

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

**VICTOR SANCHES RIBEIRINHO**

**Transferência do cádmio ( $^{111}\text{Cd}$ ) de fertilizantes para plantas de arroz**

**Piracicaba**

**2010**

**VICTOR SANCHES RIBEIRINHO**

**Transferência do cádmio ( $^{111}\text{Cd}$ ) de fertilizantes para plantas de arroz**

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior

Piracicaba

2010

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Ribeirinho, Victor Sanches

Transferência do cádmio ( $^{111}\text{Cd}$ ) de fertilizantes para plantas de arroz / Victor Sanches Ribeirinho; orientador Cassio Hamilton Abreu Junior. - - Piracicaba, 2010.  
75 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Contaminação de alimentos 2. Espectrometria de massas 3. Isótopos estáveis 4. Metais pesados I. Título

CDU 631.8:546.48

*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito!”*  
**Chico Xavier**

## ***DEDICO***

A minha amada família:

meus pais Manoel Otávio Ribeirinho e Claudia Regina Sanches Ribeirinho,

meu irmão Hugo Sanches Ribeirinho,

pois foram e sempre serão minha fonte de energia, força e meu suporte para vida

*“Se as críticas dirigidas a você são verdadeiras, não reclame;  
se não são, não ligue para elas”*

**Chico Xavier**



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido a dádiva de viver essa parte da minha história de vida e encontrar pessoas maravilhosas ao longo dessa jornada;

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo, pela estrutura oferecida para o desenvolvimento de meus trabalhos;

Ao Prof. Dr. Cassio Hamilton Abreu Junior, meu orientador e amigo, que sempre com muita paciência trabalhou junto a mim e enfrentou os desafios encontrados no percurso do trabalho;

Ao Prof. Dr. Antonio Enedi Boaretto e Prof. Dr. Takashi Muraoka pela amizade, orientação, auxílio, compreensão e ensinamentos;

Ao Dr. Milton Ferreira de Moraes pelo auxílio material e intelectual na execução dos trabalhos;

Ao Dr. Felipe pela experiência, orientação e amizade;

Às técnicas do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, Henriqueta Maria Gimenes Fernandes e Cleusa Pereira Cabral, pela contribuição nos trabalhos, pelas orientações e com certeza por muita paciência;

Aos amigos de trabalho Ademir, Carlos, Carol, Denis, Leila, Marcelo, Isabelli, Robson, Anderson, Vivian, Cíntia pela ajuda no desenvolvimento do trabalho, conselhos e pelas horas de descontração;

Às minhas irmãs adotivas, Lilian Aparecida Oliveira, Lucia Pittol Firme e Juliana Galvão por me acolherem e serem minha família em Piracicaba;

A Gabriela Ferreira Gonçalves Pereira, uma pessoa especial que Deus colocou no meu caminho, agradeço sua amizade, carinho e afeto;

Aos amigos de Piracicaba, Fabrício, Rudney, Matheus, Felipe, Leandro, Fran, Rodrigo, pela amizade e pelas horas de descontração;

Meu sinceros agradecimentos e eterna amizade.



## RESUMO

RIBEIRINHO, V.S. **Transferência do cádmio ( $^{111}\text{Cd}$ ) de fertilizantes para plantas de arroz.** 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

Ações para garantir a produção de alimentos e a preservação do solo e da água são essenciais para a sustentabilidade do ambiente agrícola. O uso racional de fertilizantes aumenta a produtividade agrícola e permite que menos áreas sejam desmatadas, preservando os recursos naturais. Porém, fertilizantes fontes de fósforo e de zinco podem contaminar o solo com metais pesados, por exemplo, com cádmio (Cd). O objetivo do trabalho foi avaliar a transferência do Cd contidos em fertilizantes minerais e orgânicos para plantas de arroz, empregando-se o isótopo estável  $^{111}\text{Cd}$  como traçador no sistema solo-fertilizante-plantas. O experimento foi realizado em casa de vegetação, utilizando vasos com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico. A planta teste foi o arroz, cultivar CONAI. A alteração isotópica do solo foi feita com CdCl<sub>2</sub>, com 95,2% de  $^{111}\text{Cd}$ . Avaliaram-se 8 fertilizantes, 5 minerais e 3 orgânicos. Como fertilizantes minerais, usaram-se uma rocha fosfática importada, 2 superfosfatos simples, um nacional e outro importado, um resíduo industrial óxido de zinco e um fertilizante sulfato de zinco. Como fertilizantes orgânicos, usaram-se 2 lodos de esgoto e um composto de lixo. Foram conduzidos dois tratamentos testemunhas, um com e outro sem adubação. A planta foi dividida em parte aérea (folhas + colmos), casca e grão de arroz. As amostras de planta foram digeridas com ácido nítrico, em sistema micro-ondas. A concentração do cádmio e abundância do  $^{111}\text{Cd}$  foram determinadas por espectrometria de massas com plasma (ICP-MS). A adição do  $^{111}\text{CdCl}_2$  não interferiu no desenvolvimento e nutrição das plantas de arroz. Com o uso da técnica isotópica, calculou-se que a transferência do Cd dos fertilizantes para as plantas de arroz pode passar de 10%. Os fertilizantes minerais acidulados apresentaram maior transferência de Cd para a planta, com máximo de 30%. Os fertilizantes orgânicos apresentaram transferência de mais de 5% do Cd para as plantas de arroz. O uso da técnica isotópica foi eficaz no cálculo de transferência de Cd do fertilizante para as plantas de arroz, enquanto que o método da diferença, dependendo do fertilizante, subestima ou superestima a transferência do Cd.

Palavras-chave: Contaminação de alimentos. Espectrometria de massa. Isótopos estáveis. Metais Pesados.



## ABSTRACT

RIBEIRINHO, V.S. **Transfer of cadmium ( $^{111}\text{Cd}$ ) of fertilizer to rice plant.** 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

Actions to improve food yield and conservation of soil and water are essential to maintain the sustainability of agricultural fields. The technical use of fertilizers increase crop yields and allows fewer areas are deforested, preserving natural resources. Nevertheless, phosphate and zinc fertilizers can cause soil contamination with heavy metals, for example, with cadmium (Cd). The objective of this study was to evaluate the transfer of Cd from mineral and organic fertilizers to the rice plants using the  $^{111}\text{Cd}$  stable isotope as a tracer in soil-fertilizer-plant system. The experiment was carried out in greenhouse using pots filled with 3 dm<sup>3</sup> of a Typic Haploduox soil. The plant test was the rice, cultivar CONAI. The soil isotopic enrichment was made with CdCl<sub>2</sub> spiked with 95.2% of  $^{111}\text{Cd}$ . Eight fertilizers were studied: 5 minerals and 3 organics. Among mineral fertilizers, one imported rock phosphate, 2 simple superphosphate, one national and one imported, one industrial waste zinc oxide and one zinc sulphate fertilizers were used. Among organic fertilizers, two sewage sludge and one compost were used. Two control treatments, one with and one without fertilizer, were used. The plant was separated into shoot (leaf + stem), straw and rice grain. The plant samples were digested with nitric acid using microwave system. The concentration of Cd and  $^{111}\text{Cd}$  abundance were determined by plasma mass spectrometry (ICP-MS). The addition of  $^{111}\text{CdCl}_2$  did not affect the growth and nutrition of rice plant. The isotope technique has permitted to estimate that the transfer of Cd from fertilizers to the rice plant can be over 10%. The acidulated mineral fertilizers had higher percentages of Cd transfer to plant, up to 30%. Organic fertilizers had over than 5% of Cd transferred to rice plant. The isotopic method was effective in calculating the transfer of Cd from fertilizer to rice plant, meanwhile the difference method had showed under or overestimation of the Cd transference to plant, depending upon the fertilizer.

Keywords: Food contamination. Mass spectrometry. Stable isotopes. Heavy Metals

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Teores de contaminantes nos fertilizantes usados no experimento, quantificados por ICP-MS, após digestão com ácido nítrico e clorídrico em sistema fechado de micro-ondas.....	34
Tabela 2. Esquema de aplicação de P, Zn e N e quantidades de cádmio adicionado ao solo pelos fertilizantes de P, Zn e fertilizantes orgânicos, respectivamente.....	36
Tabela 3. Resultados da análise química do solo para fins de fertilidade nos tratamentos, antes da semeadura .....	38
Tabela 4. Teores de nutrientes e contaminantes em amostras de referência certificadas de material vegetal, com quantificação em ICP-MS .....	39
Tabela 5. Teores de nitrogênio nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	43
Tabela 6. Teores de potássio nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd.....	44
Tabela 7. Teores de fósforo nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd.....	45
Tabela 8. Teores de cálcio nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	46
Tabela 9. Teores de magnésio nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	46
Tabela 10. Teores enxofre nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	47
Tabela 11. Valores SPAD das folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	48
Tabela 12. Produção de matéria seca da parte aérea de três plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	49
Tabela 13. Produção de matéria seca dos grãos, com casca, de três plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd.....	50



Tabela 14. Concentração de cádmio no grão, casca, folha diagnose e parte aérea da plantas de arroz cultivadas com adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	<b>52</b>
Tabela 15 . Acúmulo de cádmio em grãos, casca e parte aérea de três plantas de arroz cultivadas com adição de <sup>111</sup> CdCl <sub>2</sub> e adubadas com fertilizantes fonte de P, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	<b>53</b>
Tabela 16. Acúmulo de cádmio em grãos, casca e parte aérea de três plantas de arroz cultivadas com adição de <sup>111</sup> CdCl <sub>2</sub> e adubadas com fertilizantes fonte de Zn, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	<b>54</b>
Tabela 17. Acúmulo de cádmio em grãos, casca e parte aérea de três plantas de arroz cultivadas com adição de <sup>111</sup> CdCl <sub>2</sub> e adubadas com fertilizantes orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd.....	<b>55</b>
Tabela 18. Porcentagem de cádmio nos grãos, casca, parte aérea e total de três plantas de arroz cultivadas com adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm <sup>3</sup> de amostra de LVAd .....	<b>57</b>
Tabela 19. Cádmio proveniente do fertilizante acumulado no grão, casca, parte aérea e planta inteira de três plantas de arroz e porcentagem transferência do cádmio total do fertilizante para o grão, casca, parte aérea e planta inteira para as três plantas de arroz .....	<b>60</b>



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>17</b>
2.1. Legislação brasileira de fertilizantes .....	17
2.2. Disponibilidade de metais pesados em fertilizantes .....	18
2.3. Metais pesados no solo e na planta .....	20
2.4. Cádmio .....	23
2.5. Isótopos estáveis como traçadores .....	24
<b>3. HIPÓTESES.....</b>	<b>29</b>
<b>4. OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
5.1. Local e solo.....	33
5.2. Fertilizantes.....	33
5.3. Alteração da razão isotópica do cádmio do solo.....	35
5.4. Tratamentos .....	35
5.5. Experimento com planta teste de arroz .....	36
5.6. Caracterização química das amostras de terra .....	37
5.7. Análise química de material vegetal .....	38
5.8. Análise e quantificação da abundância do <sup>111</sup> Cd e <sup>114</sup> Cd .....	40
5.9. Quantificação da transferência do cádmio do fertilizante para planta de arroz.....	40
5.10. Forma de análise dos resultados .....	41
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
6.1. Avaliação do estado nutricional.....	43
6.2. Valores de SPAD .....	47
6.3. Matéria Seca .....	49
6.4. Concentração e acúmulo de cádmio nas plantas arroz.....	51
6.5. Transferência do cádmio do fertilizante para planta de arroz .....	56
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>65</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Uso de fertilizantes para produção de alimentos e energia é uma prática inquestionável para o desenvolvimento e sobrevivência da humanidade, pois o contínuo crescimento da população mundial necessita de adequada produção de alimentos. Com o apelo da sociedade contra o desmatamento da Amazônia e Cerrado para abertura de novas áreas agrícolas e a demanda de alimento aumentando, há aumento no uso dos fertilizantes buscando uma maior produtividade agrícola. Contudo, ações visando a produção de alimentos e a preservação do ambiente da água e do solo são essenciais para a sustentabilidade agrícola e ambiental para as gerações futuras.

O uso racional de fertilizantes, para correção da fertilidade dos solos, contribui para o incremento da produtividade agrícola e permite que menos áreas sejam desmatadas, preservando os recursos naturais. Porém o uso desses insumos agrícolas pode acarretar a contaminação do solo por elementos tóxicos indesejáveis, como no caso do cádmio (Cd).

Embora os fertilizantes fontes de fósforo (P) e de micronutrientes contenham baixos teores de cádmio, há hipótese de que o uso desses insumos em longo prazo poderá causar acúmulo do metal no solo, contaminando o ambiente e comprometendo a saúde humana.

O cádmio é um dos metais mais tóxicos para vegetais e animais e tem alto poder de transferência na cadeia alimentar. Por esse motivo, com base em inúmeros trabalhos de pesquisa, a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) e a Organização Mundial de Saúde (WHO) reduziram os teores toleráveis de cádmio em diversos alimentos, como o arroz, trigo e feijão, como medida de proteger a saúde pública.

A legislação brasileira sobre os limites permitidos de cádmio em fertilizantes é recente em comparação a outros países, necessitando de mais pesquisa para aprimorar o conhecimento do comportamento do cádmio no sistema solo-adubo-planta, em condições de clima tropical. Como os solos de regiões tropicais apresentam maior concentração natural de cádmio do que os solos de regiões temperadas é imprescindível que se avalie qual é o potencial de transferência do cádmio do solo e do fertilizante para o alimento em sistemas agrícolas tropicais, para garantir a qualidade do agroproduto, dos recursos naturais e da saúde humana.

Tendo em vista a importância de estudo sobre o comportamento do cádmio no sistema solo-adubo-planta, este trabalho propõe o uso do  $^{111}\text{Cd}$ , um dos isótopos estáveis do cádmio, como traçador para avaliar de modo direto quanto do cádmio oriundo do fertilizante é transferido para planta e grãos de arroz.





## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Legislação brasileira de fertilizantes**

Quando o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) instituiu as normas para inspeção, fiscalização da produção e comércio de fertilizantes e definiu as garantias mínimas dos produtos a serem utilizadas na agricultura, deliberou que os fertilizantes com micronutrientes sejam garantidos pelos seus teores totais presente no produto (BRASIL, 2004). Isto poderia possibilitar a comercialização de fertilizantes a base de produtos não considerados como fontes de micronutrientes, tais como subprodutos industriais, com baixa eficiência agronômica e/ou contendo elementos tóxicos que podem contaminar o solo, a água, comprometendo a qualidade das colheitas. Um exemplo, apresentado por Vale (2001), seria o uso de zinco (Zn) metálico sob o rótulo de óxido de zinco. Para resolver esse problema, foi publicada a Instrução Normativa nº 5 (BRASIL, 2007) no qual definiu nas normas sobre as garantia dos micronutrientes com base na solubilidade dos mesmos.

Em junho de 2006, foi publicado a Instrução Normativa nº 27 (BRASIL, 2006), que estabelece as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas na produção, importação ou comercialização de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Porém, os valores estabelecidos pela Instrução Normativa nº 27 correspondem com os teores semitotais contaminantes metálicos, independente da solubilidade desses contaminantes.

O uso agrícola racional de adubos orgânicos, tais como composto de lixo e lodo de esgoto, também exige informações relativas à solubilidade de metais pesados contidos nesses materiais (BRASIL, 2006). Nos países desenvolvidos, os quais apresentam legislações bem definidas para disposição final de materiais com potencial poluente, os critérios adotados para aplicação em solos agrícolas são extremamente variáveis, o que reflete as dificuldades em se estabelecer normas a respeito deste assunto, mesmo contando com um considerável volume de resultados de pesquisa (RODELLA; ALCARDE, 2001).

No Brasil, em 2006, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) aprovou a Resolução nº 375, que define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto sanitário e seus produtos derivados (CONAMA, 2006). Essa foi a primeira medida de caráter federal para o uso de lodo de esgoto na agricultura, porém antes dessa resolução, alguns estados brasileiros já definiam critérios de utilização agrícola desse resíduo. No Paraná, através da Companhia de Saneamento (SANEPAR), foram propostas normas, com alguns critérios adaptados da legislação da Espanha, regulamentando a utilização agrícola do lodo de

esgoto produzido naquele Estado (SANEPAR, 1997). Para São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) através da Norma P. 4.230, homologada em agosto de 1999, dispunha de critérios e procedimentos para a aplicação de lodo de esgoto em áreas agrícolas (CETESB, 1999), adaptada da norma 40 CFR (Code of Federal Regulations) Part 503 da United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1993).

## **2.2. Disponibilidade de metais pesados em fertilizantes**

A problemática dos metais pesados tóxicos em fertilizantes minerais tem sido motivo de muitas discussões. Há uma ampla faixa de variação nos limites toleráveis de teores desses metais nos fertilizantes, nas taxas de adições por hectare e nos teores máximos no solo, entre as legislações de diversos países (MALAVOLTA et al., 2006).

Isso demonstra orientações não uniformes no estabelecimento das normas e necessidade de mais pesquisas a longo prazo sobre o assunto. Alguns estudos nacionais e internacionais indicam que os metais pesados tóxicos adicionados via fertilizantes podem aumentar seus teores na parte comestível das plantas (PAN; STEVENS; LABNO, 2004; SILVA; FURTINI NETO; CHANG, 2009) e, ou, no solo, contudo sem atingir níveis críticos na planta (MORTVEDT, 1985; RAMALHO; AMARAL SOBRINHO; VELLOSO, 1999). Há outros trabalhos que mostram não haver aumento no teor de cádmio no solo e na planta (MULLA; PAGE; GANJE, 1980; MORTVEDT, 1987; CAMARGO et al., 2000; SANTOS et al., 2002).

