Evaluation of Mehlich-III extractant to estimate the available P in Quebec Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 21, p. 1-28, 1990.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.H. ; MUNTAU, H. ; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, p. 135-151, 1993.

VAIDYANATHAM, L.V.; TALIBUDEEN, O. Rate processes in the desorption of phosphate from soils by ion exchange resins. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 21, p. 173-183, 1970.

VALADARES, J.M.A.S. Zinco em solos do Estado de São Paulo. I. Zinco total. **Bragantia**, Campinas, v. 34, p. 133-139, 1975.

VÁZQUES, E.V.; CANCELA, R.C.; CASTRO, M.M.T.; GONZALÉZ, A.P.; ABREU, C.A. Trace elements extracted by DTPA and Mehlich-3 from agricultural soils with and without compost additions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 36, p. 717-727, 2005.

VIJVER, M.G.; VAN GESTEL, C.A.M.; LANNO, R.P.; VAN STRAALLEN, N.M.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. Internal metal sequestration and its ecotoxicological relevance: a review, **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 38, p. 4705-4712, 2004.

WENG, L.; TEMMINGHOFF, E.J.M.; VANRIEMSDIJK, W.H. Contribution on individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 35, p. 4436-4443, 2001.

WESTALL, J. **MICROQL**: I. A chemical equilibrium program in BASIC II; computation of adsorption in BASIC. Dubendorf: Swiss Inst. Tech. EAWAG, 1979. 77 p

WESTALL, J.; ZACHARY, J.L.; MOREL, F.M.M. **MINEQL**: a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, Dept. Civil Eng. Tech, 1976. 91 p.

WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Trace element accumulation, movement, and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge. **Soil Science**, Madison, v. 129, p. 119-132, 1980.

WOLT, J.D. Obtaining soil solution: laboratory methods. In: WOLT, J.D. (Ed.). **Soil solution chemistry**: applications to environmental science and agriculture. New York: John Wiley, 1994. p. 95-120.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva, 1996.

WORLD REFERENCE BASE FOR SOIL RESOURCES. **FAO/ISSS/ISRIC**. Roma, 2006. 145 p. (FAO. World Soil Resources Reports, 84).

WOWK, G.I.T.H.; MELO, V.F. Avaliação da poluição do solo de várzea por chumbo proveniente da reciclagem de baterias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Paraíba, v. 9, p. 613-622, 2005.

WRAGE, N.; VELTHOF, G.L.; OENEMA, O. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 33, p. 1723-1732, 2001.

WU, Q.; HENDERSHOT, W.H.; MARSHALL, W.D.; GE, Y. Speciation of cadmium, copper, lead and zinc in contaminated soils. **Communications and Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, p. 1129-1144, 2000.

XIANG, H.F.; TANG, H.A.; YING, Q.H. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. **Geoderma**, Amsterdam, v. 66, p. 121-135, 1995.

YIN, Y.; IMPELLITERI, C.A.; YOU, S.J.; ALLEN, H.E. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution on the desorption of heavy metals from soils. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 287, p. 107-119, 2002.

YU, S.; HE, Z.L.; HUANG, C.Y.; CHEN, G.C.; CALVERT, D.V. Copper fractionation and extractability in two contaminated variable charge soils, **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, p. 163–175, 2004.

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

ZELAZNY, L.W.; HE, L.; VANWORMHOUDT, A. Charge analysis of soils and anion exchange. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. p. 1231-1253.

ZHANG, T.; SHAN, X.; FULIANG, L. Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metals in soils and plant availability. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, p. 1023-1034, 1998.

ZHANG, X.P.; DENG, W.; YANG, X.M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. **Journal of Asian Sciences**, Beijing, v. 21, p.167-174, 2002.