



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE**

**ROZILDA VIEIRA OLIVEIRA SACRAMENTO**

**CARACTERIZAÇÕES DOS SOLOS, FITODISPONIBILIDADE  
E TEORES PSEUDO-TOTAIS DE METAIS NO SISTEMA  
SOLO-PLANTA EM CANAVIAIS DO  
RECÔNCAVO BAIANO**

Salvador  
2010

**ROZILDA VIEIRA OLIVEIRA SACRAMENTO**

**CARACTERIZAÇÕES DOS SOLOS, FITODISPONIBILIDADE  
E TEORES PSEUDO-TOTAIS DE METAIS NO SISTEMA  
SOLO-PLANTA EM CANAVIAIS DO  
RECÔNCAVO BAIANO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Energia e Ambiente.

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças Korn  
Prof. Dr. Olivar Antônio Lima de Lima

Co-Orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Cotrim Duete

Salvador  
2010

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Sacramento, Rozilda Vieira Oliveira .

Caracterizações dos solos, fitodisponibilidade e teores pseudo-totais de metais no sistema solo-planta em canaviais do Recôncavo Baiano / Rozilda Vieira Oliveira Sacramento. - 2010.

220 f. : il.

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria das Graças Korn.

Prof. Dr. Olivar Antônio Lima de Lima.

Co-Orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Cotrim Duete.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química/CIEA, Salvador, 2010.

1. Poluição agrícola - Recôncavo (BA). 2. Metais - Recôncavo (BA). 3. Extração (Química). 4. Método geofísico -Eletrorresistividade. I. Korn, Maria das Graças. II. Lima, Olivar Antônio Lima de. III. Duete, Washington Luiz Cotrim. IV. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química/CIEA. V. Título.

CDD – 668.6

CDU – 504:543.62

ROZILDA VIEIRA OLIVEIRA SACRAMENTO

CARACTERIZAÇÕES DOS SOLOS, FITODISPONIBILIDADE E TEORES  
PSEUDO-TOTAIS DE METAIS NO SISTEMA SOLO-PLANTA EM  
CANAVIAIS DO RECÔNCAVO BAIANO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Energia e Ambiente.

Aprovada com distinção em 21 de maio de 2010.

**Banca Examinadora**

Olivar Antonio Lima de Lima – Orientador \_\_\_\_\_  
Doutor em Geofísica pela Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.  
Universidade Federal da Bahia

Maria das Graças Andrade Korn – Orientadora \_\_\_\_\_  
Doutora em Química pela Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.  
Universidade Federal da Bahia

Pedro Afonso de Paula Pereira \_\_\_\_\_  
Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.  
Universidade Federal da Bahia

Geraldo da Silva Vilas Boas \_\_\_\_\_  
Doutor em Geologia pela Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, França.  
Universidade Federal da Bahia

Takashi Muraoka \_\_\_\_\_  
Doutor em Solos e Nutrição de Plantas pela Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.  
Universidade de São Paulo

David Lopes de Castro \_\_\_\_\_  
Doutor em Geofísica pela Universitat Kiel (Christian-Albrechts), Kiel, Alemanha.  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**Aos meus pais:**

*Romilda Vieira Oliveira*

&

*João Nascimento Oliveira Filho*

*(in memorian)*

razão da minha existência.

**OFEREÇO**

**Aos meus filhos:**

*Lorena*

&

*Lucas,*

fonte de inspiração das minhas aspirações.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A DEUS pelo dom da vida, saúde, determinação e sabedoria para realização de mais uma conquista.

Ao querido amigo e professor Dr. Washington Luiz Cotrim Duete (CCAAB/UFRB) pelos ensinamentos e dedicação incondicional durante todas as etapas da execução deste trabalho. Grande MESTRE, pessoa iluminada que Deus colocou em meu caminho, a qual devo muito pelo que sou.

A minha família pela compreensão e apoio nos momentos de dificuldades, principalmente por suprir minhas ausências junto aos meus filhos.

Ao professor e pesquisador Dr. Robson Rui Cotrim Duete (EBDA) pelas contribuições no planejamento das atividades e correção da tese.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente da UFBA pela oportunidade de realizar o curso de Doutorado.

Aos professores Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças Korn (IQ/UFBA) e Dr. Olivar Antônio Lima de Lima (IGeo/UFBA) pelas orientações concedidas.

Ao professor Dr. Oldair Vinhas Costa (CCAAB/UFRB) pela excelente contribuição na descrição e classificação dos solos.

Ao professor João Albany Costa (CETEC/UFRB) pela orientação nas análises estatísticas.

Ao professor Dr. Takashi Muraoka (CENA/USP) pelas contribuições para a qualidade deste trabalho e apoio na realização das análises químicas.

Aos professores Dr. David Lopes de Castro (UFRN), Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas (IGeo/UFBA) e Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira (IQ/UFBA) pelas sugestões apresentadas para enriquecimento deste trabalho.

A FAPESB pela concessão da bolsa de estudo e financiamento do projeto de pesquisa.

A Prefeitura Municipal de Muritiba pela licença concedida para realização do curso.

Ao amigo Cristiano Matos, Técnico Agrícola da Usina Unial, pela dedicação e apoio na coleta das amostras de solos e plantas.

A Usina Unial pela permissão concedida para realização desta pesquisa.

A Universidade Federal do Recôncavo da Bahia pela disponibilidade de infra-estrutura e apoio técnico na realização das atividades de preparo e análise das amostras.

A colega Elane Boa Morte (IQ/UFBA) pela colaboração na leitura das amostras.

Ao secretário do CIEnAm, Cristovão Oliveira, pela receptividade e atendimento às solicitações.

Aos estagiários do grupo de pesquisa Dinâmica de Nutrientes em Ambientes Agrícolas (DNAA): Carlos, Catiane, Douglas, Maria e Solange pela colaboração nas atividades de laboratório.

Aos colegas e professores do CIEnAm pelos momentos agradáveis e de aprendizado que compartilhamos.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta conquista, expresso meus sinceros agradecimentos.

SACRAMENTO, Rozilda Vieira Oliveira. Caracterizações dos solos, fitodisponibilidade e teores pseudo-totais de metais no sistema solo-planta em canaviais do Recôncavo Baiano. 220 f. il. 2010. Tese (Doutorado) – Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

## RESUMO

A busca por fontes alternativas de energia renovável tem estimulado a produção de cana-de-açúcar, destacando o Brasil como principal produtor mundial. O cultivo intensivo com grande aporte de insumos agrícolas e resíduos agroindustriais podem comprometer a qualidade do solo. Esta pesquisa foi desenvolvida nas unidades agrícolas da Usina Unial, município de Amélia Rodrigues-BA, com os seguintes objetivos: caracterizar os solos cultivados com cana-de-açúcar; avaliar os teores pseudo-totais e fitodisponíveis de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nesses solos; avaliar a eficiência de métodos de extração na predição da fitodisponibilidade desses elementos e a aplicação de método geofísico na avaliação das propriedades dos solos. Para tanto, selecionou-se sete unidades de amostragens com cinco sistemas de manejo: torta de filtro+nitrogênio (T+N), vinhaça +nitrogênio (V+N), torta de filtro + nitrogênio + fósforo (T+N+P), torta de filtro + nitrogênio + potássio (T+N+K) e nitrogênio + potássio (N+K), este último em três unidades. Foram abertas quatro trincheiras para identificação dos solos e determinação dos teores pseudo-totais extraídos com água-régia. Para avaliação da fitodisponibilidade as amostras de terra foram coletadas nas unidades de amostragens com cinco repetições, empregando-se os extratores HCl, DTPA, Mehlich-3 e ácidos orgânicos. Em cada unidade foram coletadas amostras de plantas e submetidas à digestão nitro-perclórica. Nas determinações analíticas empregou-se a espectrometria de absorção atômica e de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. Nas medidas geofísicas utilizou-se o equipamento SYSCAL-PRO. Os dados foram submetidos à análise da estatística descritiva, correlação de Pearson, teste t de Student e análise de regressão linear simples e múltipla. Identificou-se quatro classes de solos: Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo), Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz), Luvisolo Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) e Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico (PAdx). Os teores pseudo-totais dos metais Cr e Cu nos Vertissolos, Cd no Luvisolo e Ni em ambos os solos foram superiores aos de prevenção e os teores de Cd e Co aos de intervenção. Os teores de Mn nos Vertissolos foram considerados excessivos. A disponibilidade de Cu, Co, Fe, Mn, Ni e Zn foi alta nos Vertissolos e Luvisolo e baixa a média no Argissolo, com exceção do Fe considerado alto. Os metais Cu, Fe, Pb, Zn e Mn exibiram teores médios mais elevados em solos adubados com vinhaça em relação aos que receberam (T+N) e (T+N+P). A concentração foliar de Cu em plantas cultivadas no VCo(T+N) e Mn em todos os solos, com exceção do PAdx, foram classificadas acima do normal. Os ácidos orgânicos extraíram maiores quantidades dos metais. Correlações positivas significativas entre os metais no solo e planta foram obtidas para Cd e Mn (DTPA); Cu, Mn e Zn (Mehlich-3); Cd, Mn e Zn (ácidos orgânicos); Mn e Zn (HCl). Nos modelos de predição dos teores foliares de Cd, Co, Pb e Zn; Mn e Cu os atributos argila, pH e carbono orgânico, respectivamente, apresentaram maior contribuição. As altas correlações entre condutividade elétrica e as propriedades físicas e químicas dos solos indicam a viabilidade desta metodologia para identificar áreas suspeitas de contaminação em condições semelhantes.