Argumenta-se que as taxas de metais pesados tóxicos adicionadas aos solos pelos fertilizantes são relativamente baixas, seja devido às doses aplicadas para suprimento dos micronutrientes serem sempre baixas ou pelo baixo teor nas fontes de macronutrientes (MALAVOLTA et al., 2006). Segundo Adriano (2001), numa revisão de diversos estudos sobre cádmio em fertilizantes, demonstrou no geral que aproximadamente 1% do cádmio aplicado, seja como lodo de esgoto, seja como adubo fosfatado, é absorvido pelas plantas.

Muitas das matérias primas empregadas na produção de fertilizantes podem apresentar em sua composição diversos contaminantes, dentre eles o cádmio, em variadas concentrações (PROCHNOW; PLESE; ABREU, 2001; BIZARRO; MEURER; TATSCH, 2008). Neste contexto, destacam-se as rochas fosfáticas e, conseqüentemente, os fertilizantes contendo fósforo, cujos teores de cádmio, por exemplo, variando de 1 a 600 mg kg<sup>-1</sup> (ALLOWAY, 1995; LÆGREID; BOCKMAN; KAARSTAD, 1999), causam incrementos nos teores deste metal no solo e na planta (OLIVEIRA JR., 2001). Por esse motivo, existem indícios de que o uso desses produtos com teores elevados de metais podem acarretar sérios problemas

ambientais, a médio ou longo prazo, com o comprometimento da qualidade de vida e saúde do homem.

A contaminação do solo por metais pesados pela utilização de fertilizantes minerais pode ser pequena, mas requer monitoramento da matéria prima dos fertilizantes, pois seu uso é mais amplamente disseminado que outros insumos agrícolas (AMARAL SOBRINHO et al., 1996).

Em estudo sobre o potencial de contaminação no solo pelos fertilizantes, o cádmio é o elemento mais estudado (NZIGUHEBA; SMOLDERS, 2008). O primeiro local identificado com uma possível contaminação do solo por cádmio pelo uso a longo prazo de fertilizantes foi na Austrália (WILLIAMS; DAVID, 1973).

Foi realizada uma pesquisa com 196 amostras de fertilizantes fosfatados comercial, puros ou misturados, em 12 países europeus para quantificar a contribuição desses insumos na contaminação por metais nas terras agrícolas européias, as concentrações de cádmio nesses fertilizantes variaram de 0,7 a 42 mg kg<sup>-1</sup>, ficando na média de 7,4 mg kg<sup>-1</sup> (NZIGUHEBA; SMOLDERS, 2008).

Foi realizado um trabalho para determinar o teor de cádmio em 19 amostras de fertilizantes fosfatados nacionais e importados comercializados no Brasil, encontrando valores entre 0,67 a 42,9 mg kg<sup>-1</sup> de cádmio, observando que os maiores teores foram encontrados em fertilizantes importados. Na comparação da eficiência de dois métodos para a extração semitotal de cádmio em fertilizantes, os autores observaram uma correlação positiva entre o método nitroperclórico e o método USEPA 3050B (BIZARRO; MEURER; TATSCH, 2008).

A aplicação agrícola de lodos de esgoto, tanto doméstico quanto industriais, tem se tornado uma prática comum em muitos países, mas pode causar o acúmulo de metais pesados nos solos, dependendo das características desses resíduos, e o comportamento dos metais pesados em longo prazo, após o término da aplicação do lodo, ainda não é bem definido. (SILVEIRA; ALLEONI; GUILHERME, 2003). A absorção de metais por plantas cultivadas em solos adubados com lodo deve ser monitorada visando à aplicação ambientalmente segura do resíduo, visto que o efeito de biomagnificação da concentração de metais na parte aérea das plantas pode ser uma via de contaminação da cadeia trófica (GOMES et al., 2006).

Trabalho realizado com um Latossolo Vermelho distrófico fertilizado com lodo de esgoto enriquecido, em doses crescentes, com níquel, para avaliar a disponibilidade e absorção desse elemento pela planta de sorgo, mostrou que a adição desse elemento via lodo de esgoto promoveu aumento nos teores de níquel na planta (REVOREDO; MELO, 2006).

Avaliações da distribuição de cádmio e zinco em plantas de arroz, cultivadas em solos que receberam como fertilizante o lodo de esgoto enriquecido com esses metais, demonstraram a tolerância da variedade de arroz IAC-47 a elevados teores de cádmio e zinco em relação ao tratamento testemunha (OLIVEIRA et al., 2005).

### **2.3. Metais pesados no solo e na planta**

O solo é um componente muito específico da biosfera, agindo não apenas como possível depósito de contaminantes, mas também como tampão natural, controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota. Uma característica importante do solo está na sua produtividade, que é essencial para a sobrevivência dos seres humanos. Portanto, a manutenção das funções ecológicas e agrícolas do solo é responsabilidade da humanidade (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

Os metais pesados são retidos pelos solos de três formas: pela adsorção nas superfícies das partículas minerais, complexação por substâncias húmicas em partículas orgânicas e por reações de precipitação, estando em equilíbrio com o metal na solução do solo (KHAN et al., 2000).

O processo químico de adsorção dos metais no solo é provavelmente do processo mais importante para retenção e liberação desses elementos. A quantidade de cátions que pode ser adsorvida por troca de íons da solução pela fase sólida, em condições específicas de temperatura, força iônica e pH, também denominada capacidade de troca catiônica (CTC), é dependente das espécies envolvidas (SPOSITO, 1989). Quanto maior a CTC do solo, maior a sorção e imobilização do metal (LASAT, 2000). Logo, uma fração dos metais pesados se encontra associado à superfície de partículas argilosas, orgânicas e aos precipitados insolúveis como hidróxidos, carbonatos e fosfatos, por ligações covalentes. Estes íons estão em equilíbrio com o sistema aquoso, podendo se tornar disponíveis para o sistema radicular das plantas (SPOSITO, 1989). Já a adsorção específica, como descrito por Alloway (1995), ocorre quando metais como o cádmio, cobre, níquel e zinco formam íons complexos ( $\text{MOH}^+$ ) em superfícies que contêm grupos hidroxilas, especialmente óxidos hidróxidos de Fe, Mn e Al. Este tipo de adsorção é fortemente dependente do pH, e responsável pela retenção de uma maior quantidade de metais que a troca de cátions. A ordem de força de adsorção é:  $\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} \gg \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Hg}$  (ALLOWAY; AYRES, 1997).

Em alguns tipos de solos, principalmente de regiões tropicais, há presença natural de cádmio, porém, em concentrações que não oferecem risco para o ambiente. Todavia, nas últimas décadas, atividades antropogênicas têm elevado, substancialmente, a concentração de

cádmio em diversos ecossistemas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). De acordo com Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), as concentrações de metais no solo, decorrentes de agricultura altamente tecnificada, são resultados da deposição atmosférica e da aplicação de agrotóxicos, de resíduos orgânicos, inorgânicos, e de fertilizantes e corretivos.

A concentração de elementos químicos nas plantas depende da interação de certo número de fatores, incluindo solo, espécie vegetal, estágio de maturação, rendimento, manejo da cultura e clima (McDOWELL; CONRAD; HEMBRY, 1993). No entanto, o principal fator é o potencial de absorção, específico e geneticamente fixado para os diferentes nutrientes e diferentes espécies vegetais (MENGEL; KIRKBY, 1987). Além disso, o acúmulo de metais pesados também é muito variável de um determinado órgão para outro da planta (PORTO, 1986).

Para serem absorvidos pelas plantas, os metais estão sujeitos a três processos que possibilitam o contacto com a raiz: a) interceptação radicular – a raiz quando se desenvolve encontra o metal na solução do solo; b) fluxo de massa – o metal se move na fase líquida, se deslocando de uma região mais úmida para outra mais seca junto da raiz; e c) difusão – o metal caminha por distâncias curtas dentro de fase líquida estacionária, indo de uma região de maior concentração para outra de menor concentração, até atingir a superfície da raiz (MALAVOLTA, 2006).

O acúmulo dos metais pesados também está relacionado com a capacidade da espécie em tolerar a presença desses elementos. Assim, em espécies tolerantes a presença de metais pesados, geralmente, ocorre acúmulo do elemento na raiz, havendo pouca translocação do metal para a parte aérea (McGRATH, 1998).

Existem mecanismos de tolerância das plantas para concentrações elevadas de metais pesados, tais como: restrição no transporte da raiz para a folha; acumulação nos tricomas; exudatos que podem complexar os metais; tipo de ligação entre o metal e o componente da parede celular; produção de compostos intracelulares com propriedades quelatantes; bombeamento ativo para os vacúolos. Estes mecanismos podem ocorrer, isolada ou simultaneamente, conferindo maior tolerância ao estresse causado pela presença desses metais (STEFFENS, 1990; WANG; EVANGELOU, 1994).

A presença de metais pesados na parte aérea de plantas de soja, que receberam fertilizantes comerciais com micronutrientes, mostrou uma efetiva disponibilização de cádmio, chumbo e cromo para as plantas de soja, demonstrando que o aumento da dose de aplicação de fertilizantes contendo metais poderá incrementar a concentração de metais

pesados nas plantas, com efeitos fitotóxicos e redução da produção (GONÇALVES JUNIOR; LUCHESE; LENZI, 2000).

Estudos de áreas cultivadas com cana-de-açúcar, que receberam fertilizantes fosfatados durante 25 anos, também, demonstraram aumento no teor de cádmio no solo em relação ao tratamento controle, contudo sem elevar a níveis críticos de comprometimento do desenvolvimento da planta (RAMALHO; AMARAL SOBRINHO; VELLOSO, 1999). Amaral Sobrinho et al. (1992), estudando alguns metais pesados em fertilizantes e corretivos, verificaram que o uso contínuo do calcário da região de Paracatu, Minas Gerais, poderia causar contaminação do solo, principalmente por cádmio, zinco e chumbo, e que formulação N-P-K + Zn, dependendo da quantidade de fertilizante aplicada ou da cultura, poderá causar problemas com cádmio.

Segundo Grant e Sheppard (2008), alguns trabalhos demonstraram que na utilização adubos fosfatados com baixa concentração de cádmio, a aplicação desses fertilizantes não pode resultar em aumentos no cádmio solo. Por exemplo, em estudos a longo prazo, nos Estados Unidos, aplicação de fertilizantes que continham menos de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de cádmio não aumentou a concentração no solo (MORTVEDT, 1987). Um estudo de 27 anos na Grã-Bretanha (RICHARDS; CLAYTON; REEVE, 1998) não mostrou qualquer acúmulo de cádmio no solo. Da mesma forma, estudos realizados em campo durante 15 anos na Suécia, o efeito do cádmio adicionado via fertilizantes fosfatados foi menor em relação à variação causada por fatores não controlado na pesquisa, como por exemplo a precipitação atmosférica de cádmio (ANDERSSON; HÄLLIN, 1981 citado em GRANT; SHEPPARD, 2008). Ao longo de um período de 70 anos, não houve aumento no total e disponível de cádmio no solo, em um campo experimental no sul da Noruega com a aplicação de fertilizantes fosfatados contendo uma estimativa de 46 mg de cádmio por kg fósforo (JENG; SINGH, 1995).

No entanto, aumentos no cádmio solo, como resultado da adição de fertilizantes fosfatados, têm sido relatados em vários estudos, nos quais o cádmio adicionado via fertilizante foi maior do que o cádmio exportado pelas plantas. Por exemplo, aumentos do cádmio solo associados a longo prazo de uso de adubos fosfatados têm sido observados em estudos nos Estados Unidos (MULLA; PAGE; GANJE, 1980), a Grã-Bretanha (NICHOLSON; JONES; JOHNSTON, 1994), Noruega (BAERUG; SINGH, 1990), Dinamarca (CHRISTENSEN; TJELL, 1991) e Brasil (RAMALHO et al., 1999).

Na Austrália, houve um aumento de 5 a 12 vezes da concentração de cádmio em solo com pastagem, na profundidade de 0-10 cm, atribuída a utilização de adubos fosfatados (WILLIAMS; DAVID, 1976). Do mesmo modo, na Nova Zelândia em pastagens, o acúmulo

de cádmio na camada superficial do solo foi atribuída à aplicação a longo prazo de adubo superfosfato simples que continham concentrações de cádmio na faixa de 34 a 69 mg kg<sup>-1</sup> (GRAY et al. 1999; LOGANATHAN et al. 2003). Os adubos superfosfato simples utilizados nessas pastagens vieram dos países de Nauru e Ilhas Christmas e apresentavam concentrações de cádmio que variam de 27 a 48 mg kg<sup>-1</sup> (LOGANATHAN et al. 2003). Contudo os adubos superfostado simples utilizados pelos autores Gray et al. (1999) e Loganathan et al. (2003) estariam aptos ao uso de acordo com a legislação brasileira, que estabelece limite de 72 mg kg<sup>-1</sup> de cádmio (BRASIL, 2006).

#### 2.4. Cádmio

O cádmio é um metal pertencente ao grupo B II da tabela periódica, seu peso atômico 112,4 u, possui densidade de 8,65 kg dm<sup>-3</sup> e seu ponto de fusão ocorre a 321° C. O cádmio possuiu 8 isótopos estáveis com as seguintes porcentagens: <sup>106</sup>Cd (1,22%), <sup>108</sup>Cd (0,88%), <sup>110</sup>Cd (12,39%), <sup>111</sup>Cd (12,75%), <sup>112</sup>Cd (24,07%), <sup>113</sup>Cd (12,26%), <sup>114</sup>Cd (28,86%) e <sup>116</sup>Cd (7,58%) (ADRIANO, 2001).

O cádmio é encontrado como impureza em minas de zinco (constituindo mais de 1% do conteúdo dos metais de tais minas), chumbo e cobre. É amplamente utilizado para revestimento de superfícies metálicas, banho eletrolítico, produção de ligas, fusíveis, soldas, pigmentos de tintas, baterias, fungicidas e na indústria plástica. Contamina o solo através de restos de metais fundidos com zinco, resíduo de pneus, óleos combustíveis, fertilizantes fosfatados, baterias de níquel e cádmio, lodo de esgoto, resíduos industriais e lixo urbano (CASAGRANDE, 1997; BERTON, 1992; MAGNUS, 1994).

O cádmio também ocorre em rochas magmáticas e sedimentares. Ao se mineralizar, vai para a solução do solo, e ocorre como Cd<sup>2+</sup> e outros íons complexos (como o CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> e Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e quelatos orgânicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). O cloreto, o nitrato e o sulfato de cádmio são solúveis em água, mas o sulfeto de cádmio é insolúvel (SOUZA et al., 1998). Sua concentração em solos não contaminados pode variar de 0,06 a 1,1 mg kg<sup>-1</sup>, e sua mobilidade é dependente das características de cada solo (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Estudo realizado no Estado de São Paulo determinou que a concentração de cádmio em solos não contaminados do Estado de São Paulo ficou abaixo de 0,5 mg kg<sup>-1</sup> (CETESB, 2005).

Sua disponibilidade para as plantas é reduzida pela presença da matéria orgânica, de argilas silicatadas, de hidróxido de ferro e alumínio, por carência de aeração do solo; e é dependente do pH do solo (BERTON, 1992). Em pH < 8, o cádmio ocorre principalmente



como o íon divalente dissolvido,  $\text{Cd}^{2+}$ . Acima deste valor, o cádmio se precipita para formar  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e  $\text{CdCO}_3$  (SMITH et al., 1995) ou como sulfeto ou fosfato. A calagem do solo para aumentar o pH é um método efetivo de se prevenir a absorção de cádmio pelas plantas (BAIRD, 2001).

Considerando-se que as quantidades acumuladas de cádmio dependem de cada cultura, por exemplo o tabaco é uma planta reconhecidamente acumuladora de cádmio, porém nem todo o cádmio absorvido é translocado para a parte aérea, variando de 10 à 50% do cádmio absorvido, dependendo das espécies e cultivares (BERTON, 1992). Porém, mesmo ocorrendo a translocação do cádmio para a parte aérea da planta, em geral, as espécies tem capacidade de pouco translocar esse metal para as partes reprodutivas e grãos (MORTVEDT, 1991). A remobilização de cádmio foi baixa em arroz (DABIN et al., 1978) e em vinte outras espécies (JARVIS; JONES; HOPPER, 1976), mas relativamente alta em *Azolla* (SELA et al., 1988) e em rabanete, no qual a parte aérea continha  $403 \text{ mg kg}^{-1}$  e as raízes,  $174 \text{ mg kg}^{-1}$  de cádmio (MATT, 1972). Em estudos na cadeia alimentar deve-se levar em conta a capacidade de absorção da planta e a concentração no metal na parte comestível, por isso tem-se grande preocupação em hortaliças folhosas (MORTVEDT, 1991).

A remobilização de cádmio na planta está associada com fitoquelatinas (PCs) (GRILL; WINNACKER; ZENK, 1985; GUO; MARSCHNER, 1995). O complexo Cd-fitoquelatina pode representar uma forma móvel para o transporte do cádmio das raízes para parte aérea. Guo e Marschner (1995) observaram que, em milho, a concentração de cádmio na seiva do xilema foi positivamente correlacionada com a concentração de cádmio na parte aérea, havendo alta remobilização de cádmio das raízes para parte aérea. A função das PCs no transporte do cádmio é sustentada por Wolterbeek, Meer e Bruin (1988) que observaram um aumento no transporte de cádmio para a parte aérea de tomate, crescendo em solução com presença de EDTA como agente quelante.

O cádmio é cancerígeno para o ser humano, e apresenta efeitos tóxicos nos rins, pulmões e sistema reprodutor (PAGE; CHANG, 1994; SOUZA et al., 1998), além de se acumular no fígado dos mamíferos (ALLOWAY; AYRES, 1997). Os sintomas de toxidades do cádmio em humanos são: cólicas gástricas, vômitos, diarreia, urina marrom, hipertensão, desordem imunológica e insuficiência renal (GUPTA, 2001).