**Palavras-chave:** metais, métodos de extração, eletrorresistividade do solo.

SACRAMENTO, Rozilda Vieira Oliveira. Characterization of soils, phytoavailability and pseudo-total contents of metals in soil-plant systems of sugar-cane grown soils of Reconcavo Baiano. 220 pp. ill. 2010. Tese (Doutorado) – Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

## ABSTRACT

The search for alternative sources of renewable energy has encouraged sugarcane production, highlighting Brazil as major world producer. Intensive farming with large agricultural inputs and agroindustrial residues could compromise soil quality. This research was developed on agricultural units of Unial Sugar Mill, municipality of Amélia Rodrigues, Bahia State, with the following objectives: to characterize the soils cultivated with sugarcane; to evaluate the pseudo-total and phytoavailable concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in these soils; also to evaluate the efficiency of extraction methods to predict phytoavailability of these elements and the application of geophysical method in the evaluation of soil properties. Seven sampling units were selected with five management systems: filter cake + nitrogen (T+N), vinasse + nitrogen (V+N), filter cake + nitrogen + phosphorus (T+N+P), filter cake + nitrogen + potassium (T+N+K) and nitrogen + potassium (N+K), the last one in three units. Four trenches were opened for identification and determination of soil pseudo-total concentrations extracted with aqua regia. On these units, soil samples were collected (five replicates) to evaluate the phytoavailability of metals using the following extractants: HCl, DTPA, Mehlich-3 and Organic Acids. In each unit, plant samples were collected and submitted to nitric-perchloric acid digestion. The extracts were analyzed by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma – optical emission. The equipment SYSCAL-PRO was used for geophysical measurements. The data were submitted to descriptive statistics, Pearson correlation, Student t-test and linear and multiple regression analysis. Four soil classes (Brazilian classification) were identified: Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo), Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz), Luvisolo Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) and Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico (PAdx). The pseudo-total concentrations of Cr and Cu in Vertissolo, Cd in Luvisolo and Ni in both soils were higher than prevention values and the concentrations of Cd and Co were higher than intervention values. Mn concentrations in Vertissolos were considered excessive. The availability of Cu, Co, Fe, Mn, Ni and Zn was high in Vertissolo and Luvisolo, and low to medium in Argissolo, except Fe which was considered high. Cu, Fe, Pb, Zn and Mn exhibited higher average concentrations in soils fertilized with vinasse, compared to (T + N) and (T + N + P) treatments. The foliar concentration of Cu in plants grown in the Vco (T+N) and Mn in all soils, except PAdx, were classified above normal. The organic acids extracted higher quantities of metals. Significant positive correlations between metals in soil and plant were obtained for Cd and Mn (DTPA), Cu, Mn and Zn (Mehlich-3), Cd, Mn and Zn (Organic Acids), Mn and Zn (HCl). Multiple regression analysis showed that clayey texture, pH and organic carbon presented higher contribution to predict metal concentration in leaves. The high correlation between electrical conductivity and chemical and physical soil properties indicate the feasibility of this methodology to identify contamination suspected areas in similar conditions.

**Key-words:** metals; extraction methods; soil electroresistivity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Localização das áreas de estudo .....	70
Figura 2	Mapa geológico da área .....	71
Figura 3	Mapa altimétrico da área e das localização dos perfis para caracterização dos solos .....	72
Quadro 1	Condições de operação do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) modelo ICP OES Varian Vista PRO .....	75
Quadro 2	Adubações realizadas pela Usina Unial em diferentes classes de solo .....	76
Figura 4	Posição da folha "+1" (primeiro colarinho visível) coletada para análise do tecido vegetal .....	78
Figura 5	Corte, lavagem, secagem e trituração do tecido foliar utilizado na extração .....	79
Figura 6	Lavagem dos colmos para posterior trituração.....	80
Figura 7	Disposição e espaçamento dos eletrodos no arranjo Schlumberger. Em destaque equipamento utilizado para obtenção das medidas de resistividade e cargabilidade aparentes .....	81
Figura 8	Coleta de amostras de terra em diferentes profundidades e sequência de procedimentos analíticos para determinação da umidade do solo...	82
Figura 9	Perfil de Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo) (a) e Vertissolo Hidromórfico Sálico solódico (VGz) (b) .....	88
Figura 10	Feição típica de solo com características vérticas .....	89
Figura 11	Paisagem de ocorrência dos Vertissolos na área de estudo (a), presença de concreções de carbonato de cálcio a 80 cm de profundidade (b) .....	90
Figura 12	Perfil de Luvisolo Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) (a) e Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx) (b) .....	91
Figura 13	Presença de seixos rolados em área de ocorrência de Luvisolo (a) e blocos de arenitos na massa do solo (b) .....	92
Figura 14	Difratogramas de raios-X da fração argila do Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx) .....	102
Figura 15	Difratogramas de raios-X da fração argila do Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo) .....	104
Figura 16	Difratogramas de raios-X da fração argila do Vertissolo Hidromórfico Sálico solódico (VGz) .....	105

Figura 17	Difratogramas de raios-X da fração argila do Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) .....	106
Figura 18	Concreções de Mn retiradas do horizonte CR no perfil do Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) .....	114
Figura 19	Presença de linha de ferro no perfil do Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx) .....	120
Figura 20	Centros das SEVs realizadas nos perfis 1 e 2 .....	168
Figura 21	Seções de resistividade e cargabilidade elétricas invertidas com RES2DINV para os perfis 1 (a) e 2 (b) .....	169
Figura 22	Centros das SEVs realizadas nos perfis 3 e 4 .....	171
Figura 23	Seções de resistividade e cargabilidade elétricas invertidas com RES2DINV para os perfis 3 (a) e 4 (b) .....	173
Figura 24	Irrigação com vinhaça em lotes cultivados com cana-de-açúcar, Fazenda Jacuípe .....	174
Figura 25	Centros das SEVs realizadas nos perfis 5 e 6 .....	175
Figura 26	Seções de resistividade e cargabilidade elétricas invertidas com RES2DINV para os perfis 5 (a) e 6 (b) .....	176
Figura 27	Acúmulo de torta de filtro em lotes cultivados com cana-de-açúcar, Fazenda Pinguela .....	177
Figura 28	Condutividade elétrica em função de atributos físicos e químicos do VCo .....	183
Figura 29	Condutividade elétrica em função de atributos físicos e químicos do PAdx .....	184

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores orientadores para solos no Estado de São Paulo .....	24
Tabela 2	Classes de interpretação para avaliação dos teores fitodisponíveis dos micronutrientes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), extraídos com DTPA, Mehlich-1 e HCl .....	25
Tabela 3	Concentrações normais e críticas para alguns metais potencialmente tóxicos em plantas .....	57
Tabela 4	Resistividade de algumas rochas, minerais e substâncias químicas comuns .....	64
Tabela 5	Características físicas dos solos estudados .....	94
Tabela 6	Características químicas dos solos estudados .....	98
Tabela 7	Teores de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos no Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo) e Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz) .....	109
Tabela 8	Coefficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais e os atributos físicos e químicos nos Vertissolos .....	111
Tabela 9	Correlação entre os teores dos metais nos Vertissolos .....	113
Tabela 10	Teores de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos no Luvisolo Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) e Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx).....	115
Tabela 11	Coefficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais e os atributos físicos e químicos no Luvisolo Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) .....	117
Tabela 12	Correlação entre os teores dos metais no Luvisolo .....	118
Tabela 13	Coefficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais e os atributos físicos e químicos no Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx) .....	119
Tabela 14	Correlação entre os teores dos metais no Argissolo .....	121
Tabela 15	Médias de carbono orgânico, argila, areia e silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo) .....	125
Tabela 16	Médias de carbono orgânico, argila, areia e silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz)....	128
Tabela 17	Médias de carbono orgânico, argila, areia e silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Luvisolo Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) .....	135

Tabela 18	Médias de carbono orgânico, argila, areia e silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PADx) .....	139
Tabela 19	Equações para estimativa dos teores disponíveis de Cd, Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), extraídos por diferentes métodos, em função dos atributos argila, carbono orgânico ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e valores de pH, nos Vertissolos .....	143
Tabela 20	Equações para estimativa dos teores disponíveis de Cd e Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), extraídos por diferentes métodos, em função dos atributos argila, carbono orgânico ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e valores de pH, no Luvissole .....	144
Tabela 21	Equações para estimativa dos teores disponíveis de Cd, Pb, Co, Cu, Fe, Mn e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), extraídos por diferentes métodos, em função dos atributos argila, carbono orgânico ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e valores de pH, no Argissolo .....	145
Tabela 22	Concentração média de metais no tecido foliar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e no caldo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cana-de-açúcar cultivada no VCo .....	149
Tabela 23	Concentração média de metais no tecido foliar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e no caldo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cana-de-açúcar cultivada no VGz .....	150
Tabela 24	Concentração média de metais no tecido foliar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e no caldo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cana-de-açúcar cultivada no TCo .....	151
Tabela 25	Concentração média de metais no tecido foliar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e no caldo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cana-de-açúcar cultivada no PADx .....	152
Tabela 26	Teores mínimos, máximos e médias ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dos metais extraídos pelas diferentes soluções extratoras em todos os solos estudados .....	158
Tabela 27	Declividades e interceptos da regressão linear ( $Y = b_0 + b_1X$ ) estimados entre os quatro extratores .....	160
Tabela 28	Coeficientes de correlação linear entre a concentração dos metais em folhas “+1” de cana-de-açúcar e os teores disponíveis no solo por diferentes extratores .....	161
Tabela 29	Equações para estimativa da concentração foliar de Cd, Co, Cu, Mn, Pb e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em função dos teores disponíveis, extraídos pelos diferentes extratores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e os atributos argila, carbono orgânico e pH .....	166
Tabela 30	Umidade volumétrica de amostras de solo coletadas em diferentes profundidades nos perfis amostrados .....	170
Tabela 31	Estatística descritiva dos atributos físicos, incluindo condutividade elétrica e cargabilidade em diferentes horizontes no perfil do Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo) .....	178
Tabela 32	Estatística descritiva dos atributos físicos, incluindo condutividade elétrica e cargabilidade em diferentes horizontes no perfil do Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PADx) .....	179

Tabela 33	Estatística descritiva dos atributos químicos e metais potencialmente tóxicos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no perfil do Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo) .....	180
Tabela 34	Estatística descritiva dos atributos químicos e metais potencialmente tóxicos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no perfil do Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx) .....	181
Tabela 35	Coefficientes de correlação entre as propriedades físicas dos solos e a condutividade elétrica .....	182
Tabela 36	Coefficientes de correlação entre as propriedades químicas dos solos e a condutividade elétrica .....	187

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADA	Argila dispersa em água
AF	Areia fina
AG	Areia grossa
ARG	Argila
CE <sub>a</sub>	Condutividade Elétrica Aparente
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFSEMG	Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais
CFSRS\SC	Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Rio Grande do Sul e Santa Catarina
CO	Carbono orgânico
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CTC <sub>E</sub>	Capacidade de Trôca de Cátions Efetiva
CTC <sub>T</sub>	Capacidade de Trôca de Cátions Total
D <sub>p</sub>	Densidade da partícula
D <sub>s</sub>	Densidade do solo
DTPA	Ácido dietilenotriamino penta-acético
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
GF	Grau de floculação
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
IP	Polarização Induzida
LQ	Limite de quantificação
m%	Saturação por alumínio
PAdx	Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico
PCZ	Ponto de Carga Zero
pe	Potencial de oxirredução
SB	Soma de bases trocáveis
SEV	Sondagem Elétrica Vertical
Ta	Argila de atividade alta
Tb	Argila de atividade baixa
TCo	Luvissolo Crômico Órtico planossólico vértico
TFSA	Terra fina seca ao ar

USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
V%	Saturação por bases
VCo	Vertissolo Háptico Órtico gleissólico
VGz	Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico
VI	Valor de Intervenção
VP	Valor de Prevenção
VPT	Volume de poros totais
VRQ	Valor de Referência de Qualidade

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
2	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	21
2.1	<b>COMPORTAMENTO DOS METAIS NO SOLO</b> .....	21
2.1.1	<b>Valores de referência de metais no solo</b> .....	23
2.1.2	<b>Cádmio</b> .....	25
2.1.3	<b>Chumbo</b> .....	28
2.1.4	<b>Cobalto</b> .....	31
2.1.5	<b>Cobre</b> .....	33
2.1.6	<b>Cromo</b> .....	36
2.1.7	<b>Ferro</b> .....	38
2.1.8	<b>Manganês</b> .....	40
2.1.9	<b>Níquel</b> .....	43
2.1.10	<b>Zinco</b> .....	45
2.2	<b>MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DOS TEORES PSEUDO-TOTAIS E FITODISPONÍVEIS DE METAIS NO SOLO.....</b>	48
2.3	<b>METAIS EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR</b> .....	56
2.4	<b>MÉTODOS GEOFÍSICOS</b> .....	62
2.4.1	<b>Bases físicas</b> .....	62
2.4.2	<b>Aplicações de métodos geofísicos em estudos de solos e rochas</b> .....	65
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	70
3.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b> .....	70
3.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS</b> .....	71
3.2.1	<b>Abertura de trincheiras e coleta de amostras</b> .....	71
3.2.2	<b>Caracterização física dos solos</b> .....	72
3.2.3	<b>Caracterização química dos solos</b> .....	73
3.2.4	<b>Caracterização mineralógica</b> .....	74
3.3	<b>DETERMINAÇÕES DOS TEORES PSEUDO-TOTAIS DOS METAIS</b>	74
3.4	<b>DETERMINAÇÕES DOS TEORES FITODISPONÍVEIS DOS METAIS</b> .....	76
3.4.1	<b>Identificação das unidades de amostragem e obtenção das amostras..</b>	76
3.4.2	<b>Obtenção dos extratos e determinação analítica</b> .....	76
3.4.3	<b>Cálculo do Limite de Quantificação</b> .....	77
3.5	<b>DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS NO MATERIAL VEGETAL</b> .....	78

3.5.1	<b>Obtenção e preparo das amostras</b> .....	78
3.5.2	<b>Extração e determinações analíticas do material vegetal</b> .....	79
3.6	<b>AQUISIÇÃO DE DADOS GEOFÍSICOS</b> .....	81
3.7	<b>ANÁLISE ESTATÍSTICA</b> .....	84
3.7.1	<b>Estatística descritiva e teste de normalidade</b> .....	84
3.7.2	<b>Correlação Simples</b> .....	84
3.7.3	<b>Teste t de Student</b> .....	85
3.7.4	<b>Regressão linear múltipla</b> .....	85
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	87
4.1	<b>CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS SOLOS ESTUDADOS</b> .....	87
4.1.1	<b>Caracterização morfológica</b> .....	87
4.1.2	<b>Caracterização física</b> .....	92
4.1.3	<b>Caracterização química</b> .....	97
4.1.4	<b>Caracterização mineralógica</b> .....	101
4.2	<b>TEORES PSEUDO-TOTAIS DOS METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS</b> .....	108
4.2.1	<b>Resultados obtidos para os Vertissolos</b> .....	108
4.2.2	<b>Resultados obtidos para o Luvissole</b> .....	114
4.2.3	<b>Resultados obtidos para o Argissolo</b> .....	118
4.3	<b>TEORES FITODISPONÍVEIS DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS</b> .....	123
4.3.1	<b>Resultados obtidos para os Vertissolos</b> .....	123
4.3.2	<b>Resultados obtidos para o Luvissole</b> .....	133
4.3.3	<b>Resultados obtidos para o Argissolo</b> .....	137
4.3.4	<b>Modelos para predição da fitodisponibilidade</b> .....	142
4.4	<b>CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR</b> .....	148
4.5	<b>AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS EXTRATORES</b> .....	156
4.5.1	<b>Comparação entre os métodos de extração</b> .....	156
4.5.2	<b>Correlação entre os teores de metais no solo e na planta</b> .....	161
4.5.3	<b>Modelos para predição dos teores foliares</b> .....	165
4.6	<b>SEÇÕES GEOELÉTRICAS EM VERTISSOLOS E ARGISSOLOS</b> .....	168
4.6.1	<b>Condutividade elétrica e atributos físicos e químicos dos solos</b> .....	178
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES</b> .....	189
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	193
	<b>APÊNDICES</b> .....	213

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, devido a forte demanda do mercado externo por açúcar e etanol, o Brasil tem alcançado produção recorde de cana-de-açúcar em torno de 612,2 milhões de toneladas na safra 2009/10, com 7,1% a mais do que na safra passada. Do total colhido, 276 milhões de toneladas são utilizadas para a fabricação de açúcar, fazendo do Brasil o maior produtor e exportador mundial do produto, estando a Índia em segundo lugar, mas com uma produção que equivale à metade da brasileira. Outras 336 milhões de toneladas de cana destinam-se à produção de 25,8 bilhões de litros de álcool, colocando o Brasil como o principal produtor de etanol, seguido dos Estados Unidos (CONAB, 2009).