## 2.5. Isótopos estáveis como traçadores

O método do traçador isotópico, segundo Wolf (1969), é usado de três maneiras: a) para obter evidências da síntese (incorporação) e relações precursor - produto entre compostos

conhecidos; b) no isolamento, purificação e identificação de intermediários desconhecidos numa cadeia de reações e c) como uma ferramenta analítica no acompanhamento do curso de uma reação, de compostos conhecidos. Nessa classificação tem-se que a) e b) referem-se ao uso da técnica, mais sob o aspecto qualitativo e c) refere-se a técnica analítica por diluição isotópica, ou seja, de caráter quantitativo (BOARETTO; TRIVELIN, 2004).

O uso de isótopos estáveis como traçadores para questões ambientais tem sido usado desde a década de 40. Entre os trabalhos mais conhecido está o de Ruben et al., (1941), que com o uso do  $^{18}\text{O}$ , conseguiram provar que o  $\text{O}_2$  liberado no processo da fotossíntese provem da quebra da molécula de água. Os autores cultivaram algas (*Chlorella pyrenoidosa*) em solução contendo  $\text{KHCO}_3$  em pH igual a 10. Quando as algas cresceram em meio contendo  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , a razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  do  $\text{O}_2$  evoluído (determinado por espectrometria de massas) foi igual a da água marcada com  $^{18}\text{O}$ . Fazendo as algas crescerem em meio com água comum contendo  $\text{KHC}^{18}\text{O}_2$ , o  $\text{O}_2$  evoluído não estava enriquecido em  $^{18}\text{O}$ . Após este estudo ficou esclarecido que o oxigênio da fotossíntese tinha como origem a água.

Outro exemplo clássico do uso da técnica de traçador na identificação de intermediários desconhecidos em cadeias de reações, trata-se dos trabalhos de Calvin e colaboradores em estudos da fixação do dióxido de carbono no processo da fotossíntese (DEVLIN; BARKER, 1971). O emprego do gás carbônico marcado com  $^{14}\text{C}$ , em experimentos com plantas (algas) expostas à luz, permitiu a identificação dos compostos estáveis derivados da assimilação do  $^{14}\text{CO}_2$ , elucidando o ciclo da redução do carbono, que é chamado ciclo de Calvin-Benson, sendo um dos mais bem estudados aspectos do processo fotossintético.

Estudos de nutrição de plantas e animais têm empregado isótopos estáveis e radioisótopos como traçadores para caracterizar a absorção, movimentação, translocação, metabolismo e excreção de elementos essenciais e tóxicos em animais e vegetais. No entanto, tem havido uma tendência para a adoção de traçadores não radioativos em estudos de metabolismo nutricional em animais (MELLON et al., 1993, MERRINGTON et al., 2001), de transferência no sistema solo-planta (HAMILTON et al., 1991) e de absorção e translocação pela planta (WATMOUGH; HUTCHINSON; EVANS, 1999, CHAN; HALE, 2004).

O fato acima, em parte, pode ser justificado pelo recente aumento da produção de uma variedade de isótopos estáveis, pela flexibilidade com que os experimentos podem ser conduzidos e por permitir a detecção de diferentes isótopos simultaneamente, seja do mesmo ou de diferentes elementos químicos. Além disso, não há a limitação de tempo decorrente do decaimento radioativo. Todavia, os principais argumentos em favor do uso de isótopos

estáveis são a eliminação dos riscos decorrentes da exposição à radiação ionizante e as dificuldades crescentes na utilização de radioisótopos (BOARETTO; TRIVELIN, 2004). Alguns trabalhos já tem comprovado a eficiência do uso de isótopos estáveis na substituição do uso dos radioisótopos, como mostrado por Sterckeman et al. (2009), que compararam o uso do isótopo estável  $^{111}\text{Cd}$  e o radioisótopo  $^{109}\text{Cd}$  para determinação do cádmio disponível no solo.

O grau de enriquecimento isotópico em sistemas biológicos depende da quantidade do isótopo administrado, da eficiência de absorção, da retenção, da quantidade do elemento nos compartimentos de interesse e da abundância isotópica natural. Baseando-se nesta consideração, na marcação com isótopos estáveis a diluição isotópica deve ser realizada de modo que a quantidade do material enriquecido adicionado proporcione um enriquecimento mensurável nas amostras. Por outro lado, a administração de quantidades excessivas poderá perturbar o sistema biológico sob investigação, produzindo dados atípicos ou resultando com sobrecarga tóxica. Estas exigências requerem técnicas de medidas isotópicas que sejam sensíveis e precisas.

A espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma técnica já consolidada para a determinação multielementar (ABREU JUNIOR et al., 2009a). A aplicação da ICP-MS em estudos com traçadores isotópicos, também está em crescente desenvolvimento. Estudos sobre o metabolismo mineral em animais e em humanos têm empregado esta técnica para determinações isotópicas de cálcio, magnésio, ferro, cobre, zinco, chumbo e selênio em alimentos e amostras biológicas (BARNES, 1993) e mesmo em seres humanos (IAEA, 2008). Esta técnica tem tido sua aplicação estendida para a determinação de razões isotópicas de enxofre (MENEGÁRIO et al., 1998), boro (BROWN; HU, 1993), zinco e chumbo (WATMOUGH; HUTCHINSON; EVANS, 1999) e cádmio (KUKIER et al., 2010) no sistema solo-planta.

Apesar de haver na literatura muitos trabalhos de recuperação pelas culturas de nutrientes aplicados no solo como fertilizantes, empregando-se a técnica isotópica como traçadores, ainda se utiliza técnica do método da diferença, ou seja, a quantidade do nutriente proveniente do fertilizante aplicado é determinada pela diferença entre as parcelas que receberam o fertilizante contendo o nutriente em estudo e a parcela testemunha. Entretanto se sabe que quando o fertilizante é aplicado no solo há maior ou menor absorção de nutriente nativo do solo, já que pode haver maior ou menor desenvolvimento radicular que explora maior ou menor volume de solo. Conseqüentemente o método da diferença sub ou

superestima a quantidade recuperada do nutriente na planta que veio do fertilizante (BOARETTO; TRIVELIN, 2004).

Alguns trabalhos já foram realizados com o uso do isótopo estável de cádmio. Por exemplo, Merrington et al. (2001) estudaram a bioacumulação de cádmio na cadeia alimentar de pulgões que se alimentavam de plantas cultivadas em solo com contaminação de cádmio. Crews et al. (2000) cultivaram trigo em solo com enriquecimento de  $^{106}\text{Cd}$ , no qual o grão de trigo apresentou um aumento da abundância natural do  $^{106}\text{Cd}$  em mais de 30 vezes, porém, não alterou a concentração natural de cádmio no grão. A partir desse grão foi realizado estudos de dieta alimentar em humanos. Para determinar o acúmulo e transporte de cádmio em plantas de trigo Vliet, Peterson e Beverley Hale (2007), fizeram-se uso da técnica do isótopo estável de cádmio.

O uso do isótopo estável  $^{111}\text{Cd}$  também foi utilizado para determinação da fitodisponibilidade do cádmio em áreas de aplicação de lodo de esgoto a longo prazo. O isótopo foi adicionado no solo natural e onde foi aplicado o lodo. Foi possível quantificar a disponibilidade do cádmio aplicado ao solo, via lodo de esgoto, por sucessivas aplicação durante 20 anos (KUKIER et al., 2010).

A diluição isotópica de um material marcado com isótopos estáveis pode ser sistematizada considerando que um produto final será formado a partir de um substrato *A*, contendo o elemento de interesse com abundância isotópica natural, e de outro substrato *B*, cujo elemento de interesse estará presente com abundância isotópica alterada. A quantidade de um determinado elemento no produto final derivado do substrato *B* ( $QXP_{sb}$ ) e a quantidade do elemento no produto final derivado do substrato *A* ( $QXP_{sa}$ ) são dadas pelas duas equações abaixo:

$$QXP_{sb} = \frac{(\delta p - \delta_{sa})}{(\delta p - \delta_{sa})} (QXP) \quad \text{Equação 1}$$

$$QXP_{sa} = QXP - QXP_{sb} \quad \text{Equação 2}$$

onde:  $QXP$  é quantidade do elemento no produto final e  $\delta p$ ,  $\delta_{sa}$ , e  $\delta_{sb}$  são as abundâncias do isótopo (ou frações isotópicas) no produto final, no substrato *A* e no substrato *B*, respectivamente. Por exemplo, o solo e raiz, folha, ramos e sementes de planta podem ser considerados como substrato *A* e o adubo contendo o isótopo, como substrato *B*. Deste modo,

a transferência do elemento para o solo e planta poderá ser determinada a partir do fator  $QXP_{sb}$ .

Uma vantagem desta metodologia, no uso do isótopo estável de cádmio, é a de permitir que se modifique a abundância isotópica e se estude a transferência do elemento sem que se altere significativamente a concentração natural dele no sistema solo-planta, o que causaria perturbações atípicas.

### 3. HIPÓTESES

- A adição de  $^{111}\text{CdCl}_2$  para alterar a razão isotópica do solo não interfere no desenvolvimento e nutrição da planta de arroz.

- A transferência do cádmio do fertilizante para a parte aérea da planta e grãos de arroz é superior a 1% do total de cádmio adicionado via fertilizante.

- O uso da técnica isotópica permite avaliar com exatidão a quantidade de cádmio dos fertilizantes transferido para a planta de arroz.



#### **4. OBJETIVOS**

Avaliar a transferência do cádmio contido em fertilizantes minerais e orgânicos para a planta de arroz, empregando-se o isótopo estável  $^{111}\text{Cd}$  como traçador no sistema solo-planta.





## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Local e solo

O experimento foi desenvolvido em casa de vegetação, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP), em Piracicaba (SP), no período de janeiro a junho de 2009. O solo utilizado foi um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd), cuja amostra foi coletada na profundidade de 0-20cm, seca ao ar, passada em peneira de 2 mm de malha e homogeneizada, sendo retiradas subamostras para caracterização física e química.

A análise granulométrica do solo, segundo método descrito por Camargo et al. (1986), revelou que o solo tem classe textural médio argiloso, com 66% de areia, 6% de silte e 28% de argila.

Os resultados das análises químicas para fins de fertilidade do solo foram os seguintes: pH (CaCl<sub>2</sub>) = 4,7; MO = 27 g dm<sup>-3</sup>; S-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + ácido acético) = 5 mg dm<sup>-3</sup>; P (resina) = 9 mg dm<sup>-3</sup>; K<sup>+</sup> = 1,3 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Ca<sup>2+</sup> = 11 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Mg<sup>2+</sup> = 6 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; H+Al = 31 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; soma de bases (SB) = 18 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; CTC = 49 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; saturação por bases (V)= 37%; Boro (água quente)= 0,20 mg dm<sup>-3</sup>; Cu (DTPA)= 0,7 mg dm<sup>-3</sup>; Fe (DTPA) = 56 mg dm<sup>-3</sup>; Mn (DTPA) = 19,5 mg dm<sup>-3</sup>; Zn (DTPA) = 2,2 mg dm<sup>-3</sup>, determinados segundo método descrito em Raij et al. (2001).

Os resultados da análise química para determinação dos metais pesados, segundo o método 3051A (USEPA, 2007), quantificados por ICP-MS, foram os seguintes, valores em mg kg<sup>-1</sup>: Cd = 0,035; Al = 14000; V = 45,3; Cr = 70,8; Mn = 128,8; Fe = 12000; Co = 0,8; Ni = 5,9; Cu = 5,0; Zn = 8,8; As = 3,3; Mo = 0,9; Ag = 0,07; Ba = 9,1; Hg = 0,22; Th = 0,02; Pb = 5,3; U = 0,25. A extração do cádmio com DTPA, segundo método descrito em Raij et al. (2001), apresentou valor de 0,012 mg dm<sup>-3</sup>.

### 5.2. Fertilizantes

Foram utilizadas amostras de 8 tipos de fertilizantes, sendo 5 de fertilizantes minerais e 3 de fertilizantes orgânicos. Dentre as amostras de fertilizantes minerais, 3 eram fonte de fósforo (P) e 2 eram fonte de zinco (Zn).

Para os fertilizantes fontes de P, foram usados: rocha fosfática importada do país de Togo (Rocha Togo); superfosfato simples obtido pela acidulação da rocha de Togo (SFS Togo); superfosfato simples nacional produzido com a rocha fosfática da região de Lagmar (SFS Lagmar). Os teores de fósforo destes fertilizantes foram: Rocha Togo – 133 g kg<sup>-1</sup>; SFS Togo – 75 g kg<sup>-1</sup>; SFS Lagmar – 60 g kg<sup>-1</sup> (Moraes, 2009).

Para os fertilizantes fontes de Zn, foram usados: resíduo industrial de óxido de Zn (Resíduo Zn) e um sulfato de Zn obtido pela acidulação do Resíduo Zn (Fertilizante Zn). Os teores de Zn nestes fertilizantes são: Resíduo Zn – 415 g kg<sup>-1</sup>; Fertilizante Zn – 423 g kg<sup>-1</sup> (Moraes, 2009).

Entre os fertilizantes orgânicos, uma amostra era composto de lixo urbano (Composto Lixo) e duas amostras eram de lodos de esgoto, uma da estação de tratamento de esgoto do município de Barueri - SP (Lodo Barueri) e outra da estação de tratamento de esgoto do município de Jundiaí - SP (Lodo Jundiaí). Foram determinados os teores de N disponível em cada resíduo, conforme descrito em CONAMA (2006), cujos valores foram: 9,06 g kg<sup>-1</sup> no Lodo Barueri, 7,14 g kg<sup>-1</sup> no Lodo Jundiaí e 1,21 g kg<sup>-1</sup> no Composto Lixo.

Os fertilizantes estudados foram analisados por ICP-MS, conforme método descrito em Abreu Junior et al. (2009b), após digestão segundo método 3051A (USEPA, 2007), para determinação dos contaminantes (Tabela 1).

**Tabela 1** - Teores de contaminantes nos fertilizantes usados no experimento, quantificados por ICP-MS, após digestão com ácido nítrico e clorídrico em sistema fechado de micro-ondas (ABREU JUNIOR, 2009b)

	<b>Rocha Togo</b>	<b>SFS Togo</b>	<b>SFS Lagmar</b>	<b>Resíduo Zn</b>	<b>Fertilizante Zn</b>	<b>Lodo Barueri</b>	<b>Lodo Jundiaí</b>	<b>Composto Lixo</b>
	-----mg/kg-----							
<b>Cd</b>	59	19,6	0,21	245	60	6,74	5,56	1,14
<b>Al</b>	5307	6449	8282	5611	3962	22689	24568	20119
<b>V</b>	70	39	12,0	38	23	40	48	127
<b>Cr</b>	125	59	10,8	15,3	9,50	713	274	55
<b>Mn</b>	122	227	273,8	783	583	217	470	513
<b>Fe</b>	8692	7723	6313	31980	15605	37273	26173	52383
<b>Co</b>	8,01	6,58	5,40	11,0	5,37	10,8	9,94	8,85
<b>Ni</b>	32	15,2	10,7	180	10,5	317	58	31
<b>Cu</b>	54	23	13,5	1365	252	694	201	159
<b>Zn</b>	364	197	68,1	--- <sup>(1)</sup>	--- <sup>(1)</sup>	1626	1453	483
<b>As</b>	30	14,3	4,4	84	11,5	5,20	2,80	2,10
<b>Se</b>	3,72	1,33	0,32	2,98	0,80	3,76	1,22	0,17
<b>Mo</b>	nd	nd	nd	nd	nd	6,46	14,1	0,13
<b>Ag</b>	0,88	0,45	0,13	38	13,3	29	8,63	1,74
<b>Ba</b>	55	103	97,10	93	82	452	579	167
<b>Hg</b>	0,08	0,07	0,18	0,74	0,32	4,54	1,51	2,59
<b>Pb</b>	9,03	34	4,58	7536	2584	94	131	70
<b>U</b>	109	37	9,75	0,95	0,68	3,66	2,57	0,33

<sup>(1)</sup> Elemento não analisado

nd – elemento abaixo do nível de detecção

### 5.3. Alteração da razão isotópica do cádmio do solo

Para a alteração da razão isotópica do cádmio nas amostras de terra, utilizou-se solução aquosas contendo o isótopo estável  $^{111}\text{Cd}$ , com 95,2 % de enriquecimento, na forma de cloreto de cádmio ( $^{111}\text{CdCl}_2$ ).

As amostras de solo foram adicionadas em vasos plásticos de  $3\text{ dm}^3$ , protegidos internamente com sacos plásticos.

Foram aplicados  $10\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$  de  $^{111}\text{Cd}$  para alteração da razão isotópica do solo, a fim de alterar a razão isotópica entre o  $^{111}\text{Cd}$  e o  $^{114}\text{Cd}$  para aproximadamente 1, sendo que a natural é de 0,4455. Para tanto, foi aplicado 10 mL de solução de  $3\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $^{111}\text{Cd}$  em cada vaso. Após a aplicação da solução, esperou a secagem desse solo, assim pode-se efetuar nova homogeneização.

Em cada vaso, foi adicionado água deionizada suficiente para elevar a umidade da terra para 70 % da capacidade de retenção de água e nestas condições, a amostra de solo foi incubada por aproximadamente 35 dias, para permitir equilíbrio isotópico do cádmio nas amostras de solo.

Foi conduzido um experimento adicional semelhante, porém com uso de  $\text{CdCl}_2$  natural para se quantificar a fração isotópica natural do cádmio nos tratamentos. Também foi conduzido outro experimento semelhante porém sem adição de  $\text{CdCl}_2$ , para se estudar a influência do  $\text{CdCl}_2$  adicionado ao solo no crescimento e nutrição da planta.