Em escala nacional, a região Centro-Sul destaca-se como principal produtora de cana respondendo por 89,6% desta produção. Enquanto as regiões Norte e Nordeste respondem apenas por 10,4% da produção total. Na Bahia, a produção de cana-de-açúcar na safra 2009/10 foi de 2,9 milhões de toneladas, com área plantada de 37,8 mil ha e rendimento médio de 78 800 kg ha<sup>-1</sup>, com destaque para os municípios de Amélia Rodrigues, Santo Amaro e Cachoeira (CONAB, 2008).

Segundo Demattê (1992) a cana-de-açúcar é diferenciada das demais lavouras comerciais em uso no Brasil, principalmente, nos aspectos relacionados às interações solo-planta-ambiente, provocando uma série de modificações no ambiente onde ela está instalada. A implantação da cultura requer preparo intenso do solo, com uso de 4 a 5 gradeações intercaladas com aração ou subsolagem, aplicação de calcário e elevadas doses de adubo de fórmula concentrada em nitrogênio, fósforo e potássio, além da aplicação de inseticidas e herbicidas durante o ciclo completo da cultura, em média de 5 a 6 anos. Convém ainda destacar que a quantidade de resíduo que permanece no solo, após a colheita, é superior a 35% do total produzido.

A grande demanda do mercado externo e interno tem estimulado a produção de cana-de-açúcar e conseqüentemente o uso intensivo de insumos agrícolas ou subprodutos aplicados com finalidade corretiva ou nutricional. Assim, a utilização agrícola dos resíduos da agroindústria sucroalcooleira no Brasil para aumento da produtividade tem se constituído numa prática bastante generalizada, a exemplo da vinhaça e da torta de filtro, produzindo alterações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

A utilização intensiva da vinhaça nos solos cultivados com cana-de-açúcar deve-se a produção de mais de 150 bilhões de litros desse resíduo por safra, aproximadamente 1 000 litros de efluentes líquidos por tonelada de cana-de-açúcar moída, numa proporção de 13 litros de vinhaça para cada litro de álcool produzido (RODELLA; FERRARI, 1977). Em relação a torta de filtro, a produção é de 18 a 30 kg por tonelada de cana-de-açúcar moída. Além dos resíduos acima citados tem-se ainda o bagaço, que devido a sua pobreza em nutrientes tem sido utilizado para a produção de energia nas usinas. As cinzas, apesar do efeito corretivo e fertilizante, tem uso agrícola ainda restrito no Brasil (DEMATTÊ, 1992).

A torta de filtro quando incorporada ao solo em grandes quantidades, além de apresentar propriedades corretivas da acidez do solo possui quantidades expressivas de Fe, Mn, Zn e Cu (CERRI et al., 1988). Da mesma forma, a vinhaça, além da matéria orgânica, possui também teores altos de Zn, Mn e Cu (BOLSANELLO; VIEIRA, 1980). Convém ainda destacar que, em solos de baixa fertilidade como os Latossolos Amarelos Distróficos, predominantes na região do Recôncavo Baiano, sob cultivo de cana desde o Brasil Império, é comum a associação da adubação fosfatada com a torta de filtro, precedida da aplicação de calcário. Segundo dados apresentados por Demattê (1992) aproximadamente 450-500 kg de fórmula concentrada em fósforo e potássio é aplicado no sulco quando do plantio da cana-de-açúcar, juntamente com inseticidas, geralmente clorados, de elevado poder residual. No cultivo de soqueira a adubação é feita com 400-500 kg de uma fórmula concentrada em nitrogênio e potássio, devendo-se ainda ressaltar a aplicação de herbicidas de poder residual e solubilidade extremamente variável.

Sabe-se que o uso indiscriminado dos produtos acima, pode representar uma possível fonte de contaminação do solo e sistemas aquáticos. Estudos relativos a metais pesados nos ecossistemas têm indicado concentrações elevadas de Pb, Cd, Ni, Hg, As e outros, em áreas próximas de complexos industriais urbanos e nas áreas de agricultura altamente tecnificada. Em condições normais, esses elementos estão presentes no solo, passando a condição de tóxicos para as plantas e animais, quando sua concentração atinge valores superiores aos estabelecidos na legislação. Isso evidencia a necessidade de monitoramento das áreas agrícolas tecnificadas com o objetivo de evitar o crescimento a níveis tóxicos desses metais no solo, bem como a adoção de técnicas de maior rapidez e eficiência na avaliação dos impactos causados na biosfera.

Desta forma, se o uso agrícola dos solos, com aplicação de calcário, fertilizantes fosfatados, resíduos agroindustriais e pesticidas constitui uma possível fonte de contaminação

do solo pelo acúmulo de metais, e se a presença destes no solo aumenta a disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, então, o conhecimento dos teores pseudo-totais e fitodisponíveis são essenciais no diagnóstico da contaminação e na definição de estratégias de remediação.

Assim, o presente trabalho tem como objetivos:

- a) Caracterizar os solos cultivados com cana-de-açúcar no Estado da Bahia desde o Brasil Império;
- b) Avaliar os teores pseudo-totais e fitodisponíveis de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nesses solos;
- c) Avaliar a eficiência das soluções extratoras DTPA, Mehlich-3, HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácidos orgânicos na predição da fitodisponibilidade dos metais;
- d) Correlacionar medidas de cargabilidade, resistividade e condutividade elétrica com as propriedades físicas e químicas dos solos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 COMPORTAMENTO DOS METAIS NO SOLO

O termo “metal pesado” tem sido usado frequentemente para tratar de elementos que tem peso específico maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ou que possuem um número atômico maior que 20 (MALAVOLTA, 1994). Entretanto, em razão da ausência de definição da expressão “metal pesado” pelos órgãos oficiais de química, alguns autores sugerem o uso do termo elementos-traço. Por serem ambos os termos bastantes questionáveis, serão referidos apenas como metais.

A distribuição dos metais em perfis de solo é variável, devido às diferenças na capacidade de retenção dos colóides, nas diversas camadas (BERROW; MITCHELL, 1980). Pesquisando a distribuição de Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Mn e Zn ao longo de perfis de solo e na camada superficial, Andersson (1977) demonstrou que os processos formadores de solos trazem como consequência uma separação desses elementos entre os vários componentes da fração sólida, o que provoca diferenças no padrão de distribuição. Ressaltou que os raios iônicos têm um papel importante nesta separação e encontrou correlação positiva entre a quantidade de metal extraída e o teor de argila das amostras em função da diminuição dos raios iônicos dos elementos. A relação foi linear para os elementos com número de coordenação seis (Ca, Cu, Cr, Mn e Zn). Durante os processos de intemperismo e de formação do solo, eles são aprisionados em posições octaedrais nos minerais secundários, sendo mais fortemente retidos quanto menor seu tamanho. Os elementos com número de coordenação maior que seis, são muito grandes para ocupar estas posições apresentando melhor correlação com a quantidade de matéria orgânica. Nesta condição, Pb e Cd mostraram um padrão de distribuição semelhante ao dos teores de matéria orgânica, evidenciando sua ligação com o material humificado.

Os metais no solo são retidos por ligações físico-químicas e sua labilidade é dependente do ligante, com destaque para a matéria orgânica e óxidos, e da condição geoquímica, especialmente do pH, que definem a energia de ligação. A adsorção específica, ou adsorção química de metais no solo resulta da formação de moléculas estáveis, com elevada energia de ligação, e tem como consequência a formação dos chamados complexos de esfera interna (SPARKS, 1995). Nesse tipo de ligação, estão envolvidas forças específicas e a adsorção

depende da natureza dos cátions, das propriedades da superfície do colóide e do pH, sendo muitas vezes irreversível e pouco afetada pela concentração iônica da solução.

Quando a interação entre os metais e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, resultando na formação de complexos de esfera externa, a adsorção é caracterizada como não específica (SPARKS, 1995). Esse processo apresenta as seguintes características: é reversível, controlado pela difusão iônica, estequiométrico e apresenta alguma seletividade ou preferência dos íons pela superfície adsorvente dependendo da sua valência e grau de hidratação. Apesar da contribuição desse processo na retenção de metais no solo ser relativamente inferior à adsorção específica, esse tipo de interação é importante no suprimento de nutrientes no solo e, conseqüentemente, às plantas.

Frequentemente, a contaminação do solo por metais está relacionada com as atividades industriais e mineradoras. Entretanto, vários trabalhos têm destacado a presença de Cd, Cu e Pb, em alguns materiais usados na melhoria das condições químicas e físicas do solo. Assim, a aplicação de calcário, lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados, resíduos industriais, pesticidas e aterros sanitários são exemplos de práticas que podem, eventualmente, elevar a concentração desses elementos nos solos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

As faixas de concentrações típicas de Cd, Pb, Ni, Cu e Zn, em fertilizantes fosfatados são de 0,1-170; 7-225; 7-30; 1-300 e 50-1450 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente, em calcários seguindo a mesma sequência, os valores apresentados são de 0,04-0,1; 20-1250; 10-20; 5-125 e 10-450 mg kg<sup>-1</sup>, conforme Alloway (1990).

Com o objetivo de estudar os efeitos do uso de resíduos agroindustriais em solos cultivados com cana-de-açúcar, Ramalho e Amaral Sobrinho (2001) avaliaram os teores de metais em solos Gley pouco húmico e Cambissolos, sob cultivo de cana desde 1970, utilizando a vinhaça e a torta de filtro por mais 10 e 20 anos, respectivamente, no município de Campos dos Goitacazes, RJ. Os resultados obtidos mostraram que a vinhaça só trouxe aumento significativo para os teores totais de Zn, a torta de filtro apresentou aumentos significativos para os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb. Entretanto, a maior porcentagem desses elementos encontrava-se na fração residual, de baixa biodisponibilidade.

Segundo Chang e colaboradores (1987) o acúmulo de metais pesados em solos agrícolas, podem expressar seus potenciais poluentes diretamente nos organismos do solo, pela disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, além da possibilidade de transferência

para a cadeia alimentar através das próprias plantas ou pela contaminação das águas de superfície e subsuperfície.

De acordo com Souza e colaboradores (1996), baseado em dados de diversos autores, os teores de Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr e Co, em solos de diferentes partes do mundo variam de 1,5 a 264; 0,3 a 495; 0,5 a 135; 0,005 a 2,4; 0,7 a 269; 18,7 a 285 e 1 a 70 mg kg<sup>-1</sup> de solo, respectivamente. Entre esses, Cd, Pb, Ni e Cr têm sido normalmente associados a problemas de poluição e risco ecológico.

Levantamentos realizados no Brasil indicam que o material de origem do solo foi o fator de maior influência nos teores totais de Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn (FURLANI et al., 1977; SOUZA et al., 1996; VALADARES, 1975). Apesar dos levantamentos realizados, ainda não foram definidos os valores de referências desses metais no solo para avaliação de uma possível contaminação.

### 2.1.1 Valores de referência de metais no solo

Segundo Accioly e Siqueira (2000) solo contaminado é aquele que apresenta concentrações de determinada espécie química acima do esperado em condições naturais. Enquanto solo poluído é aquele que contém concentrações de determinado contaminante que chegam a afetar os componentes bióticos, comprometendo a funcionalidade e a sustentabilidade do ecossistema. Não existe, até o presente, definição clara para concentrações que determinem ser um solo considerado contaminado ou não.

A definição das concentrações limites de metais no solo varia muito entre os países. Nos Estados Unidos, as concentrações críticas para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, definidas pela Agência de Proteção Ambiental (USEPA) é de 39; 3 000; 1 500; 17; 420; 300 e 2 800 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Na Holanda estas concentrações são consideravelmente mais baixas na ordem de 10; 500; 200; 4; 200; 300 e 1 000 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Convém ressaltar que as determinações das concentrações limites ainda exigem definições dos procedimentos de extração (KING, 1996) e de outros aspectos relativos ao tipo de solo e do uso da área contaminada (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

O Brasil, com exceção do Estado de São Paulo, ainda não dispõe de regulamentação específica quanto a esses níveis, havendo tendências de adoção dos níveis definidos pela

USEPA. Nesse aspecto é importante salientar que a USEPA considera como tóxico o teor de metal que causa redução de 50% no crescimento de plantas (KING, 1996); enquanto na Suíça, considera-se queda de apenas 25% no crescimento e as concentrações máximas permitidas para Cd, Cu, Pb e Zn é de 15; 500; 500 e 1 000 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente (SAEFL, 1998).

A adoção de limites estabelecidos para os países de clima temperado segundo Accioly e Siqueira (2000), pode representar um grande risco, considerando as condições edáficas predominantes nos solos do Brasil, como elevada acidez, baixo teor de matéria orgânica, elevada atividade biológica e argila de baixa atividade.

Em razão disto, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb) definiu valores orientadores de metais para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (Tabela 1), classificando-os da seguinte forma:

Tabela 1 - Valores orientadores para solos no Estado de São Paulo.

Metais	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial
			..... mg kg <sup>-1</sup> .....		
Cádmio	< 0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Níquel	13	30	70	100	130
Zinco	60	300	450	1000	2000

Fonte: Cetesb (2005)

- Valor de Referência de Qualidade (VRQ) – concentração natural de determinada substância no solo, que o define como um solo limpo, devendo ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e controle de áreas contaminadas.

- Valor de Prevenção (VP) – concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo, indicando a capacidade deste em sustentar as suas funções primárias, devendo ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo.

- Valor de Intervenção (VI) – concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima (APMax), Residencial e Industrial.

Ainda segundo a Cetesb (2005), a área será classificada como contaminada sob investigação quando houver constatação de presença de contaminantes no solo em

concentrações acima dos valores de intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Quando o objetivo é avaliar a disponibilidade dos metais para as plantas estes teores pseudo-totais são de pouca valia, por não corresponderem aos teores efetivamente disponíveis para serem absorvidos pelas plantas. As classes de interpretação dos teores fitodisponíveis (Tabela 2), foram definidas para os micronutrientes e podem variar em função dos diferentes métodos de extração utilizados no Brasil.

Tabela 2 - Classes de interpretação para avaliação dos teores fitodisponíveis dos micronutrientes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), extraídos com DTPA, Mehlich-1 e HCl.

	DTPA <sup>(1)</sup>	Mehlich-1 <sup>(2)</sup>	HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> <sup>(3)</sup>
<b>Cobre</b>			
Baixo	$\leq 0,2$	$< 0,8$	$< 0,15$
Médio	0,3 - 0,8	0,8 - 1,2	0,15 - 0,40
Alto	$> 0,8$	$> 1,2$	$> 0,40$
<b>Zinco</b>			
Baixo	$\leq 0,5$	$< 1,0$	$< 0,20$
Médio	0,6 - 1,2	1,0 - 1,5	0,20 - 0,50
Alto	$> 1,2$	$> 1,5$	$> 0,50$
<b>Manganês</b>			
Baixo	$\leq 1,2$	$< 6,0$	-
Médio	1,3 - 5,0	6,0 - 8,0	-
Alto	$> 5,0$	$> 8,0$	-
<b>Ferro</b>			
Baixo	$\leq 4,0$	$< 19$	-
Médio	5,0 - 12	19 - 30	-
Alto	$> 12$	$> 30$	-

<sup>(1)</sup> Raij e colaboradores (1996), <sup>(2)</sup> Adaptado de Álvarez V. e colaboradores (1999), <sup>(3)</sup> CFRS/SC (1994).

### 2.1.2 Cádmiio

O cádmio é um elemento potencialmente tóxico aos homens, animais e plantas. Segundo Hooda e Alloway (1994) pode ser adicionado ao solo por meio da aplicação de lodo de esgoto, adubação fosfatada e resíduos provenientes de indústrias e mineração.

No solo o cádmio pode ser biodisponibilizado, facilmente absorvido e translocado nas plantas, tendo potencial de entrar na cadeia alimentar humana, causando sérios problemas de

saúde, como anemia, hipertensão, enfisema pulmonar, disfunções gástricas e intestinais ou, lixiviado, poluindo as águas subterrâneas e comprometendo, assim, o suprimento de água potável (PIERANGELI et al., 2005).

Segundo a Cetesb (2005) os valores totais no solo de Cd  $< 0,5$ ;  $1,3$  e  $3 \text{ mg kg}^{-1}$  são considerados como referência de qualidade (VRQ), prevenção (VP) e intervenção (VI), respectivamente. Teores mais elevados são sugeridos pela USEPA, Holanda e Suíça de  $19,5$ ;  $5,0$  e  $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$  como concentração máxima permitida no solo, respectivamente.

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) a concentração média de Cd nos solos do mundo varia de  $0,06$  a  $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em Latossolos e Argissolos do Brasil, Fadigas e colaboradores (2002) encontraram valores de Cd variando de  $0,2$  a  $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo os menores valores observados para os solos de classe textural areia franca e franco-arenosa, originados de sedimentos Terciários e Quaternários. Os maiores valores, acima do VP ( $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) proposto pela Cetesb (2005), reuniram solos com textura argilosa e muito argilosa e com os mais elevados teores de Fe.