### 5.4. Tratamentos

Foram utilizados 8 tratamentos com os diferentes fertilizantes, com 3 repetições. Para a Rocha Togo, SFS Togo e SFS Lagmar, a dose de P foi de  $200\text{ mg dm}^{-3}$ . Para o Fertilizante e Resíduo com Zn, a dose de Zn foi de  $9\text{ mg dm}^{-3}$ . Para os tratamentos com lodo de esgoto e lixo urbano, as doses foram de acordo com o teor de nitrogênio disponível contido no resíduo, aplicando  $150\text{ mg dm}^{-3}$  de N disponível. Foram utilizados 2 tratamentos testemunhas, um contendo adubação completa utilizando-se reagentes pró-análise (Testemunha PA) e outro sem adubação (Testemunha Absoluta). Com base nos teores de cádmio dos fertilizantes e na doses que foram aplicados, calculou-se a quantidade de cádmio adicionada em cada tratamento (Tabela 2).

**Tabela 2** - Esquema de aplicação de P, Zn e N e quantidades de cádmio adicionado ao solo pelos fertilizantes de P, Zn e fertilizantes orgânicos, respectivamente

Fertilizantes	Quantidade de nutriente por vaso	Teores de cádmio	Quantidade de adubo adicionado por vaso	Cádmio adicionado por vaso
		- mg kg <sup>-1</sup> -	----- g -----	----- µg -----
----- Fonte de P -----				
Rocha Togo	600 mg de P	58,82	4,5	264,69
SFS Togo	600 mg de P	19,64	8,0	157,12
SFS Lagmar	600 mg de P	0,21	10,5	2,21
----- Fonte de Zn -----				
Resíduo Zn	9 mg de Zn	245,69	0,025	6,14
Fertilizante Zn	9 mg de Zn	60,43	0,025	1,51
----- Orgânicos -----				
Lodo Barueri	450 mg de N	6,74	17,0	114,58
Lodo Jundiaí	450 mg de N	5,56	21,0	116,76
Composto Lixo	450 mg de N	1,14	124,0	141,36

### 5.5. Experimento com planta teste de arroz

Após a incubação para alteração da razão isotópica das amostras de solo, as amostras foram secas, e foi realizada a correção da acidez. Foram usados reagentes CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>, na relação 3:1, para elevar a saturação por bases a 50% e incubadas por 30 dias, voltando-se a umidade em 70% da capacidade de retenção de água. No final desse período, o solo foi seco, destorroado, homogeneizado e recolocado nos vasos plásticos.

Os vasos receberam adubação na forma de solução nutritiva, feita com reagentes químicos pró - análise (PA), contendo N, P, K e S, nas doses de 150, 200, 150 e 75 mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente, e B, Cu, Cl, Ni, Mn, Mo e Zn nas doses de 1; 1; 5; 0,1; 5; 0,15 e 9 mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente, excluindo-se os teores dos nutrientes fornecidos pelos fertilizantes minerais. No caso dos fertilizantes orgânicos não houve complementação dos nutrientes, exceto N e K, aplicado em cobertura. O tratamento Testemunha PA recebeu a solução nutritiva completa e o tratamento Testemunha Absoluta não recebeu a solução nutritiva. Após a aplicação dos adubos, as amostras de solo foram novamente incubadas por 7 dias, voltando-se a umidade em 70% da capacidade de retenção de água.

A planta teste utilizada foi o arroz de terras altas, cultivar BRSMG Conai, cuja sementes apresentaram concentração de cádmio de 0,011mg kg<sup>-1</sup>. Foram semeadas 10 sementes de arroz por vaso, cujo o peso médio de 10 sementes era de 300 mg. Desta forma, em cada vaso, verificou-se que as plantas de arroz teriam 3,3 ng de cádmio oriundos das próprias sementes, valor considerado desprezível no balanço do cádmio. Após 7 dias de germinação, foi feito desbaste nas plântulas de arroz, cultivando-se 3 plantas no período de

aproximadamente 150 dias. O fornecimento do N e K, feito em cobertura, foi parcelado em duas aplicações, uma no perfilhamento pleno e outra no início do florescimento, sendo adicionados na forma de solução ( $\text{mg dm}^{-3}$ ): N - 100, K - 100, sendo este último aplicado somente na primeira cobertura.

Para verificar o efeito do cádmio sobre o crescimento e desenvolvimento das plantas, uma das variáveis consideradas foi a intensidade da coloração verde das plantas. Foram determinados valores SPAD (“Soil plant analysis development”). Esse medidor portátil permite medições instantâneas do valor de coloração verde (processo de reflexão), que tem relação direta com a taxa de clorofila *a* e *b* na planta (ARGENTA; SILVA; MIELNICZUK, 2002). A determinação foi efetuada no início do florescimento, na folha “bandeira” da planta de arroz. Para cada vaso, procedeu-se à leitura em 3 pontos em cada folha “bandeira”.

Após a leitura dos valores de SPAD, as folhas “bandeiras” foram coletadas retiradas para avaliação do estado nutricional das plantas, sendo coletadas 6 folhas por vaso. Ao fim do ciclo (aproximadamente 150 dias), na ocasião da colheita, as plantas foram cortadas rente ao nível da terra. O material vegetal contido em cada vaso foi separado em parte aérea, casca e grãos. Para avaliação da produção de matéria seca e análise química, o material coletado foi lavado, seco em estufa a 60 °C, pesado, moído e acondicionado em sacos plásticos até a análise.

## 5.6. Caracterização química das amostras de terra

As amostras de terra, coletadas nos vasos antes da semeadura do arroz, foram secas ao ar e na sombra, passadas em peneira de malha de 2 mm de abertura de malha e acondicionadas em sacos plásticos, até análises de fertilidade (Tabela 3). As análises para avaliação da fertilidade do solo foram feitas de acordo com a metodologia descrita em Raij et al. (2001). Foi determinado: pH em  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ ; a extração de fósforo, potássio, cálcio e magnésio foi feito com resina trocadora aniônica e catiônica, o fósforo foi determinado pelo método do vanadato-molibdato, o potássio foi determinado por fotometria de emissão atômica, cálcio e magnésio foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica; matéria orgânica determinada pelo método colorimétrico do dicromato de sódio. A soma de bases (SB), a saturação por bases (V%) e a capacidade de troca de cátions (CTC potencial) foram calculadas a partir dos valores de potássio, cálcio, magnésio e H+Al (método da solução tampão SMP). Para determinação dos teores de micronutrientes e outros elementos extraíveis foi utilizado o extrator DTPA (LINDSAY; NORVELL, 1978).

**Tabela 3** - Resultados da análise química do solo para fins de fertilidade nos tratamentos, antes da semeadura

Tratamento	pH	MO	P <sub>(res.)</sub>	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V	Zn <sub>(DTPA)</sub>
	CaCl <sub>2</sub>	g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	----- mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----			-----		%	mg dm <sup>-3</sup>	
Inicial	4,7	27	9	1,3	11	6	31	18	49	37	2,2
Test. Abs.	4,9	21	7	1,8	18	10	25	30	55	54	2,4
Test. PA	5,0	20	136	2,8	18	9	25	30	55	54	6,6
----- Fonte de P -----											
Rocha	5,0	21	29	2,8	19	9	25	31	56	55	6,4
SFS Togo	4,9	21	98	2,6	35	9	25	47	72	65	7,1
SFS Lag	4,8	19	107	2,8	34	10	28	47	75	63	8,0
----- Fonte de Zn -----											
Resíduo Zn	5,1	21	142	2,7	18	9	28	30	58	51	9,1
Fertilizante Zn	5,1	21	136	2,7	18	9	28	30	58	51	10,5
----- Orgânicos -----											
Lodo Barueri	4,8	22	14	1,6	18	9	31	29	60	48	8,8
Lodo Jundiá	4,9	22	21	1,5	20	10	25	32	57	56	10,5
Composto Lixo	6,5	24	92	3,4	56	13	11	72	83	87	9,8

### 5.7. Análise química de material vegetal

O material vegetal obtido no experimento foi submetido à digestão ácida em micro-ondas. O procedimento de digestão ácida foi baseado no método 3052 da EPA (USEPA, 1996), adaptado por Araújo et al. (2002). Foram pesados 0,25g do material vegetal, acondicionados em tubos de teflon (100 mL), e adicionado 8,0 mL de ácido nítrico (25% v/v), 2 mL de peróxido de hidrogênio (30% m/m) e 30 µl de ácido fluorídrico concentrado. Os tubos de teflon foram fechados e levados ao aparelho de micro-ondas (Milestone, modelo Ethos TC Plus). Para digestão usou-se uma temperatura de 180°C, a qual foi atingida em 30 minutos, permanecendo nessa mesma temperatura por mais 20 minutos, seguido de 10 minutos de resfriamento, totalizando 60 minutos. Após o resfriamento e abertura dos tubos de teflon, as amostras foram diluídas com água desionizada para volume final de 25 mL. Os digeridos foram analisados por ICP-MS (Agilent 7500ce) para determinação de cádmio, manganês, ferro, níquel, cobre, zinco, molibdênio, chumbo, cálcio, magnésio, fósforo e potássio.

A determinação do nitrogênio nas amostras foi realizada através do método de micro-Kjeldahl. O enxofre foi determinado pelo método da turbidimetria do sulfato de bário (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).

Foram utilizadas também 4 amostras de materiais de referência certificados de plantas, sendo 1 amostra de folha de macieira (NIST 1515) e 3 amostras de grão de arroz integral com

diferentes concentrações de cádmio (NIES 10a, 10b, 10c), os valores obtidos no ICP-MS foram comparados com os valores certificados para validação do método de digestão (Tabela 4).

**Tabela 4** - Teores de nutrientes e contaminantes em amostras de referência certificadas de material vegetal, com quantificação em ICP-MS

	NIST 1515		NIES 10a		NIES 10b		NIES 10c	
	Cert.	Quant.	Cert.	Quant.	Cert.	Quant.	Cert.	Quant.
----- mg kg <sup>-1</sup> -----								
<b>Cd</b>	0,013 ±0,002	0,012	0,023 ±0,003	0,027	0,32 ±0,02	0,28	1,82 ±0,06	1,81
<b>Mn</b>	54 ±3	55,80	34,7 ±1,8	32,0	31,5 ±1,6	26,14	40,1 ±2	34,17
<b>Fe</b>	83 ±5	68,10	12,7 ±0,7	17,9	13,4 ±0,9	10,32	11,4 ±0,8	8,66
<b>Ni</b>	0,91 ±0,12	1,15	0,19 ±0,03	0,20	0,39 ±0,04	0,34	0,30 ±0,03	0,33
<b>Cu</b>	5,64 ±0,24	5,02	3,5 ±0,3	3,34	3,3 ±0,2	3,16	4,1 ±0,3	4,52
<b>Zn</b>	12,5 ±0,3	16,35	25,2 ±0,8	22,7	22,3 ±0,9	20,39	23,1 ±0,9	21,8
<b>Mo</b>	0,094 ±0,013	0,072	0,35 ±0,005	0,53	0,42 ±0,05	0,48	1,6 ±0,1	1,61
<b>Pb</b>	0,47 ±0,024	0,45						
----- g kg <sup>-1</sup> -----								
<b>Ca</b>	15,26 ±0,15	16,24	0,093 ±0,003	0,094	0,078 ±0,003	0,084	0,095 ±0,002	0,081
<b>Mg</b>	2,71 ±0,8	2,36						
<b>P</b>	1,59 ±0,11	1,78						
<b>K</b>	16,1 ±0,2	13,87						



### 5.8. Análise e quantificação da abundância do $^{111}\text{Cd}$ e $^{114}\text{Cd}$

Para determinação da abundância dos isótopos  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{114}\text{Cd}$ , a partir do extrato de digestão descrito em 5.7. foram medidas as intensidades de contagem de todos os isótopos de cádmio. Após a detecção das contagens dos isótopos de cádmio (Equação 3), foi determinada a abundância dos isótopos  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{114}\text{Cd}$  nas amostras naturais e enriquecidas (Equações 4 e 5).

$$\begin{aligned} \text{Cont}_{total} = & \text{Con}(^{106}\text{Cd}) + \text{Con}(^{108}\text{Cd}) + \text{Con}(^{110}\text{Cd}) + \text{Con}(^{111}\text{Cd}) + \text{Con}(^{112}\text{Cd}) \\ & + \text{Con}(^{113}\text{Cd}) + \text{Con}(^{114}\text{Cd}) + \text{Con}(^{116}\text{Cd}) \end{aligned} \quad \text{Equação 03}$$

$$\%^{111}\text{Cd} = \left( \frac{\text{Con}(^{111}\text{Cd})}{\text{Cont}_{total}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 04}$$

$$\%^{114}\text{Cd} = \left( \frac{\text{Con}(^{114}\text{Cd})}{\text{Cont}_{total}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 05}$$

$\text{Cont}_{total}$  = Soma das contagens de todos os isótopos de cádmio

$\text{Con}(^{111}\text{Cd})$  = Contagem de átomos de  $^{111}\text{Cd}$  das amostras de planta

$\text{Con}(^{114}\text{Cd})$  = Contagem de átomos de  $^{114}\text{Cd}$  das amostras de planta

$\%^{111}\text{Cd}$  = abundância de  $^{111}\text{Cd}$  na amostra

$\%^{114}\text{Cd}$  = abundância de  $^{114}\text{Cd}$  na amostra

### 5.9. Quantificação da transferência do cádmio do fertilizante para planta de arroz

Foi utilizado o método indireto de marcação com o traçador  $^{111}\text{Cd}$ , pois a fonte de interesse (fertilizante) não podia ser marcada sem alterar as suas características intrínsecas, por isso optou-se pela marcação do solo (ZAPATA; AXMANN, 1995). A partir dos valores de abundância do  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{114}\text{Cd}$  no tratamento testemunha com adição de  $^{111}\text{CdCl}_2$ , obteve-se a porcentagem de enriquecimento do  $^{111}\text{Cd}$  correspondente à situação em que 100% do cádmio na planta é proveniente do solo. Por meio da comparação do enriquecimento de  $^{111}\text{Cd}$  no tratamento testemunha com os valores de enriquecimento do  $^{111}\text{Cd}$  obtidos nos tratamentos com fertilizantes, obteve-se a porcentagem do cádmio na planta proveniente do solo (Equação 6) e, então, a porcentagem de cádmio na planta oriundo do fertilizante (Equação 07).

Os valores das  $\%^{111}\text{Cd}$  e  $\%^{114}\text{Cd}$  encontrados nas amostras certificadas e amostras cultivadas em solo com cádmio natural foram, respectivamente, de 12,32%  $^{111}\text{Cd}$  e 28,55%  $^{114}\text{Cd}$ , sendo o teórico natural de 12,75% para  $^{111}\text{Cd}$  e 28,86% para  $^{114}\text{Cd}$ .

As plantas do tratamento Testemunha PA cultivadas em solo enriquecido com  $^{111}\text{Cd}$ , apresentaram valor médio de  $\%^{111}\text{Cd}$  igual a 34,96%. Subtraindo esse valor do valor de abundância natural temos um excesso de 22,64% de  $^{111}\text{Cd}$ . Esse enriquecimento nas plantas do tratamento testemunha mostra o valor de enriquecimento para 100% do Cd na planta veio do solo. Em comparação desse valor com os demais tratamentos obtemos a porcentagem de Cd proveniente dos fertilizantes.

$$\%MppS = \left( \frac{Ab^{111}(\text{trat.F}) - Ab^{111}(\text{natural})}{Ab^{111}(\text{sem.F}) - Ab^{111}(\text{natural})} \right) \times 100 \quad \text{Equação 06}$$

$$\%MppF = (100 - \%MppS) \quad \text{Equação 07}$$

$\%MppS$  = porcentagem do cádmio na planta proveniente do solo

$Ab^{111}(\text{trat.F})$  = abundância do  $^{111}\text{Cd}$  na amostra de planta nos tratamentos com fertilizantes e com adição de  $^{111}\text{CdCl}_2$  no solo

$Ab^{111}(\text{sem.F})$  = abundância do  $^{111}\text{Cd}$  na amostra de planta no tratamento sem adição de fertilizantes (testemunha) e com adição de  $^{111}\text{CdCl}_2$  no solo

$Ab^{111}(\text{natural})$  = abundância do  $^{111}\text{Cd}$  na amostra de planta sem adição do  $^{111}\text{CdCl}_2$  no solo

$\%MppF$  = porcentagem de cádmio na planta proveniente do fertilizante

### 5.10. Forma de análise dos resultados

Para cada experimento, com  $^{111}\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  e sem  $\text{CdCl}_2$ , foi utilizado um delineamento estatístico inteiramente casualizado com desdobramento de graus de liberdade de tratamentos, usando 10 tratamentos com 3 repetições em cada experimento.

Para os resultados sobre a influência no  $\text{CdCl}_2$  adicionado para planta, fez a estatística em esquema fatorial com 2 fatores, sendo o fator A o tipo de adubação e o fator B a presença ou não do  $\text{CdCl}_2$  no solo. Aplicou-se o teste de Tukey a 5% para a comparação entre médias.

Para avaliação sobre a contribuição dos fertilizantes no cádmio da planta, os resultados foram submetidos à análise de variância (teste F), e as diferenças entre os tratamentos avaliadas por meio do teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, fazendo as comparações no esquema: Testemunhas x Fontes de P; Testemunhas x Fontes Zn; Testemunhas x Fertilizantes Orgânicos.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Avaliação do estado nutricional da planta

Na avaliação do estado nutricional das plantas, entre os macronutrientes, somente o potássio foi influenciado pela adição do  $\text{CdCl}_2$  no solo (Tabela 6). Com adição de  $\text{CdCl}_2$ , o teor de potássio foi, na média,  $11,84 \text{ g kg}^{-1}$  e de  $11,30 \text{ g kg}^{-1}$  sem adição. Na prática agrônômica, esta diferença nos resultados não tem efeito negativo na nutrição das plantas. Nos teores de nitrogênio e potássio, na comparação entre os tipos de fertilizantes, não houve diferença entre a Testemunha PA e os demais fertilizantes, sendo superiores ao da Testemunha Absoluta (Tabelas 5 e 6). Os teores encontrados estão coerentes com avaliações feitas por Calvache et al. (1994), em folhas de arroz cultivadas em casa de vegetação, semeadas em vasos com condições ótimas de crescimento das plantas de arroz. Os autores consideram adequados teores entre 25 a  $35 \text{ g kg}^{-1}$  para nitrogênio e 10 a  $20 \text{ g kg}^{-1}$  para potássio.

**Tabela 5** - Teores de nitrogênio nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com  $3 \text{ dm}^3$  de amostra de LVAd

Tratamento	Com $\text{CdCl}_2$	Sem $\text{CdCl}_2$	Média
	----- $\text{g kg}^{-1}$ -----		
Testemunha Absoluta	26,46	28,46	27,46 <b>C</b>
Testemunha P.A.	34,60	36,74	35,67 <b>AB</b>
	----- Fonte de P -----		
Rocha Togo	35,81	35,88	35,85 <b>AB</b>
SFS Togo	34,91	34,22	34,57 <b>B</b>
SFS Lagmar	31,92	35,17	33,55 <b>B</b>
	----- Fonte de Zn -----		
Resíduo Zn	37,57	36,04	36,80 <b>AB</b>
Fertilizante Zn	36,45	34,99	35,72 <b>AB</b>
	----- Orgânico -----		
Lodo Barueri	37,88	38,48	38,18 <b>A</b>
Lodo Jundiáí	36,26	37,52	36,89 <b>AB</b>
Composto Lixo	35,66	37,60	36,63 <b>AB</b>
<b>Média</b>	34,75 <b>a</b>	35,51 <b>a</b>	
<i>C.V. (%)</i>		5,13	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

**Tabela 6** - Teores de potássio nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

<b>Tratamento</b>	<b>Com CdCl<sub>2</sub></b>	<b>Sem CdCl<sub>2</sub></b>	<b>Média</b>
	----- g kg <sup>-1</sup> -----		
Testemunha Absoluta	7,79	8,71	08,25 <b>D</b>
Testemunha P.A.	11,83	11,69	11,76 <b>ABC</b>
	----- <i>Fonte de P</i> -----		
Rocha Togo	10,75	10,77	10,76 <b>C</b>
SFS Togo	12,87	11,59	12,23 <b>AB</b>
SFS Lagmar	13,38	11,81	12,59 <b>A</b>
	----- <i>Fonte de Zn</i> -----		
Resíduo Zn	12,26	11,18	11,72 <b>ABC</b>
Fertilizante Zn	12,68	11,12	11,90 <b>ABC</b>
	----- <i>Orgânico</i> -----		
Lodo Barueri	12,92	12,80	12,86 <b>A</b>
Lodo Jundiá	12,93	12,49	12,71 <b>A</b>
Composto Lixo	11,00	10,90	10,95 <b>BC</b>
<b>Média</b>	11,84 <b>a</b>	11,30 <b>b</b>	
<i>C.V.(%)</i>		6,34	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Na avaliação do fósforo na folha (Tabela 7), entre os fertilizantes fontes de P, somente o SFS Lagmar apresentou teor semelhante ao da Testemunha PA, porém o SFS Togo não diferiu do SFS Lagmar. Nos fertilizantes fontes de Zn, os teores foram semelhantes aos da Testemunha PA, sendo que foi utilizada a mesma quantidade de nutriente nestes tratamentos. Nos fertilizantes orgânicos, os teores foram menores quando comparados com os valores da Testemunha PA, possivelmente devido a parte o fósforo contido nesses fertilizantes orgânicos não está na forma solúvel, provavelmente em fração complexada à matéria orgânica. Teores semelhantes foram encontrado por Calvache et al. (1994) em plantas de arroz semeado em vasos, os autores encontraram teores entre 2,5 a 4 g kg<sup>-1</sup> de fósforo.

**Tabela 7** - Teores de fósforo nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

<b>Tratamento</b>	<b>Com CdCl<sub>2</sub></b>	<b>Sem CdCl<sub>2</sub></b>	<b>Média</b>
	----- g kg <sup>-1</sup> -----		
Testemunha Absoluta	0,81	0,77	0,79 <b>F</b>
Testemunha P.A.	2,48	2,49	2,48 <b>AB</b>
	----- <i>Fonte de P</i> -----		
Rocha Togo	1,41	1,38	1,39 <b>D</b>
SFS Togo	2,23	2,17	2,20 <b>C</b>
SFS Lagmar	2,38	2,37	2,38 <b>BC</b>
	----- <i>Fonte de Zn</i> -----		
Resíduo Zn	2,50	2,67	2,58 <b>A</b>
Fertilizante Zn	2,50	2,60	2,55 <b>AB</b>
	----- <i>Orgânico</i> -----		
Lodo Barueri	1,65	1,47	1,56 <b>D</b>
Lodo Jundiáí	1,51	1,45	1,48 <b>D</b>
Composto Lixo	1,23	1,13	1,18 <b>E</b>
<b>Média</b>	<b>1,87 a</b>	<b>1,85 a</b>	
<i>C.V.(%)</i>		<i>5,51</i>	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Os teores de cálcio e magnésio não apresentaram diferença entre a testemunha PA e os tipos de fertilizantes (Tabelas 8 e 9), fato que pode ser explicado pela aplicação de calcário no início do experimento, para elevar a saturação por bases a 50%, com isso todos os tratamentos ficaram com valores de Ca e Mg no solo adequados para a cultura.

Os teores de enxofre nas folhas sofreram grande variação entre os tratamentos devido aos diversos tipos de fertilizantes, alguns contendo enxofre na composição e outros não (Tabela 10). Porém nenhum dos fertilizantes tiveram concentração menor que o tratamento Testemunha PA. Não houve diferença entre os fertilizantes fontes de P, assim como os fertilizantes fontes de Zn. Entre os fertilizantes orgânicos, o tratamento com Lodo de Jundiáí apresentou o maior teor de enxofre, em relação a todos os outros fertilizantes.

**Tabela 8** - Teores de cálcio nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

Tratamento	Com CdCl <sub>2</sub>	Sem CdCl <sub>2</sub>	Média
Testemunha Absoluta	4,70	4,26	4,48 A
Testemunha P.A.	4,16	3,96	4,06 A
----- Fonte de P -----			
Rocha Togo	4,26	4,23	4,24 A
SFS Togo	4,58	4,76	4,67 A
SFS Lagmar	4,87	4,58	4,73 A
----- Fonte de Zn -----			
Resíduo Zn	4,72	4,24	4,48 A
Fertilizante Zn	4,11	4,25	4,18 A
----- Orgânico -----			
Lodo Barueri	5,03	4,61	4,82 A
Lodo Jundiá	4,56	4,87	4,71 A
Composto Lixo	4,52	5,17	4,85 A
<b>Média</b>	<b>4,55 a</b>	<b>4,49 a</b>	
<i>C.V. (%)</i>		9,48	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

**Tabela 9** - Teores de magnésio nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

Tratamento	Com CdCl <sub>2</sub>	Sem CdCl <sub>2</sub>	Média
Testemunha Absoluta	2,85	2,88	2,87 A
Testemunha P.A.	2,80	2,34	2,57 AB
----- Fonte de P -----			
Rocha Togo	2,14	2,34	2,24 B
SFS Togo	2,56	2,65	2,61 AB
SFS Lagmar	2,88	2,45	2,67 AB
----- Fonte de Zn -----			
Resíduo Zn	2,97	2,70	2,84 A
Fertilizante Zn	2,69	2,73	2,71 AB
----- Orgânico -----			
Lodo Barueri	2,91	2,49	2,70 AB
Lodo Jundiá	2,58	2,54	2,56 AB
Composto Lixo	2,49	2,91	2,70 AB
<b>Média</b>	<b>2,69 a</b>	<b>2,60 a</b>	
<i>C.V. (%)</i>		10,17	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

**Tabela 10** - Teores enxofre nas folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

Tratamento	Com CdCl <sub>2</sub>	Sem CdCl <sub>2</sub>	Média
	----- g kg <sup>-1</sup> -----		
Testemunha Absoluta	0,49	0,40	0,45 E
Testemunha P.A.	1,04	0,95	1,00 D
	----- Fonte de P -----		
Rocha Togo	1,35	1,29	1,32 C
SFS Togo	1,44	1,32	1,38 BC
SFS Lagmar	1,35	1,44	1,40 BC
	----- Fonte de Zn -----		
Resíduo Zn	0,94	0,94	0,94 D
Fertilizante Zn	0,83	0,82	0,83 D
	----- Orgânico -----		
Lodo Barueri	1,54	1,55	1,54 AB
Lodo Jundiaí	1,57	1,76	1,67 A
Composto Lixo	1,19	1,22	1,21 C
<b>Média</b>	<b>1,18 a</b>	<b>1,17 a</b>	
<i>C. V. (%)</i>		8,23	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

## 6.2. Valores de SPAD

A taxa de coloração verde, medida em valores SPAD, não foi alterada pela adição de CdCl<sub>2</sub> (Tabela 11). Os valores SPAD têm relação direta com a teor de clorofila *a* e *b* na planta (ARGENTA; SILVA; MIELNICZUK, 2002). O menor valor encontrado foi na Testemunha Absoluta, que diferiu dos demais tratamentos. Apenas o tratamento SFS Togo, que apresentou o maior valor de SPAD, foi maior que o tratamento Testemunha PA.



**Tabela 11** - Valores SPAD das folhas de plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

<b>Tratamento</b>	<b>Com CdCl<sub>2</sub></b>	<b>Sem CdCl<sub>2</sub></b>	<b>Média</b>
Testemunha Absoluta	43,4	45,3	44,4 <b>C</b>
Testemunha P.A.	48,7	49,0	48,8 <b>B</b>
----- <i>Fonte de P</i> -----			
Rocha Togo	50,5	49,7	50,1 <b>AB</b>
SFS Togo	51,2	51,7	51,5 <b>A</b>
SFS Lagmar	50,8	50,0	50,4 <b>AB</b>
----- <i>Fonte de Zn</i> -----			
Resíduo Zn	50,1	50,3	50,2 <b>AB</b>
Fertilizante Zn	49,4	50,4	49,9 <b>AB</b>
----- <i>Orgânico</i> -----			
Lodo Barueri	49,3	48,4	48,9 <b>AB</b>
Lodo Jundiá	49,6	49,5	49,6 <b>AB</b>
Composto Lixo	48,3	49,5	48,9 <b>B</b>
<b>Média</b>	49,1 <b>a</b>	49,4 <b>a</b>	
<i>C.V. (%)</i>		2,53	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Os valores de SPAD observados no experimento demonstram que a adição do CdCl<sub>2</sub> no solo, para alterar a razão isotópica, não foi prejudicial à planta com relação a valor de coloração verde. De modo geral o aumento da concentração de cádmio na planta se correlaciona negativamente nos valores SPAD, por consequência da diminuição da produção de clorofila a e b (HASSAN; SHAO; ZHANG, 2005; OLIVEIRA, 2009). Isto ocorre porque o cádmio afeta a estrutura interna dos cloroplastos, assim como a concentração de clorofila a e b, como já foi descrito para plantas de feijão (BARCELÓ; VÁSQUES; POSCHENRIEDER, 1988).

A exposição das plantas ao cádmio pode causar redução no número de cloroplastos e, por consequência, causar mudança no tamanho celular e aparecimento de clorose nas folhas. A clorose está mais relacionada a um decréscimo na replicação do cloroplasto e da divisão celular do que na interação direta entre o cádmio e a biossíntese de clorofila. Além disso, a inibição da atividade fotossintética pode ser devida à inibição da cadeia de transporte de elétrons do cloroplasto e dilatação da membrana do tilacóides (KURDZIEL; PRASAD; STRZALKA, 2004), inibição de enzimas do Ciclo de Calvin ou simplesmente devido a redução da concentração de clorofila (KÜPPER et al., 2007). Outros autores ainda demonstram o efeito do cádmio em alterações nas funções dos estômatos (SOUZA;

DOLDER; CORTELLAZZO, 2005), na inibição da Rubisco e no transporte de elétrons no Ciclo de Calvin e desordens na estrutura dos grana (STIBOROVA, 1988).

### 6.3. Produção de matéria seca

A produção de matéria seca da parte aérea (folhas + colmos) e a produção de grãos com casca não foram influenciadas pela adição do  $^{111}\text{CdCl}_2$ , para alterar a razão isotópica do solo (Tabelas 12 e 13). A produção da matéria seca foi influenciada pelos tipos de fertilizantes quando comparadas com as testemunhas. A testemunha absoluta apresentou a menor produção, tanto de matéria seca da parte aérea quanto da de grãos com casca, quando comparada com os tratamentos que receberam algum tipo de adubação.

A produção de grãos com casca, não foi diferente entre a Testemunha PA e os demais fertilizantes, que foi inferior na parte aérea. Os resultados de produção de grãos foram semelhantes aos resultados obtidos por Moraes (2009), que obteve produção média de 13,2 gramas em vasos de  $3 \text{ dm}^{-3}$  com três plantas cada, em estudo em casa de vegetação com a mesma cultivar de arroz.

**Tabela 12** - Produção de matéria seca da parte aérea de três plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com  $3 \text{ dm}^3$  de amostra de LVAd

Tratamentos	Com $\text{CdCl}_2$	Sem $\text{CdCl}_2$	Média
----- gramas por vaso -----			
Testemunha Absoluta	5,38	6,11	5,75 C
Testemunha P.A.	19,58	19,82	19,70 A
----- Fonte de P -----			
Rocha Togo	11,13	13,65	12,39 B
SFS Togo	19,61	19,69	19,65 A
SFS Lagmar	19,71	20,26	19,99 A
----- Fonte de Zn -----			
Resíduo Zn	18,88	20,91	19,90 A
Fertilizante Zn	19,48	19,86	19,67 A
----- Orgânico -----			
Lodo Barueri	13,52	13,85	13,69 B
Lodo Jundiá	13,06	13,58	13,32 B
Composto Lixo	12,45	12,83	12,64 B
<b>Média</b>	<b>15,28 a</b>	<b>16,06 a</b>	
<i>C. V. (%)</i>		<i>7,80</i>	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A produção da matéria seca da parte aérea dos tratamentos com fertilizantes minerais apresentaram produção semelhante ao encontrado na Testemunha PA, com exceção do fertilizante Rocha Togo, que apresentou produção inferior da Testemunha PA, porém superior da Testemunha absoluta.

Os fertilizantes orgânicos promoveram produções de matéria seca da parte aérea semelhantes, porém suas produções foram inferiores da Testemunha PA e superiores à da Testemunha Absoluta. A produção de matéria seca da parte aérea dos fertilizantes orgânicos foram semelhantes a do fertilizante Rocha Togo.

**Tabela 13** - Produção de matéria seca dos grãos, com casca, de três plantas de arroz cultivadas com e sem adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

<b>Tratamento</b>	<b>Com CdCl<sub>2</sub></b>	<b>Sem CdCl<sub>2</sub></b>	<b>Média</b>
-----gramas por vaso -----			
Testemunha Absoluta	5,27	5,30	5,29 <b>B</b>
Testemunha P.A.	13,60	13,51	13,56 <b>A</b>
----- Fonte de P -----			
Rocha Togo	12,00	13,10	12,56 <b>A</b>
SFS Togo	12,45	14,24	13,35 <b>A</b>
SFS Lagmar	13,56	15,60	14,58 <b>A</b>
----- Fonte de Zn -----			
Resíduo Zn	14,47	15,05	14,76 <b>A</b>
Fertilizante Zn	11,34	14,90	13,12 <b>A</b>
----- Orgânico -----			
Lodo Barueri	14,95	13,54	14,25 <b>A</b>
Lodo Jundiáí	14,11	14,25	14,18 <b>A</b>
Composto Lixo	12,98	12,75	12,87 <b>A</b>
<b>Média</b>	<b>12,47 a</b>	<b>13,22 a</b>	
<i>C.V. (%)</i>		<i>12,14</i>	

\* Valores seguidos de mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

A menor produção de matéria seca da parte aérea pelo fertilizante Rocha Togo se deveu à baixa solubilidade inicial do fósforo deste fertilizante, em comparação aos fertilizantes SFS Togo e SFS Lagmar, que pelo tratamento de acidulação aumenta a concentração de fósforo solúvel. O mesmo ocorreu nos tratamentos Lodo de Barueri e Lodo de Jundiáí, que tiveram suas produções da parte aérea possivelmente influenciadas pelo baixo valor inicial de fósforo solúvel no composto. No Composto de Lixo, apesar do fósforo solúvel estar alto, a produção foi afetada pelo aumento no valor do pH no solo (Tabela 3) que o fertilizante proporcionou.

Os cereais apresentam uma maior eficiência de uso de fósforo em comparações com leguminosas. As plantas de cereais apresentaram uma relação maior entre a produção de grãos e o P acumulado pela planta. Uma redução no teor adequado de P no solo resulta em perdas significativas na produção dos cereais (FAGEIRA,1989).

De modo análogo, Moraes (2009) também verifica que a utilização do fertilizante superfosfato simples promove maior produção de arroz quando comparado com a utilização da rocha fosfática matriz.

Quanto as fontes de Zn, resultados diferentes foram observados por Moraes (2009), que estudando a aplicação de fertilizantes contendo cobre e zinco, em solo arenoso e argiloso, não observou aumento na produção de arroz em comparação com tratamentos sem adição desses nutrientes. Estas diferenças podem ser explicadas pelo fato de que os teores dos micronutrientes cobre e zinco estudado por Moraes (2009) situavam-se na faixa considerada média e alta, respectivamente, pelos órgãos oficiais de recomendação de adubação. Portanto, com pouca probabilidade de obtenção de aumento de produção pela prática da adubação.

Pode-se concluir que a adição do  $^{111}\text{CdCl}_2$ , para alterar a razão isotópica do solo, não alterou a nutrição mineral e a produção das plantas de arroz. Observando a boa produção e nutrição das plantas de arroz do tratamento Testemunha PA, cujos valores de abundância de  $^{111}\text{Cd}$  foram utilizados como o valores de referência para quantificação da transferência do cádmio dos fertilizantes para as planta de arroz (Equação 6).