Trabalhando em solos Gley pouco húmico e Cambissolos cultivados com cana-de-açúcar e tratados com vinhaça, Ramalho e Amaral Sobrinho (2001) encontraram no Gley teores totais de Cd, em profundidade, na área controle, variando de  $1,5$  a  $1,83 \text{ mg kg}^{-1}$ ; na área adubada com vinhaça os teores variaram de  $1,83$  a  $1,91 \text{ mg kg}^{-1}$ . No Cambissolo, a área controle variou de  $1,75$  a  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$  e a área tratada com vinhaça  $1,66$  a  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em áreas de Cambissolo, tratadas com torta de filtro, durante 20 anos, os teores totais de Cd variaram de  $0,75$  a  $1,25 \text{ mg kg}^{-1}$  na área controle, e de  $1,50$  a  $1,66 \text{ mg kg}^{-1}$  na área tratada com torta. A vinhaça não alterou significativamente os teores de metais pesados nos dois solos, trazendo baixos riscos de contaminação das áreas. O uso da torta de filtro no Cambissolo durante 20 anos acarretou aumento significativo nos teores totais de Cd, estando esse metal, segundo os autores, em forma química pouco móvel e de baixa disponibilidade para as plantas.

Os atributos dos solos que mais influenciam a capacidade de adsorção de cádmio são os teores de matéria orgânica, os óxidos de Fe e Al, a CTC, o pH, a força iônica da solução, a superfície específica e a mineralogia (KING, 1996). Entre estes fatores, o pH tem sido relacionado como um dos mais importantes (FILIIUS et al., 1998; SALAM; HELMKE, 1998) exercendo influência na especiação do metal e em atributos relacionados com a sua adsorção, como o balanço das cargas na superfície dos colóides. Segundo McBrid (1989) a diminuição

do pH aumenta a dessorção de Cd devido a capacidade do íon  $H^+$  em deslocar o metal que se encontra adsorvido em forma não-trocável.

Pierangeli e colaboradores (2005) estudando o efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos de onze diferentes estados do Brasil, observaram que a quantidade de Cd adsorvido variou entre os solos, tendo o aumento do pH elevado o Cd adsorvido de forma linear, principalmente nos valores de pH mais elevados. A percentagem média de Cd adsorvido foi de 27, 35 e 55%, para o pH 4,5; 5,5 e 6,5, respectivamente. Resultados semelhantes foram confirmados em diversas literaturas (DIAS et al., 2001; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; KRISHNAMURTI; NAIDU, 2003). Esse comportamento é explicado pela desprotonação do grupamento hidroxila das superfícies de troca e à consequente geração de cargas negativas, as quais ocorrem em valores de pH mais elevado.

Correlação entre a atividade do Cd em solução e o pH foi observada por Ma e Lindsay (1995) com  $r = 0,9$  e  $r = 0,8$  para solos contaminados e não contaminados, respectivamente. Dias e colaboradores (2003) em Latossolos Vermelho Acriférrico, Latossolo Amarelo Ácrico e Nitossolo Vermelho Eutroférrico da região norte do Estado de São Paulo, encontraram  $\Delta G_0$  decrescendo com o aumento da concentração de Cd adicionado, indicando que, quanto mais concentrada a solução menos fortemente o elemento foi adsorvido. Explicam os autores que a energia de retenção de Cd diminui à medida que os sítios de adsorção são saturados.

Com relação à influência da matéria orgânica na retenção de Cd, Dias e colaboradores (2001) encontraram as maiores adsorções na camada superficial devido provavelmente ao maior teor de carbono orgânico em todos os solos estudados. Ressaltam os autores que a matéria orgânica foi, sem dúvida, o principal sítio de adsorção de Cd, principalmente em seus grupos carboxílicos e fenólicos, encontrando adsorção máxima de Cd de 52% e 33% a mais no horizonte A em relação ao horizonte B, com decréscimo do teor de carbono em profundidade de 2,7 e 3,7 vezes, para o Latossolo Amarelo Ácrico e o Nitossolo Vermelho Eutroférrico, respectivamente.

Resultados similares foram obtidos por Araújo e colaboradores (2002) aplicando análise de trilha em estudos sobre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil, ao evidenciarem que os atributos argila, carbono orgânico e CTC foram os principais responsáveis pela adsorção de Cd, sendo o carbono orgânico a variável que mais influenciou a adsorção apresentando os maiores valores de efeito direto.

Os óxidos de Fe exercem maior influência na energia de retenção de Cd seguidos pelos óxidos de Al e de Mn (DONG et al.; 2000). Em baixas concentrações o Cd é adsorvido especificamente, enquanto que em altas concentrações, é esperada adsorção não específica, uma vez que, com a saturação dos sítios de alta afinidade, a concentração residual do metal é elevada em relação aos outros cátions, e o metal é capaz de competir pelos sítios de baixa afinidade (TILLER et al., 1984).

Em solos paulistas a concentração de Cd na solução apresenta valores extraídos pelas soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e DTPA 0,05 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,3 na faixa de 0,03 a 0,17 e 0,02 a 0,16 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (MATTIAZO-PREZOTTO, 1994). Avaliando a extratibilidade do cádmio em quinze amostras de solo, predominantemente Latossolos e Argissolo, Borges (2002) encontrou valores disponíveis variando de 0,02 a 0,27 mg kg<sup>-1</sup>, 0,08 a 0,46 mg kg<sup>-1</sup>, extraídos com Mehlich-3 e DTPA, respectivamente.

### 2.1.3 Chumbo

O chumbo é conhecido como uma das substâncias que representa maior risco a população, por ser altamente tóxico para seres humanos e animais, sendo classificado como o segundo mais perigoso elemento na lista de prioridade da Agência de Proteção Ambiental Americana (ATSDR, 2008). A poluição do solo com chumbo decorre, principalmente, da mineração, indústria metalúrgica, disposição de resíduos tóxicos e práticas agrícolas, como a aplicação de lodos e fertilizantes inorgânicos (CHEN et al., 2004; MENDES et al., 2006).

Relatos na literatura têm indicado a ocorrência de várias áreas contaminadas no Brasil por esse metal. No município de Santo Amaro da Purificação, Bahia, foi constatada a contaminação humana e de solo nas antigas instalações de uma empresa de refinamento e beneficiamento de Pb (SÁNCHEZ; ANJOS, 2001). Da mesma forma Paoliello e colaboradores (2002) relatam que essa mesma empresa foi responsável pela contaminação de Pb em crianças no Vale do Ribeira, Estado de São Paulo.

As informações sobre o teor total de Pb no solo são importantes na identificação e descrição de áreas contaminadas, embora apenas uma parte do Pb-total esteja disponível para as plantas. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) aproximadamente, 55% do Pb total do solo está na forma residual, 10% ligado a matéria orgânica, 28% associado a óxidos de Fe e Mn, 5% na forma trocável e 2% na forma solúvel.

Os valores totais de chumbo no solo, correspondentes a 17; 72 e 180 mg kg<sup>-1</sup> são classificados como referência de qualidade (VRQ), prevenção (VP) e intervenção (VI), respectivamente (CETESB, 2005). As concentrações máximas permitidas para esse elemento no solo, em diversos países são superiores ao VRQ, correspondendo a 150 mg kg<sup>-1</sup> para a USEPA e Holanda (KING, 1996) e 250 mg kg<sup>-1</sup> para a Suíça (SAEFL, 1998).

Estudando a contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos, em Latossolos, Argissolos e Cambissolos, Ramalho e colaboradores (2000) encontraram teores de Pb variando de 22,35 a 28,33 mg kg<sup>-1</sup> em uma topossequência em áreas com capoeira, olericultura e pastagens. Em uma segunda topossequência com mesmo uso variaram de 18,34 a 29,74 mg kg<sup>-1</sup>. Valores mais altos foram observados por Ramalho e Amaral Sobrinho (2001) em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais, encontrando teores totais de Pb variando de 43 a 47,7 mg kg<sup>-1</sup> na área controle (Ac) e de 47,7 a 51,6 mg kg<sup>-1</sup> em área irrigada com vinhaça (Av), em solo Gley pouco húmico e de 46,2 a 53,2 mg kg<sup>-1</sup> na Ac e 49,4 a 51,3% na Av em Cambissolo. Neste último solo, submetido a tratamento com torta de filtro os teores de Pb variaram de 35 a 46 mg kg<sup>-1</sup> na Ac e de 49,5 a 63,0 mg kg<sup>-1</sup> na área com torta de filtro. Estando esses valores acima do VRQ (17 mg kg<sup>-1</sup>) conforme Cetesb (2005).

A mobilidade do chumbo depende, fundamentalmente, das reações de adsorção e dessorção que ocorre entre ele e os componentes sólidos do sistema. Estas reações são influenciadas por vários fatores, principalmente pH, textura, tipo de material de argila, matéria orgânica e força iônica da solução.