#### **6.4. Concentração e acúmulo de cádmio nas plantas arroz**

O aumento da produção de matéria seca pode influenciar os teores dos elementos na parte aérea e grãos devido ao chamado “efeito de diluição”, bastante conhecido na avaliação do estado nutricional das plantas (JARRELL; BEVERLY, 1981). Por ser tratar de um experimento em casa de vegetação, optou-se pela análise estatística e discussão sobre o total de cádmio acumulado nas plantas de arroz, em função dos fertilizantes, por vaso.

A concentração de cádmio nas partes da planta de arroz foi variável de acordo com os tratamentos, com valores variando de 0,264 a 1,324 mg kg<sup>-1</sup> de cádmio na parte aérea (folhas + colmos) e de 0,029 a 0,192 mg kg<sup>-1</sup> de cádmio nos grãos sem casca (Tabela 14). Em comparação com os teores de cádmio encontrados nas sementes usadas no plantio (0,011 mg kg<sup>-1</sup>), observou-se um aumento na concentração de cádmio nos grãos de arroz obtidos no presente experimento, fato que pode ser explicado pela diferença de tipo de solo e

de as sementes terem sido produzidas no campo. A cultivar Conai pode ser considerada de média capacidade de absorção e translocação de cádmio (MORAES, 2009). Essas concentrações obtidas de cádmio estão abaixo dos valores máximos toleráveis para consumo humano segundo CODEX (2004), cujo teor máximo é de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , e segundo a ANVISA (1965), cujo teor máximo é de  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Tabela 14** - Concentração de cádmio no grão, casca, folha diagnose e parte aérea da plantas de arroz cultivadas com adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com  $3 \text{ dm}^3$  de amostra de LVAd

Tratamento	Grãos	Casca	Folha	Parte
			Diagnose	Aérea
----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
Testemunha Absoluta	0,029	0,096	0,096	0,264
Testemunha PA	0,087	0,190	0,163	0,414
----- Fonte de P -----				
Rocha Togo	0,177	0,469	0,373	1,075
SFS Togo	0,192	0,347	0,321	1,324
SFS Lagmar	0,122	0,358	0,194	0,851
----- Fonte de Zn -----				
Resíduo Zn	0,071	0,208	0,131	0,528
Fertilizante Zn	0,067	0,238	0,162	0,628
----- Orgânicos -----				
Lodo de Barueri	0,090	0,150	0,214	0,805
Lodo de Jundiai	0,123	0,194	0,678	1,066
Composto de Lixo	0,044	0,034	0,122	0,133

O maior acúmulo de cádmio na parte aérea e no grão foi encontrado no tratamento SFS Togo, que diferiu de todos ou outros tratamentos (Tabela 15). Levando-se em conta que a produção de matéria seca e grãos não diferiram nos tratamentos fontes de P, esse maior acúmulo de cádmio no tratamento SFS Togo é explicado pelo fato de que o cádmio no fertilizante está mais disponível depois do processo de acidulação, que o material original sofreu. Em comparação com a Rocha Togo, material de origem do SFS Togo, houve um aumento de 225% no acúmulo de cádmio na parte aérea e de 138% no acúmulo de cádmio nos grãos do tratamento com o material acidulado.

**Tabela 15** - Acúmulo de cádmio em grãos, casca e parte aérea de três plantas de arroz cultivadas com adição de  $^{111}\text{CdCl}_2$  e adubadas com fertilizantes fonte de P, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

Tratamento	Grãos	Casca	Parte Aérea	Total
----- μg de Cd por vaso -----				
Testemunha Absoluta	0,125 <b>D</b>	0,092 <b>D</b>	1,356 <b>D</b>	1,574 <b>D</b>
Testemunha PA	0,995 <b>C</b>	0,427 <b>C</b>	7,925 <b>C</b>	9,347 <b>C</b>
Rocha Togo	1,480 <b>B</b>	0,729 <b>A</b>	11,300 <b>BC</b>	13,509 <b>BC</b>
SFS Togo	2,052 <b>A</b>	0,617 <b>B</b>	25,188 <b>A</b>	27,857 <b>A</b>
SFS Lagmar	1,094 <b>C</b>	0,594 <b>B</b>	16,218 <b>B</b>	17,906 <b>B</b>
C. V. (%)	11,70	7,44	19,14	15,80

\* Valores seguidos de mesma letra na horizontal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

A influência da acidulação da rocha fosfática na disponibilidade do cádmio foi estudada por Iretskaya, Chien e Menon (1998). Os autores observaram que com a acidulação, o cádmio do fertilizante disponível em DTPA, que antes era de menos de 5%, aumentou para valores acima de 50% no fertilizante totalmente acidulado. Esses autores verificaram que o arroz absorveu e acumulou maiores quantidades de cádmio no tratamento com fosfato totalmente acidulado. A diferença de solubilidade do cádmio contido em fosfatos de rocha e em fertilizantes tem sido relatadas em experimentos realizados no Brasil (PROCHNOW; PLESE; ABREU, 2001; MENDES et al., 2006; GONÇALVES et al., 2008).

De acordo com Alloway (1990), os teores relativamente altos de cádmio encontrados na maioria das rochas fosfóricas torna os fertilizantes fosfatados a fonte de contaminação mais usual de solos agrícolas.

Os solos, principalmente aqueles que durante muito tempo receberam fertilizantes cuja fabricação inclui o uso de fosfatos naturais sem tratamento, podem acumular cádmio e, posteriormente, o metal pode ser transferido para as plantas. Porém essa transferência do metal do fertilizante para a planta é influenciada por diversos fatores, tais como tipo do solo e teores de matéria orgânica, capacidade de troca de cátions no solo (WILLIAMS; DAVID, 1973). Mortvedt (1987) relatou que a aplicação de um fertilizante com concentração de cádmio em torno de 10 mg kg<sup>-1</sup> não aumentou significativamente o nível do elemento nas plantas cultivadas em várias regiões dos Estados Unidos.

Resultados de análise de arroz produzidos no Brasil, apresentam valores de cádmio na matéria seca variando de 0,001 a 0,060 mg kg<sup>-1</sup> (MASIRONI; KOIRTYOHANN; PIERCE, 1977; LENZI et al., 1990; SANTOS; LAURIA; SILVEIRA, 2004).

Há que se considerar que as plantas têm mecanismos para evitar a translocação de metais pesados tóxicos para os grãos (KUBOTA; WELCH; CAMPEN, 1992). Variações

genotípicas quanto ao teor de metais pesados tóxicos nos grãos têm sido observadas em vários tipos de culturas, inclusive arroz (ARAO; AE, 2003), podendo-se, no processo de melhoramento vegetal, selecionar também plantas que apresentem menores teores de metais pesados tóxicos na parte comestível (GRANT et al., 2008).

Os teores de cádmio na parte aérea das plantas poderiam apresentar correlações positivas com o cádmio adicionado ao solo, conforme comumente tem sido reportado em trabalhos realizados no Brasil (GONCALVES JUNIOR; PESSOA, 2002; ARMELIN et al., 2008). Portanto, avaliando-se a parte de interesse agrônomo, neste caso os grãos, e comparando com as legislações sobre teores máximos permissíveis de contaminantes em alimentos é que se pode diagnosticar o real potencial da entrada de metais tóxicos na cadeia alimentar (MORAES, 2009). Rodella (2005) relata que nos Estados Unidos a avaliação de risco de contaminação tem sido utilizada como ferramenta para quantificação do potencial de impacto da adição de contaminantes via fertilizantes.

Os acúmulos de cádmio nas partes aéreas das plantas de arroz nos tratamentos com fertilizantes fontes de Zn não diferiram da Testemunha PA (Tabela 16). Lembrando-se que a Testemunha PA recebeu a mesma quantidade de zinco, na forma de sulfato de zinco, que nos tratamentos com fonte de Zn. No acúmulo do grão, os fertilizantes contendo zinco não diferiram entre si, porém o tratamento Fertilizante Zn acumulou menos cádmio que a Testemunha PA.

**Tabela 16** - Acúmulo de cádmio em grãos, casca e parte aérea de três plantas de arroz cultivadas com adição de  $^{111}\text{CdCl}_2$  e adubadas com fertilizantes fonte de Zn, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

<b>Tratamento</b>	<b>Grãos</b>	<b>Casca</b>	<b>Parte Aérea</b>	<b>Total</b>
	----- µg de Cd por vaso -----			
Testemunha Absoluta	0,125 C	0,092 B	1,356 B	1,578 B
Testemunha PA	0,995 A	0,427 A	7,925 A	9,347 A
Resíduo Zn	0,855 AB	0,496 A	12,147 A	13,499 A
Fertilizante Zn	0,642 B	0,440 A	11,808 A	12,890 A
C. V. (%)	13,10	18,31	14,07	11,14

\* Valores seguidos de mesma letra na horizontal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

O excesso de zinco é um fator limitante à absorção de cádmio pelas plantas, e estes dois elementos ocorrem juntos nos minerais e apresentam intensa interação (ACIOLLY; SIQUEIRA, 2000).

Quanto ao acúmulo de cádmio nas diferentes partes da planta de arroz, os tratamentos com fertilizantes orgânicos, os dois tipos de lodo de esgoto e a Testemunha PA apresentaram um maior acúmulo de cádmio em relação ao Composto de Lixo e Testemunha Absoluta (Tabela 17). O fertilizante Composto de Lixo apresentou baixo acúmulo de cádmio no grão, fato que pode ser explicado pelo aumento do pH e aumento no teor de fósforo e cálcio no solo provocado pelo fertilizante (Tabela 3).

**Tabela 17** - Acúmulo de cádmio em grãos, casca e parte aérea de três plantas de arroz cultivadas com adição de  $^{111}\text{CdCl}_2$  e adubadas com fertilizantes orgânicos, em vaso com  $3 \text{ dm}^3$  de amostra de LVAd

<b>Tratamento</b>	<b>Grãos</b>	<b>Casca</b>	<b>Parte Aérea</b>	<b>Total</b>
	----- $\mu\text{g}$ de Cd por vaso -----			
Testemunha Absoluta	0,125 <b>B</b>	0,092 <b>B</b>	1,356 <b>C</b>	1,534 <b>C</b>
Testemunha PA	0,995 <b>A</b>	0,427 <b>A</b>	7,925 <b>B</b>	9,347 <b>B</b>
Lodo Barueri	1,097 <b>A</b>	0,364 <b>A</b>	10,385 <b>AB</b>	11,846 <b>B</b>
Lodo Jundiáí	1,442 <b>A</b>	0,427 <b>A</b>	13,138 <b>A</b>	15,001 <b>A</b>
Composto de Lixo	0,410 <b>B</b>	0,610 <b>B</b>	1,626 <b>C</b>	2,097 <b>C</b>
<i>C. V. (%)</i>	<i>20,82</i>	<i>18,96</i>	<i>15,66</i>	<i>14,01</i>

\* Valores seguidos de mesma letra na horizontal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Estudo realizado com resíduo siderúrgico na adubação de plantas de arroz mostrou que o aumento do teor de cálcio e o fósforo no solo pelo resíduo, possivelmente, interagiu com o cádmio, de forma a diminuir sua ação na planta (ANDRADE et al, 2008). Alloway (1995) menciona a competição de cálcio com o cádmio, reduzindo a absorção deste último pelas plantas.

Trabalhos vêm demonstrando que a aplicação de lodo de esgoto não tem provocado aumento na concentração de cádmio nos grãos de cereais (ANJOS; MATTIAZZO, 2000; GOMES et al.,2006). Anjos e Mattiazzo (2000) observaram aumento na concentração de cádmio no solo com a aplicação de lodo de esgoto, porém não foi observado acúmulo do cádmio na planta de milho.

Observando os resultados de produção de matéria seca e acúmulo de cádmio nas diferentes partes da planta, pode-se presumir que esta variedade de arroz Conai possui um eficiente mecanismo de redução de transferência de cádmio da parte aérea para o grão. Essa suposição ocorre pelo fato que a produção de matéria seca da parte aérea e de grãos foram semelhantes, obtendo uma razão média de matéria seca entre parte aérea e grãos de 1,2.



Porém o acúmulo de cádmio foi maior na parte aérea, apresentando razão média de acúmulo de cádmio na parte aérea e nos grãos de aproximadamente 10.

A menor transferência de cádmio da parte aérea da planta para o grão de arroz pode ser explicada pela ação dos mecanismos da transferência de metais das folhas mais novas para as mais velhas, reduzindo a transferência para os grãos. Outro mecanismo que poderia explicar esse comportamento seria o da complexação de cádmio na parede celular, exudação de substâncias, alteração da estrutura e permeabilidade da membrana, produção de compostos intracelulares com propriedades quelantes e bombeamento desses elementos para os vacúolos na parte aérea (WANG; EVANGELOU, 1994; ARAO; AE, 2003).

### **6.5. Transferência do cádmio do fertilizante para planta de arroz**

O estudo da contribuição do cádmio do fertilizante para o cádmio contido nas diferentes partes da planta (Tabela 18) demonstra elevada contribuição dos fertilizantes orgânicos e do SFS Togo, que contribuíram, em média, com 57 a 78% do cádmio contido nas plantas.

A técnica isotópica permitiu calcular com o próprio elemento químico cádmio essa contribuição dos fertilizantes no cádmio na planta (Equações 6 e 7). Pode-se observar, por exemplo, que a contribuição do SFS Togo para o cádmio do grão foi de 61,1%, porém pelo método da diferença, no qual supõem que a diferença entre o cádmio acumulado no grão dos tratamentos SFS Togo e Testemunha PA é contribuição do fertilizante, com isso obtém-se uma contribuição de 51%, subestimando em mais de 10% contribuição do fertilizante.

**Tabela 18** - Porcentagem de cádmio nos grãos, casca, parte aérea e total de três plantas de arroz cultivadas com adição de cloreto de cádmio e adubadas com fertilizantes fonte de P, fonte de Zn e orgânicos, em vaso com 3 dm<sup>3</sup> de amostra de LVAd

<b>Tratamentos</b>	<b>Grãos</b>	<b>Casca</b>	<b>Parte Aérea</b>	<b>Total</b>
----- % -----				
Testemunha Absoluta	0 G	0 E	0 E	0 G
Testemunha PA	0 G	0 E	0 E	0 G
----- Fonte de P -----				
Rocha Togo	26,6 D	16,4 C	28,8 C	27,8 D
SFS Togo	61,1 AB	67,9 A	70,1 B	69,8 B
SFS Lagmar	0 G	0 E	0 E	0 G
----- Fonte de Zn -----				
Resíduo Zn	9,6 E	8,4 D	7,2 D	7,4 E
Fertilizante Zn	4,8 F	7,3 D	3,5 D	3,8 F
----- Orgânico -----				
Lodo Barueri	58,9 BC	59,6 B	64,57 BC	63,9 BC
Lodo Jundiaí	70,7 A	69,8 A	78,43 A	77,5 A
Composto de Lixo	57,0 C	57,8 B	62,77 B	61,5 C
<i>C. V. (%)</i>	5,63	4,80	6,19	5,34

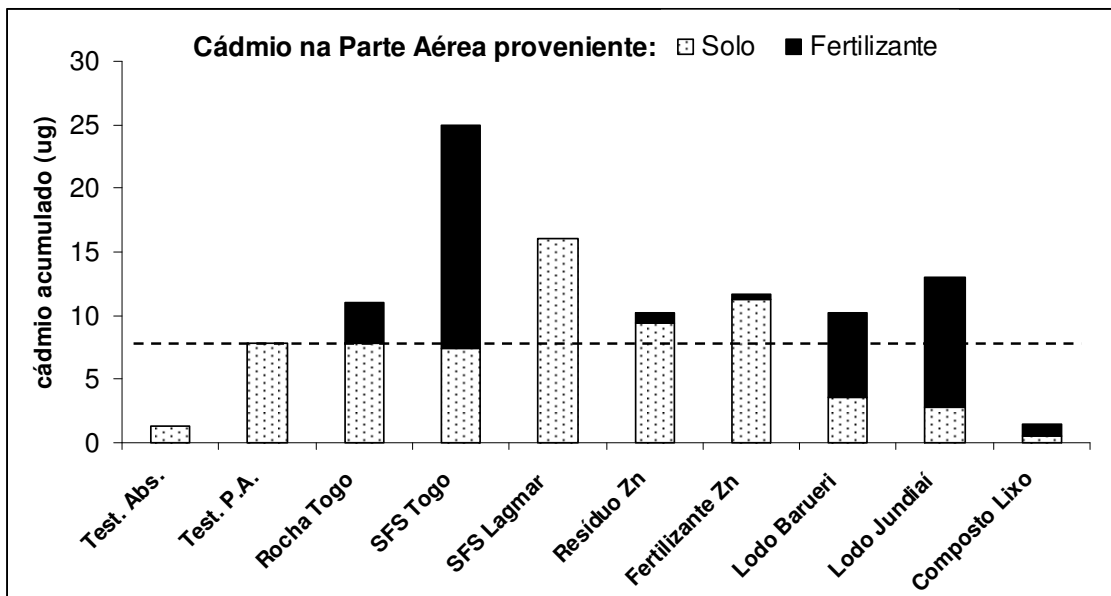
\* Valores seguidos de mesma letra na horizontal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

A contribuição do fertilizantes SFS Togo para o cádmio na planta está diretamente relacionada com seu processo de produção: ao mesmo tempo em que o processo de acidulação da rocha fosfatada diminui a concentração total de cádmio, aumentou a disponibilidade do cádmio remanescente. Fato que pode ser observado pela menor proporção de cádmio na planta proveniente do fertilizante Rocha Togo em relação ao SFS Togo, lembrando que o fertilizante SFS Togo foi produzido a partir da Rocha Togo. A adição de cádmio ao solo proporcionado pelo fertilizante Rocha Togo (264,69 µg) foi aproximadamente 70% a mais do que a adição de cádmio feito pelo fertilizante SFS Togo (157,12 µg), porém a Rocha Togo contribuiu com 28% do cádmio na parte aérea, enquanto que o SFS Togo contribuiu com 70% do cádmio na parte aérea.

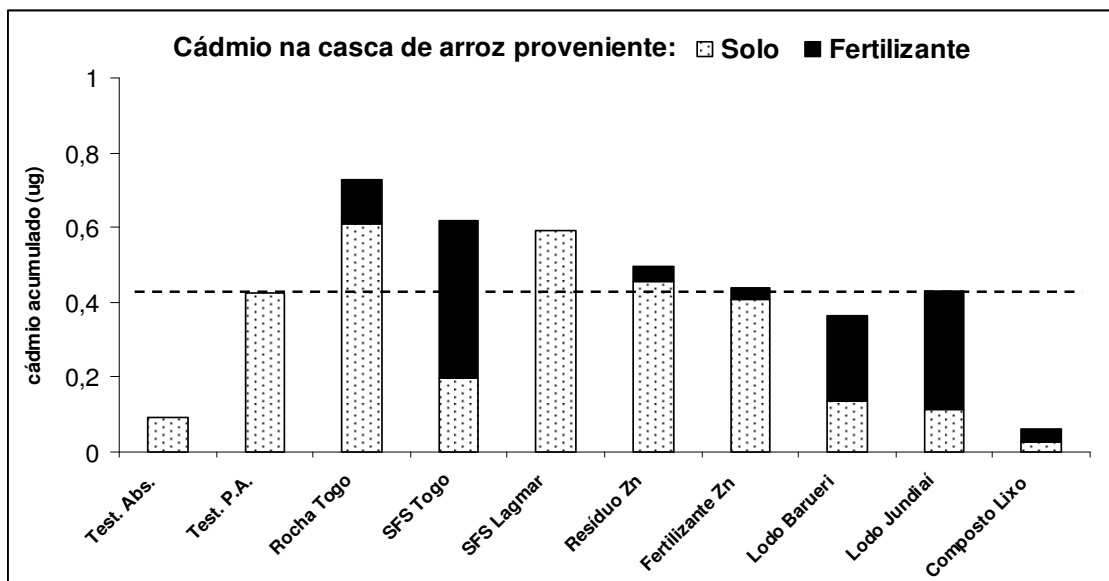
Os fertilizantes orgânicos proporcionaram elevada contribuição no cádmio da planta, chegando a mais de 70% em algumas partes da planta. Alguns autores encontraram elevadas concentrações de cádmio solúvel em lodo de esgoto, mostrando que 87% do cádmio no lodo pode estar na forma disponível (TILLER, 1979; LLOYD; CHANEY; MASTRADONE, 1981; STACEY; MERRINGTON; McLAUGHLIN, 2001). Porém, apesar da alta porcentagem de cádmio disponível no lodo de esgoto, quando o resíduo é adicionado ao solo, outros fatores, como por exemplo, matéria orgânica, compostos de fósforo e óxidos de ferro, fazem com que

haja diminuição da disponibilidade do cádmio para as plantas, não havendo, assim, aumento da concentração de cádmio na planta (KUKIER et al., 2010).

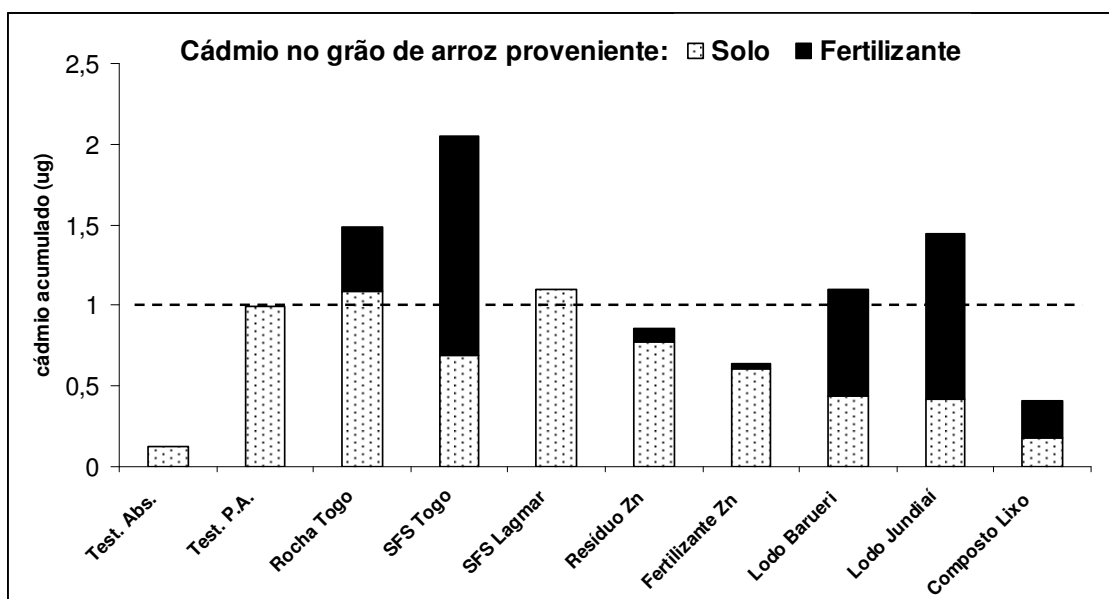
A apresentação dos resultados sobre a contribuição do cádmio dos fertilizantes para o cádmio das planta (Figuras 1, 2, 3 e 4), evidência a importância do uso da técnica isotópica como traçador de um determinado elemento. A linha tracejada nas figuras representa o cálculo feito pelo método da diferença, com base no acúmulo de cádmio na Testemunha PA. Os valores de cádmio acima da linha seria proveniente dos fertilizantes e o que está abaixo da linha seria o cádmio proveniente do solo. Observa-se, portanto, que alguns valores corresponderiam, porém outros estariam sub ou superestimado. Pode-se observar que entre a Testemunha PA e o fertilizante Lodo Barueri não houve diferença na produção de grãos (Tabela 6) e no acúmulo de cádmio no grão (Tabela 17), porém com o uso da técnica isotópica constata-se que o fertilizante Lodo Barueri contribuiu com quase 60% do cádmio no grão (Figura 2).



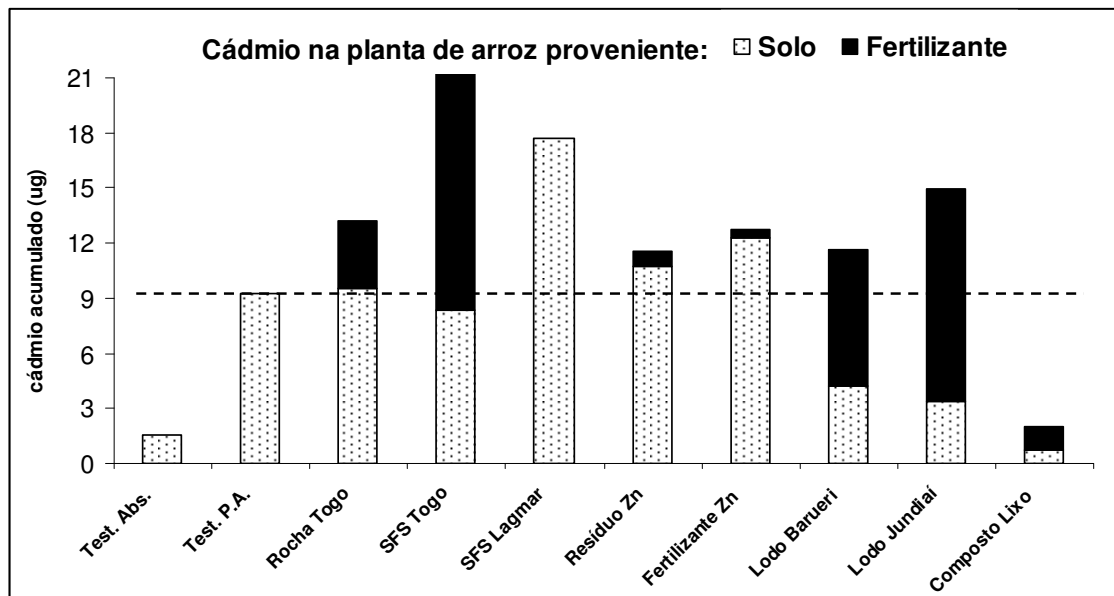
**Figura 1** - Cádmio acumulado na parte aérea (folhas+colmos) de três plantas de arroz proveniente do solo e do fertilizante mineral, fonte de P ou de Zn, e fertilizante orgânicos, de acordo com a técnica isotópica. Linha tracejada representa os supostos valores obtidos pelo método da diferença



**Figura 2** - Cádmio acumulado na casca do grão de arroz de três plantas de arroz proveniente do solo e do fertilizante mineral, fonte de P ou de Zn, e fertilizante orgânicos, de acordo com a técnica isotópica. Linha tracejada representa os supostos valores obtidos pelo método da diferença



**Figura 3** - Cádmio acumulado no grão de arroz de três plantas de arroz proveniente do solo e do fertilizante mineral, fonte de P ou de Zn, e fertilizante orgânicos, de acordo com a técnica isotópica. Linha tracejada representa os supostos valores obtidos pelo método da diferença



**Figura 4** - Cádmio acumulado de três plantas inteiras de arroz proveniente do solo e do fertilizante mineral, fonte de P ou de Zn, e fertilizante orgânicos, de acordo com a técnica isotópica. Linha tracejada representa os supostos valores obtidos pelo método da diferença

Com a técnica isotópica foi possível calcular de forma direta, com o próprio  $^{111}\text{Cd}$ , o acúmulo de cádmio proveniente do fertilizante e a porcentagem de cádmio do fertilizante encontrado na planta de arroz, obtendo-se assim a eficiência de transferência do cádmio desses fertilizantes para a planta de arroz (Tabela 19).

**Tabela 19** - Cádmio proveniente do fertilizante acumulado no grão, casca, parte aérea e planta inteira de três plantas de arroz e porcentagem transferência do cádmio total do fertilizante para o grão, casca, parte aérea e planta inteira para as três plantas de arroz

Tratamentos	Grãos		Casca		Parte Aérea		Total	
	µg	%	µg	%	µg	%	µg	%
----- Fonte de P -----								
Rocha Togo	0,39D	0,15E	0,12D	0,04D	3,18D	1,20D	3,69D	1,39D
SFS Togo	1,36A	0,86C	0,42A	0,27C	17,49A	11,13B	19,26A	12,26B
SFS Lagmar	0G	0F	0F	0F	0G	0E	0G	0E
----- Fonte de Zn -----								
Resíduo Zn	0,08E	1,33B	0,04E	0,68B	0,74E	11,99B	0,86E	14,00B
Fertilizante Zn	0,03F	2,04A	0,03E	2,13A	0,41F	27,28A	0,48F	31,45A
----- Orgânicos -----								
Lodo Barueri	0,065C	0,57D	0,23C	0,20C	6,62C	5,78C	7,50C	6,55C
Lodo Jundiáí	1,02B	0,87C	0,31B	0,27C	10,22B	8,75C	11,55B	9,89BC
Composto Lixo	0,23D	0,17E	0,04E	0,02D	0,97E	0,68D	1,24E	0,87D
C. V. (%)	11,86	9,24	9,72	19,93	11,21	14,68	10,14	12,66

\* Valores seguidos de mesma letra na horizontal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Dentre os fertilizantes minerais, os fertilizantes que sofreram processo de acidulação, SFS Togo e Fertilizante Zn, foram que apresentaram melhor eficácia na transferência de cádmio para planta, 12 e 31% respectivamente, comprovando que esse processo de produção deixa alguns contaminantes mais disponível para as plantas. De algum modo, o superfosfato simples promove alteração da disponibilidade do cádmio do solo, este fato é demonstrado com o acumulado de cádmio no tratamento SFS Lagmar foi superior ao acumulado do tratamento Testemunha PA, sendo que nos dois tratamentos 100% do cádmio na planta é proveniente do solo.

Nos fertilizantes orgânicos, o fertilizante Composto de Lixo teve menor transferência de cádmio para planta. Entre os possíveis fatores que podem explicar essa menor transferência está o aumento de pH do solo proporcionado pelo fertilizante (Tabela 3), fazendo com que o cádmio tenha sua disponibilidade reduzida. Os dois lodos de esgoto utilizados apresentaram transferência de cádmio superior a 6% para as plantas inteiras. Estudos em campo demonstraram que apenas 1 a 2% do cádmio do lodo é absorvido pelas plantas (ADRIANO, 2001).

No geral, entre os fertilizantes minerais estudados, o mais preocupante para cultura de arroz foi o SFS Togo, que apresentou uma transferência de cádmio do fertilizante para o grão de 0,86%, tendo em vista que o grão de arroz é o produto de consumo. Observando que o uso agrícola do fertilizante SFS Togo está dentro das normas descritas na Instrução Normativa nº 27 (BRASIL, 2006). Entre os fertilizantes orgânicos, o mais preocupante foi o Lodo de Jundiaí, que apresentou uma transferência de cádmio do fertilizante para o grão de 0,87%.



## 7. CONCLUSÕES

A adição do  $^{111}\text{CdCl}_2$ , enriquecido com 95,2% de  $^{111}\text{Cd}$ , ao solo para alterar a razão isotópica do cádmio no solo não afeta o desenvolvimento das plantas de arroz e possibilita avaliar a transferência do cádmio dos fertilizantes para as diferentes partes da planta de arroz.

Com o uso da técnica isotópica calculou-se que a transferência do cádmio dos fertilizantes para o planta de arroz pode passar de 10%, atingindo até 30%. Os fertilizantes minerais que sofreram processo de acidulação apresentaram maiores porcentagens de transferência de cádmio. Os fertilizantes orgânicos transferiram mais de 5% do cádmio para a planta de arroz.

O uso da técnica isotópica é mais adequado para o cálculo de transferência de cádmio do fertilizante para planta de arroz, quando comparado com o método da diferença, que apresenta, em alguns casos, sub ou superestimativa de transferência do cádmio.





## REFERÊNCIAS

- ABREU JUNIOR, C. H.; MARTIN NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; SILVA, W. T. L. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Parte II - Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2009a. 685 p.
- ABREU JUNIOR, C. H.; SILVA, C. R.; ROSIAS, M. F. G. G.; GOMES, T. F.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; FERNANDES, H. M. G. Análise química de metais pesados por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente. In: SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2009b. 627 p.
- ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. 2. ed. New York: Springer-Verlag, 2001. 866 p.
- ALLOWAY, B. J. Cadmium. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990. p. 100-124.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1997.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 16, p. 271-276, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARROS, N. F.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F. Efeito de um resíduo da indústria de Zn sobre a química de amostras de solo e plantas de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 20, p. 271-276, 1996.
- ANDERSSON, A.; HAHLIN, M. Cadmium effects from phosphorus fertilization in field experiments. **Swedish Journal of Agricultural Research**, Stockholm v. 11, p. 3–10, 1981.
- ANDRADE, A. F. M. de; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAGALHÃES, M. O. L.; NASCIMENTO, V. S. do; MAZUR, N. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (*Oryza Sativa* L.) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 7, p. 1877-1885, 2008.
- ANJOS, A. R. M. dos; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em LATOSSOLOS repetidamente tratados com bioossólido. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, p. 769-776, 2000.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto Nº 55871, de 26 de março de 1965. Referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos e determina limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos que podem ser encontrados nos alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 de abril de 1965. Seção 1, p. 3612-3222.

ARAO, T.; AE, N. Genotypic variations in cadmium levels of rice grain. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 49, n. 4, p. 473-479, 2003.

ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R.; NÓBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 57, n. 12, p. 2121-2132, 2002.

ARGENTA, G.; SILVA, P. R. F. da; MIELNICZUK, J. Plant parameters indicators of nitrogen status in maize crop. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 37, n. 4, p. 519-517, 2002.

ARMELIN, M. J. A.; TREVIZAM, A. R.; ABREU JUNIOR, C. H.; SAIKI, M. Characterization and phytoavailability evaluation of micronutrients and contaminants in some Brazilian phosphate fertilizers. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 278, n. 2, p. 513-516, 2008.

BAERUG, R.; SINGH, B. R. Cadmium levels in soils and crops after long-term use of commercial fertilizers. **Norwegian Journal of Agricultural Sciences**, Moerveien, v. 4, p. 251-260, 1990.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. 2. ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2001. 557 p.

BARCELÓ, J.; VÁSQUES, M. D.; POSCHENRIEDER, C. Structural and ultrastructural disorders in cadmium-treated bush bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.). **New Phytologist**, Malden, v. 108, n. 1, p. 37-49, 1988.

BARNES, R. M. Advances in inductively coupled plasma mass spectrometry: human nutrition and toxicology. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 283, p. 115-130, 1993.

BERG, T.; LICHT, D. International legislation on trace elements as contaminants in food: a review. **Food Additives & Contaminants**, Oxon, v. 19, n. 10, p. 916-927, 2002.

BERTON, R. S. Fertilizantes e poluição. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 10., 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. p. 299-313.

BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 247-250, 2008.

BOARETTO, A. E.; TRIVELIN, P. C. O. Uso de isótopos como traçadores em fertilidade do solo e nutrição de plantas (compact disc). In: FERTBIO 2004, Lages. Lages: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto Nº 4954, de 14 de janeiro de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 jan. 2004. Seção 1, p. 2.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 27, de 5 de junho de 2006. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 jun. 2006. Seção 1, p. 15.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 5, de 23 de fevereiro de 2007. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 01 mar. 2007. Seção 1, p. 10.

BROWN P. H.; HU, H. Boron uptake in sunflower, squash and cultured tobacco cell- studies with stable-isotope and ICP-MS. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 156, p. 147-150, 1993.