Em solos com valores de pH baixo ou próximo da neutralidade, o Pb pode formar sulfato, à medida que o pH se eleva e em solos alcalinos esse metal tenderia a associar-se aos carbonatos, hidróxidos ou fosfatos de baixa solubilidade (McBRIDE, 1994), aumentando também, segundo Shuman (1998) sua adsorção na superfície dos colóides de cargas variáveis.

Borges e Coutinho (2004) avaliando o fracionamento de metais pesados do solo após aplicação de biossólido, em Latossolo Vermelho Eutroférico argiloso (LVef) e Neossolo Quartzarênico Órtico típico (RQo), quanto ao efeito da calagem, verificaram no LVef diminuição significativa dos teores de Pb na fração trocável e acréscimos nas frações orgânica e de óxidos (não-cristalinos e cristalinos), indicando que o Pb foi mais retido por esses metais em valores mais elevados de pH. Comportamento semelhante foi observado no RQo no qual a calagem proporcionou diminuição significativa na fração residual e aumentos na fração orgânica e de óxidos de Fe e Al cristalinos.

Segundo McBride (1994) é de se esperar que a adsorção de íons seja menor em valores maiores de força iônica, devido à competição entre os íons pelos sítios de troca e também pela diminuição de suas atividades. Entretanto, íons que são adsorvidos especificamente são menos influenciados pela variação da força iônica.

Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de Pb foram avaliados por Pierangeli e colaboradores (2001) em dezessete amostras de Latossolos brasileiros, evidenciando que apenas seis solos, com altos teores de Fe, apresentaram diferenças significativas entre as quantidades adsorvidas nas duas forças iônicas (15 e 150 mmol L<sup>-1</sup>), com maiores quantidades no menor valor de força iônica. Indicando que, na maioria dos Latossolos estudados, o Pb é adsorvido predominantemente como complexo de esfera interna. Observaram ainda, correlação significativa positiva obtida com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrando a afinidade dos óxidos de Fe por Pb, principalmente a hematita.

Araújo e colaboradores (2002), estudando a relação entre a adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de 12 classes de solos do Brasil, aplicando a análise de trilha, observaram para o Pb efeito direto apenas da fração argila sobre os parâmetros de adsorção K<sub>F</sub> (constante obtida pela equação linearizada) e K<sub>L</sub>B (capacidade-tampão máxima), demonstrando ser a argila o principal responsável pela adsorção de Pb. A ausência do efeito direto da CTC efetiva sobre K<sub>F</sub> e K<sub>L</sub>B de Pb evidencia, conforme observado para Cu, pequena contribuição da adsorção não específica também para Pb. Os efeitos indiretos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>d</sub> (ferro extraído com ditionito) via argila mostram que a mineralogia da argila deve ter grande influência na adsorção de Pb. Por outro lado, a ausência do efeito direto do carbono orgânico sobre K<sub>L</sub>B e K<sub>F</sub> demonstram que esse metal nos solos estudados (predominantemente Latossolos e Argissolos) apresentou maior afinidade pelo grupo funcional OH<sup>-</sup> presente na superfície da caulinita, óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos de Fe e Al e menor afinidade pelos grupos funcionais de substâncias húmicas.

Corroborando com os resultados acima, Pierangeli e colaboradores (2007) sugerem um importante papel dos óxidos de Mn em controlar a adsorção de Pb, quando comparado aos óxidos de Fe e material orgânico, ao passo que, para a adsorção de Cd, os óxidos de Fe foram mais importantes que os óxidos de Al e Mn e material orgânico.

Diversos trabalhos na literatura têm ressaltado a influência da matéria orgânica na disponibilidade do Pb, indicando diminuição na absorção desse elemento pelas plantas com o aumento do teor de matéria orgânica e pH. Segundo Borges e Coutinho (2004) o Pb tende a associar-se predominantemente com os constituintes orgânicos, quando se adicionam resíduos

orgânicos ao solo. Isto explica a razão desse elemento acumular-se principalmente nos horizontes húmicos e argilosos dos solos.

O chumbo pode apresentar-se em dois estados de oxidação ( $Pb^{2+}$  e  $Pb^{4+}$ ) sendo o íon  $Pb^{2+}$  pouco móvel e predominante na solução do solo nas faixas normais de pH. Para valores de pH superiores a 7,0, a forma  $PbOH^+$  vai assumindo importância e, para valores de pH superiores a 8,0 há predomínio das formas hidroxiladas sobre a forma  $Pb^{2+}$ , podendo ocasionar a precipitação do  $Pb(OH)_2$  (PIERANGELI, 1999).

Abreu e colaboradores (1995), avaliando a disponibilidade de metais pesados em 31 amostras superficiais de solo, predominantemente Latossolos e Argissolos, no Estado de São Paulo, encontraram valores médios de 8,0; 1,6 e 1,7  $mg\ dm^{-3}$  de Pb extraídos com Mehlich-3, Mehlich-1 e DTPA, respectivamente. Valores disponíveis mais baixos foram obtidos por Borges e Coutinho (2004) em Latossolo Vermelho de 0,51; 0,37; 0,31 e 0,77  $mg\ kg^{-1}$  extraídos com DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3, respectivamente; para o Neossolo Quartzarênico obtiveram valores de 0,37; 0,77; 0,53 e 0,63  $mg\ kg^{-1}$ , para a mesma ordem de extratores.

#### 2.1.4 Cobalto

O cobalto é importante na síntese da vitamina  $B_{12}$  que afeta a síntese da proteína leghemoglobina nos nódulos de leguminosas infectadas por bactérias do gênero *Rhizobium*, de grande importância para o processo de fixação simbiótica do nitrogênio atmosférico (MENGEL; KIRKBY, 1982).

No solo o teor total de Co é muito variável, segundo Mengel e Kirkby (1982) varia de 1 a 40  $mg\ kg^{-1}$ , embora valores superiores a 40  $mg\ kg^{-1}$  já tenham sido relatados. Para a Cetesb (2005) valores de 13; 25 e 35  $mg\ kg^{-1}$  são considerados como VRQ, VP e VI, respectivamente.

Fadigas e colaboradores (2002), trabalhando com 162 amostras de solos da soloteca da Embrapa Solos (RJ) das principais classes de solos existentes no Brasil, encontraram teores totais de Co variando de 1,7 a 9,6  $mg\ kg^{-1}$ . O maior valor correspondeu ao grupo 1 das amostras de solos eutróficos, com elevada CTC total e os maiores teores de Mn e silte, o segundo e o terceiro maior valor 7,8 e 6,3  $mg\ kg^{-1}$  corresponderam aos grupos que

apresentaram entre si variações nos teores de argila, Mn e Fe, compostos de amostras de Argissolos, Latossolos Distróficos e alguns Planossolos e diferiram do grupo 5 ( $2,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) composto por Latossolo Amarelo Distrófico, em especial, pelos menores teores de argila. Valores de  $5,3 \text{ mg kg}^{-1}$  de Co reuniram solos do grupo 4 de textura argilosa e muito argilosa, com os mais elevados teores de Fe. Os mais baixos teores  $1,7$  e  $2,9 \text{ mg kg}^{-1}$  foram observados para os grupos 6 e 7, os quais se diferenciam pelos teores de argila e Fe sendo estes mais elevados no grupo 7, representados predominantemente por Latossolo Amarelo Distrófico, Argissolo Amarelo Distrófico, seguidos de Planossolo e Plintossolo.

Avaliando os teores totais de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais, Ramalho e Amaral Sobrinho (2001) observaram em um Cambissolo, nas profundidades de 0 a 30 cm, aumento significativo dos teores de Co de  $30,7$  a  $37,4 \text{ mg kg}^{-1}$  na área controle (AC) para  $42,4$  a  $47,4 \text{ mg kg}^{-1}$  após tratamento com vinhaça. Para o mesmo solo, o tratamento com torta de filtro elevaram os teores de Co de  $25,5$  a  $35,5 \text{ mg kg}^{-1}$  na AC para  $34,5$  a  $40,4 \text{ mg kg}^{-1}$  após aplicação do resíduo. Convém ressaltar que os valores acima citados ultrapassam os limites de prevenção e intervenção propostos pela Cetesb (2005).

A disponibilidade do Co nos solos é influenciada pelo material de origem, pH, matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn. Estudos realizados por Lopes (1984) em solos do Estado de São Paulo demonstraram uma grande variação de  $0,01$  a  $1,07 \text{ mg kg}^{-1}$  nas concentrações de Co solúvel, sendo os menores valores observados em solos originários de sedimentos arenosos e os maiores em solos originários de sedimentos modernos e de rochas básicas.

Furlani e colaboradores (1977), avaliando os teores de Co em solos do Estado de São Paulo, observaram correlação positiva ( $r = 0,53^{**}$ ) entre os teores de Co solúvel e pH. De acordo com Malavolta (1994) a disponibilidade de Co é menor em pH baixo por favorecer maior solubilização e conseqüente lixiviação.