CALVACHE, A. M.; BERNARDI, A. C. C.; OLIVEIRA, F. C.; PRADA NETO, E.; SILVA, J. A. A.; MALAVOLTA, E. Bioavaliação do estado nutricional do arroz (*Oryza Sativa* L. Var. Iac-165) e do feijoeiro (*Phaseolus Vulgaris* L. var. Carioca) utilizando <sup>15</sup>N e <sup>32</sup>P. **Scientia Agricola**, Piracicaba v. 51, n. 3, p. 393-398, 1994.

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, n. 3, p. 513-518, 2000.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análises química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94 p. (Boletim Técnico, 106).

CASAGRANDE, J. C. Influência da matéria orgânica e do pH sobre a disponibilidade de cádmio em solo ácido. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., 1997, São Carlos, SP. **Anais...** São Carlos: EMBRAPA, CNPDIA, 1997.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Norma P.4.230**. Aplicação de lodo de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação. São Paulo: CETESB, 1999. 32 p.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 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. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 1 dez. 2005. Poder Executivo - Seção I, p.48.

CHAN, D. Y.; HALE, B. A. Differential accumulation of Cd in durum wheat cultivars: uptake and retranslocation as sources of variation. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 55, n. 408, p. 2571–2579, 2004.

CHRISTENSEN, T. H.; TJELL, J. C. Sustainable management of heavy metals in agriculture. Example: Cadmium. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 8., 1991, Edinburgh. **Proceedings...** Edinburgh, Scotland: CEP Consultants, 1991. p. 90–93.

CODEX. Codex Alimentarius Commission. Document de synthese sur les dioxines et les PCB de type dioxine. In: COMITE DU CODEX SUR LES ADDITIFS ALIMENTAIRES ET LES CONTAMINANTS. PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES

ALIMENTAIRES, Sess. 36., 2004, Rotterdam (Netherlands). **Report...** Rome: /FAO/WHO, 2004. 210p.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no. 375 de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, DF, 2006.

CREWS, H. M.; OWEN, L. M.; LANGFORD, N.; FAIRWEATHER-TAIT, S. J.; FOX, T. E.; HUBBARD, L.; PHILLIPS, D. Use of the stable isotope  $^{106}\text{Cd}$  for studying dietary cadmium absorption in humans. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 1123, p. 201–207, 2000.

DABIN, P. E.; MARAFANTE, E.; MOUSNY, J. M.; MYTTENAERE, D. C. Absorption, distribution and binding of cadmium and zinc in irrigated rice plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 50, n. 1-3, p. 329-341, 1978.

DEVLIN, R. M.; BARKER, A. V. **Photosynthesis**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1971. 304 p.

FAGEIRA, N. K. **Solos tropicais e aspectos fisiológicos das culturas**. Brasília: EMBRAPA, CNPAF - DPU, 1989. 425 p. (Documentos, 18).

GOMES, S. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; ACCIOLY, A. M. A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em Argissolo tratado com lodo de esgoto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 6, p. 1689-1695, 2006.

GONÇALVES, V. C.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P.; CARVALHO, S. A.; SANTOS NETO, O. A. Biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n.esp., p. 2871-2875, 2008.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em Argissolo Vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 3, n. 1-2, p. 19-23, 2002.

GRANT, C. A.; SHEPPARD, S. C. Fertilizer Impacts on Cadmium Availability in Agricultural Soils and Crops. **Human and Ecological Risk Assessment**, Philadelphia, v. 14, p. 210–228, 2008.

GRANT, C. A.; CLARKE, J. M.; DUGUID, S.; CHANEY, R. L. Selection and breeding of plant cultivars to minimize cadmium accumulation. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 390, n. 2-3, p. 301-310, 2008.

GRAY, C. W.; MCLAREN, R. G.; ROBERTS, A. H. C.; CONDRON, L. M. The effect of long-term phosphatic fertilizer applications on the amounts and forms of cadmium in soils

under pasture in New Zealand. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 54, p. 267–277, 1999.

GRILL, E.; WINNACKER, E. L.; ZENK, M. H. Phytochelatins: the principal heavy-metal complexing peptides of higher plants. **Science**, Washington, v. 230, p. 674-676, 1985.

GUO, Y.; MARSCHNER, H. Uptake, distribution and binding of cadmium and nickel in different plant species. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 18, p. 2691-2706, 1995.

GUPTA, U. C. Micronutrientes e elementos tóxicos em plantas e animais. 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. p. 13-42.

HAMILTON, S. D.; CHALK, P. M.; UNKOVICH, M. J.; HOPMANS, P.; SMITH, C. J. The measurement of fertilizer S uptake by plants using radioactive and stable isotopes. **Applied Radiation and Isotopes**, Oxford, v. 42, n. 11, p. 1099-1101, 1991.

HASSAN, M. J.; SHAO, G.; ZHANG, G. Influence of cadmium toxicity on growth and antioxidant enzyme activity in rice cultivars with different grain cadmium accumulation. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 28, p. 1259-1270, 2005.

IAEA. International Atomic Energy Agency. **Alimentos saudáveis com ajuda da ciência nuclear**. Disponível em: <<http://www.unicrio.org.br/e-unews/n21/p15.html>>. Acesso em: 10 jun. 2008.

IRETSKAYA, S. N.; CHIEN, S. H.; MENON, R. G. Effect of acidulation of high cadmium containing phosphate rocks on cadmium uptake by upland rice. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 201, n. 2, p. 183-188, 1998.

JARRELL, W. M.; BEVERLY, R. B. The dilution effect in plant nutrition studies. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 34, p. 197-224, 1981.

JARVIS, S. C.; JONES, L. H. P.; HOPPER, N. J. Cadmium uptake from solution by plants and its transport from roots to shoots. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 44, p. 179-191, 1976.

JENG, A. S.; SINGH, B. R. Cadmium status of soils and plants from a long-term fertility experiment in southeast Norway. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 175, p. 67–74, 1995.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.

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

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. 1. ed. Berlin: Springer, 2007. 550 p.

KHAN, A. G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T. M.; KHOO, C. S.; HAYES, N. J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, p. 197-207, 2000.

KUBOTA, J.; WELCH, R. M.; CAMPEN, D. R. Partitioning of cadmium, copper, lead and zinc amongst above-ground parts of seed and grain crops grown in selected locations in the USA. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 14, n. 3, p. 91-100, 1992.

KUKIER, U.; CHANEY, R. L.; RYAN, J. A.; DANIELS, W. L.; DOWDY, R. H.; GRANATO, T. C. Phytoavailability of Cadmium in Long-Term Biosolids-Amended Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 39, p. 519-530, 2010.

KUPPER, H.; PARAMESWARAN, A.; LEITENMAIER, B.; TRTILEK, M.; SETLIK, I. Cadmium-induced inhibition of photosynthesis and long-term acclimation to cadmium stress in the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. **New Phytologist**, London, v. 175, n. 4, p. 1-20, 2007.

KURDZIEL, B. M.; PRASAD, M. N. V.; STRZALKA, K. Photosynthesis in heavy metal stressed plants. In: PRASAD, M. N. V. (Ed.). **Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems**. 2. ed. Andhra Pradesh: Springer, 2004. p. 146-181.

LÆGREID, M.; BØCKMAN, O. C.; KAARSTAD, O. **Agriculture, fertilizers and the environment**. Wallingford: CABI, 1999. 294 p.

LASAT, M. M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, Manhattan, v. 2, p. 5-1-5-25, 2000.

LENZI, E.; RAUBER, T.; LUCHESE, E. B.; GALLI, D.; TOLEDO, E. A. Determinação de cádmio em materiais consumidos pelo ser humano. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v. 33, n. 1, p. 179-194, 1990.

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.

LLOYD, C. A.; CHANEY, R. L.; MASTRADONE, P. J. Labile cadmium in soils of long-term sludge utilization farms. **Agronomy Abstracts**, Madison, p. 29, 1981.

LOGANATHAN, P.; HEDLEY, M. J.; GRACE, N. D.; LEE, J.; CRONIN, S. J.; BOLAN, N. S.; ZANDERS, J. M. Fertiliser contaminants in New Zealand grazed pasture with special reference to cadmium and fluorine: A review. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 41, p. 501-532, 2003.

MAGNUS, F. B. **Toxic substances in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1994.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e perspectivas**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M. F.; LAVRES JÚNIOR, J.; MALAVOLTA, M. Micronutrientes e metais pesados - essencialidade e toxidez. In: PATERNIANI, E. (Ed.). **Ciência, agricultura e sociedade**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. cap. 4, p. 117-154.

MASIRONI, R.; KOIRTYOHANN, S. R.; PIERCE, J. O. Zinc, copper, cadmium and chromium in polished and unpolished rice. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 7, n. 1, p. 27-43, 1977.

MATT, K. J. Uptake of soil-applied cadmium and its distribution in raddishes. **Canadian Journal of Plant Science**, Ottawa, v. 52, p. 715-719, 1972.

McDOWELL, L. R.; CONRAD, J. H.; HEMBRY, F. G. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions**. 2. ed. Gainesville: University of Florida, 1993. 77 p.

MCGRATH, S. P. Phytoextraction for soil remediation. **Plant that hyperaccumulate heavy metals**. Wallingford: CAB International, 1998. 261 p.

MELLON, F. A.; EAGLES, J.; FOX, T. E.; FAIRWEATHER-TAIT, S. J. Absorption and bioavailability studies of mineral nutrients by mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam v. 283, p. 190-198, 1993.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 4, p. 328-332, 2006.

MENEGÁRIO, A. A.; GINÉ, M. F.; BENDASSOLLI, J. A.; BELLATO, A. C.; TRIVELIN, P. C. O. Sulfur isotope ratio ( $^{34}\text{S}$ : $^{32}\text{S}$ ) measurements in plant material by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 13, p. 1065-1067, 1998.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4. ed. Bern: International Potash Institute, 1987. 687 p.

MERRINGTON, G.; MILLER, D.; MCLAUGHLIN, M. J.; KELLER, M. A. Trophic barriers to fertilizer Cd bioaccumulation through the food chain: a case study using a plant-insect predator pathway. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 41, p. 151-156, 2001.

MORAES, M. F. de. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 2009. 108 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MORTVEDT, J. J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial byproducts. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 14, n. 3, p. 424-427, 1985.

MORTVEDT, J. J. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 16, p. 137-142, 1987.



MORTVEDT, J. J. Micronutrient fertilizer technology. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELSH, R. M. **Micronutrients in Agriculture**. 2. ed Madison: SSSA, 1991. 760 p.

MULLA, D. J.; PAGE, A. L.; GANJE, T. J. Cd accumulation and bioavailability in soils from long-term fertilization. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 9, p. 408–412, 1980.

NICHOLSON, F. A.; JONES, K. C.; JOHNSTON, A. E. Effect of phosphate fertilizers and atmospheric deposition on long-term changes in the cadmium content of soils and crops. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 28, p. 2170–2175, 1994.

NZIGUHEBA, G.; SMOLDERS, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 390, p. 53–57, 2008.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MARQUES, V. S.; MAZUR, N. Efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 109-116, 2005.

OLIVEIRA, L. A. de. **Silício em plantas de feijão e arroz: absorção, transporte, redistribuição e tolerância ao cádmio**. 2009. 157 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

OLIVEIRA JUNIOR, J. A. **Adubos fosfatados como fonte de metais pesados – efeito na composição do solo e do arroz**. 2001. 81 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

PAGE, A. L.; CHANG, A. C. Trace elements of environmental concern in terrestrial ecosystems: an overview. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 1994, Acapulco. **Transactions...** Acapulco, Mexico, 1994. v. 3a, p. 568-571. Commission II: Symposia.

PAN, W. L.; STEVENS, R. G.; LABNO, K. A. Cadmium accumulation in wheat and potato from phosphate and waste-derived zinc fertilizers. In: HALL JÚNIOR, W. L.; ROBARGE, W. P. (Ed.). **Environmental impact of fertilizers on soil and water**. Washington: ACS, 2004. cap. 9, p. 112-123.

PORTO, M. L. Vegetação metalófila e o desenvolvimento do setor mineral. In: SIMPÓSIO DO TRÓPICO ÚMIDO, 1986, Belém. **Anais...** Belém: EMBRAPA, CPATU, 1986. p. 171-183.

PROCHNOW, L. I.; PLESE, L. P. M.; ABREU, M. F. Bioavailability of cadmium contained in single superphosphates produced from different brazilian raw materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, n. 1-2, p. 283-294, 2001.

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

- RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 971-979, 1999.
- REVOREDO, M. D.; MELO, W. J. Níquel em solo tratado com lodo de esgoto. **Bragantia**, Campinas, v. 65, n. 4, p. 679-685, 2006.
- RICHARDS, I. R.; CLAYTON, C. J.; REEVE, A. J. K. Effects of long-term fertilizer phosphorus application on soil and crop phosphorus and cadmium contents. **Journal of Agricultural Science**, Cambridge, v. 131, p. 187-195, 1998.
- RODELLA, A. A. Legislação sobre teores de contaminantes em fertilizantes - estudo de um caso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 5, p. 797-801, 2005.
- RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados In: FERREIRA, M. E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 22, p. 555-576.
- RUBEN, S.; RANDALL, M.; KAMEN, M.; HYDE, J. L. Heavy oxygen ( $O^{18}$ ) as a tracer in the study of photosynthesis. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 63, n. 4, p. 877-879, 1941.
- SANEPAR. Companhia de Saneamento do Paraná. **Manual técnico para utilização agrícola de “resíduo orgânico” no Paraná**. Curitiba: SANEPAR, 1997. 96 p.
- SANTOS, E. E.; LAURIA, D. C.; SILVEIRA, C. L. P. Assessment of daily of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult Inhabitants of Rio de Janeiro city. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 327, n. 1-3, p. 69-79, 2004.
- SANTOS, G. C. G.; ABREU, C. A.; CAMARGO, O. A.; ABREU, M. F. Pó-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 3, p. 257-266, 2002.
- SELA, M.; TEL-OR, E.; FRITZ, E.; HUTTERMANN, A. Localization and toxic effects of cadmium, copper and uranium in *Azolla*. **Plant Physiology**, Rockville, v. 88, p. 30-36, 1988.
- SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; CHANG, A. C. Uptake of trace elements by soybean in Typic Quartzipsamment soil treated with different phosphorus fertilizers in Brazil. In: BAÑUELOS, G. S.; LIN, Z. Q. (Ed.). **Development and uses of biofortified agricultural products**. Boca Raton: CRC Press, 2009. cap. 15, p. 253-277.
- SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; GUILHERME, L. R. G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 4, p. 793-806. 2003.
- SMITH, L. A.; MEANS, J. L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C. C.; TIXIER, J. S.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. **Remedial options for metals-contaminated sites**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

SOUZA, J. F.; DOLDER, H.; CORTELLAZZO, A. L. Effect of excess cadmium and zinc ions on roots and shoots of maize seedlings. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 28, p. 1923-1931, 2005.

SOUZA, S. N.; SILVA, M. S.; LENZI, E.; LUCHESE, E. B. Avaliação de parâmetros referentes ao cádmio como contaminante do lodo de esgoto aplicado num Latossolo Vermelho Escuro. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BÍOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 1998.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 243 p.

STACEY, S.; MERRINGTON, G.; MCLAUGHLIN, M. J. The effect of aging biosolids on the availability of cadmium and zinc in soil. **European Journal of Soil Science**, Malden, v. 52, p. 313-321, 2001.

STEFFENS, J. C. The heavy metal – binding peptides of plants. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 41, p. 553-575, 1990.

STERCKEMAN, T.; CARIGNAN, J.; SRAYEDDIN, I.; BAIZE, D.; CLOQUET, C. Availability of soil cadmium using stable and radioactive isotope dilution. **Geoderma**, Amsterdam, v. 153, p. 372-378, 2009.

STIBOROVA, M. Cadmium ions affect the quaternary structure of ribulose-1, 5-bisphosphate carboxylase from barley leaves. **Biochemie und Physiologie der Pflanzen**, Jena, v. 183, n. 5, p. 371-378, 1988.

TILLER, K. G. Application of isotopes to micronutrient studies. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Isotopes and radiation in research on soil-plant relationships**. Vienna, Austria: IAEA, 1979.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Title 40 CFR – Part 503. Final rules: Standards for the use or disposal of sewage sludge. **Federal Register**, Washington, v. 58, n. 32, p. 9387-9415, 1993.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3052**. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, DC, 1996.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A**. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1. Washington, DC, 2007. 30 p.

VALE, F. **Avaliação e caracterização da disponibilidade de boro e zinco contidos em fertilizantes**. 2001. 91 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola de Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

VLIET, L. van der; PETERSON, C.; BEVERLEY HALE, B. Cd accumulation in roots and shoots of durum wheat: the roles of transpiration rate and apoplastic bypass. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 58, n. 11, p. 2939-2947, 2007.

WANG, J.; EVANGELOU, V. P. **Metal tolerance aspects of plant cell wall and vacuole** - handbook of plant and crop physiology. Tucson: The University of Arizona, 1994. 325 p.

WATMOUGH, S. A.; HUTCHINSON, T. C.; EVANS, R. D. Distribution of  $^{67}\text{Zn}$  and  $^{207}\text{Pb}$  applied to white spruce foliage at ambient concentrations under different pH regimes. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 41, p. 83-92, 1999.

WILLIAMS, C. H.; DAVID, D. J. The effect of superphosphate on the cadmium content of soils and plants. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 11, p. 43-56 1973.

WILLIAMS, C. H.; DAVID, D. J. The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants. **Soil Science**, New Brunswick, v. 121, p. 86-93, 1976.

WOLF, G. **Isotopes in biology**. New York: Academic Press, 1969. 173 p.

WOLTERBEEK, H. T.; MEER, A. van der; DE BRUIN, M. The uptake and distribution of cadmium in tomato plants as affected by ethylenediaminetetraacetic acid and 2,4-dinitrophenol. **Environmental Pollution**, London, v. 55, p. 301-315, 1988.

ZAPATA, F.; AXMANN, H.  $^{32}\text{P}$  isotopic techniques for evaluation the agronomic effectiveness of rock phosphate materials. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 41, p. 189-195, 1995.