Para o último autor acima citado, na solução do solo a concentração de Co, (e a de Cu e Zn) é menor que 1 micromolar, estando parte dos elementos complexados a compostos orgânicos. De um modo geral o Co se acumula nos horizontes mais ricos em matéria orgânica, indicando uma possível fixação pelo húmus. Como Co é também adsorvido por minerais de argila a sua distribuição no perfil varia em função desta, com teores mais elevados em solos argilosos. Contraditoriamente, Furlani e colaboradores (1977) relatam que os teores de Co solúvel apresentaram correlação positiva com o Co total ( $r = 0,60^{**}$ ), teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,48^{**}$ ), não obtendo correlação significativa com a matéria orgânica.

A grande afinidade do óxido de ferro para adsorver Co evidenciada na correlação positiva entre os dois elementos foi relatada por Kabata-Pendias e Pendias (2001), ressaltando que para solos ricos em minerais de Mn a associação com este elemento é dominante. Corroborando, Jarvis (1984) ressalta que o comportamento químico do Co e sua disponibilidade às plantas são regulados por sua associação com óxidos de Mn, Al e Fe, chamando atenção que como a maior parte do Co está associada a óxidos de Mn, é de se esperar que ele apresente sensibilidade a troca de potencial oxi-redutor e acidez semelhantes ao Mn. Razão pela qual Taylor e Mckenzie (1966) constataram que, em média, 79% do Co total encontrava-se associado com minerais ricos em óxidos de Mn.

Normalmente, a disponibilidade é inferior a  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Segundo Malavolta (1994) o nível crítico para deficiência em leguminosas, está na faixa de  $0,02$  a  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em 28 perfis, pertencentes a 14 unidades representativas de solos do Estado de São Paulo, especialmente Latossolos, Furlani e colaboradores (1977) encontraram teores disponíveis de Co variando de  $0,01$  a  $1,07 \text{ mg kg}^{-1}$ . De acordo com os autores, a disponibilidade de Co foi condicionada principalmente pela natureza do material de origem, os menores teores foram encontrados em solos derivados de sedimentos modernos arenosos, enquanto os derivados de rochas básicas apresentaram os teores mais elevados.

### 2.1.5 Cobre

O cobre é um dos micronutrientes essenciais, entretanto, concentrações disponíveis acima de  $0,8 \text{ mg dm}^{-3}$  são consideradas altas, podendo causar toxidez.

No solo pode ocorrer de várias formas: na solução do solo na forma iônica ou complexada, adsorvido por ligação eletrostática nos colóides orgânicos e inorgânicos, como íons mais firmemente presos aos complexos de troca, como íons quelatos em complexos orgânicos ou organominerais. Podendo ainda estar incorporados em sesquióxidos precipitados ou sais insolúveis, incorporados nos microorganismos e nos seus resíduos biológicos, ou presos nas estruturas cristalinas dos minerais primários ou secundários (ADRIANO, 1986).

Pesquisas desenvolvidas têm identificado ser o material de origem fator preponderante na distribuição dos teores de Cu no solo. Valadares e Catani (1975) em solos do Estado de São Paulo, predominantemente Latossolos e Argissolos, empregando ataque perclórico fluorídrico, observaram valores compreendidos entre  $89$  a  $335 \text{ mg kg}^{-1}$  para solos derivados

de rochas básicas, 26 a 29 mg kg<sup>-1</sup> para solos derivados de materiais aluviais e coluviais; entre 6 e 40 mg kg<sup>-1</sup> para os derivados de sedimentos modernos e de 2 a 12 mg kg<sup>-1</sup> para os derivados do arenito Bauru e dos sedimentos modernos arenosos. Em levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná, utilizando ataque ácido com sucessivas etapas (HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) observou-se teores de Cu < 10,20 até 466 mg kg<sup>-1</sup>, associando ao material de origem forte influência na variação encontrada (SOUZA et al., 1996).

Estudos realizados para avaliar concentrações naturais de metais pesados em classes de solos predominantes no Brasil, Argissolos e Latossolos, com extração em água-régia, registrou teores de Cu variando de 1,6 a 14,3 mg kg<sup>-1</sup> com média de 8 mg kg<sup>-1</sup>, os maiores valores foram observados para solos eutróficos, alta CTC total e com elevados teores de Mn e silte, sendo os menores valores encontrados em solos de classes texturais areia franca e franco arenosa, originários de sedimentos Terciários e Quaternários (FADIGAS et al., 2002).

Em Latossolos e Argissolos do Brasil, os principais fatores responsáveis pela variação da adsorção de cobre em horizontes superficiais foram o carbono orgânico e a argila. O que indica ser a formação de complexos de esfera interna o principal mecanismo de adsorção, o que demonstra a importância da adsorção específica na retenção deste metal. Segundo os autores, a provável associação do cobre com caulinita e gibsitita é favorecida pelo fato do átomo de Cu apresentar, na camada eletrônica mais externa, um elétron desemparelhado e, na camada abaixo, 18 elétrons. Por isso ele é capaz de compartilhar elétrons facilmente com grupos funcionais carboxila e OH fenólico de substâncias húmicas e OH da caulinita e de óxidos de Fe, Al e Mn e silicatos amorfos (ARAÚJO et al., 2002). Entretanto, pesquisas já evidenciaram aumento na adsorção de Cu nos solo após remoção dos óxidos de Fe e redução quando da remoção de matéria orgânica (SILVEIRA et al., 2002)

Avaliando a correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco, Nascimento e Fontes (2004) observaram alta afinidade de adsorção entre o cobre e os solos com maiores teores de carbono orgânico, com capacidade máxima de adsorção de 2,08 e 1,70 mg g<sup>-1</sup> para o Latossolo Vermelho-Amarelo húmico e o Latossolo Vermelho com 112,5 e 28,7 g kg<sup>-1</sup> de carbono orgânico, respectivamente.

Efeito indireto do pH via carbono orgânico e argila foi também observado por Araújo e colaboradores (2002) com alta correlação significativa e positiva com a constante  $K_F$  de adsorção e a capacidade-tampão máxima  $K_Lb$ , indicando a importância desse atributo químico no aumento de densidade de carga negativa, favorecendo a adsorção do Cu. Para Hsu (1989) a

maior superfície dos óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos de Fe, Al e Mn possibilita a adsorção específica em uma larga faixa de pH do solo.

Como visto, as reações de adsorção e dessorção controlam a concentração desse elemento na solução do solo e sua biodisponibilidade e mobilidade (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). O nível crítico desse elemento no solo, para a cultura de cana-de-açúcar no Nordeste brasileiro, quando se empregou o extrator Mehlich 1, estava próximo de  $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$  (SANTOS; SOBRAL, 1980), coerente com o estabelecido por Raij e colaboradores (1996).

A disponibilidade do cobre é afetada pelo pH e tende a diminuir com a sua elevação. A forma hidrolisada  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  passa a predominar em soluções diluídas a valores de pH em água acima de 6,5; com pH acima de 7,0 vários precipitados como sulfato, carbonato, hidróxido e fosfato podem ser formados. Convém ainda considerar que, com a elevação do pH a estabilidade das ligações com a matéria orgânica aumenta, reduzindo a disponibilidade do cobre (RODRIGUES-RUBIO et., 2003; YIN et al., 2002). Analisando os critérios de diagnose de micronutrientes para solo e planta, Lopes e Carvalho (1988) observaram que a maior disponibilidade de cobre esta na faixa de pH entre 5,0 a 6,5.

A literatura mostra que os teores de cobre disponíveis nos solos do Estado da Bahia têm variado de  $0,16$  a  $2,37 \text{ mg kg}^{-1}$ . Sacramento (2004), trabalhando com Latossolos Amarelo Distrófico, cultivados com citros no Recôncavo Baiano, empregando extrator DTPA, obteve teores disponíveis de Cu variando de  $0,19$  a  $0,84 \text{ mg dm}^{-3}$  e  $0,16$  a  $0,61 \text{ mg dm}^{-3}$  para a camada de 0 a 20 e 20 a 40 cm, respectivamente. Valores mais altos de  $1,30$  e  $1,78 \text{ mg dm}^{-3}$  foram observados por Lima (2005) na mesma classe de solo, cultivado com agricultura tradicional perene e cíclica, respectivamente. Para as outras classes de solos estudadas pela autora, o Argissolo Amarelo Distrófico apresentou teores disponíveis variando de  $0,47$  a  $1,28 \text{ mg dm}^{-3}$ , sendo o maior valor observado em solo sob floresta; no Cambissolo Háptico Tb Eutrófico típico variaram de  $0,85$  a  $2,37 \text{ mg dm}^{-3}$  e no Neossolo Flúvico Ta Eutrófico solódico os valores foram de  $0,48$  a  $1,15 \text{ mg dm}^{-3}$ . Em Vertissolos do submédio São Francisco, Pontes (2000) utilizando o mesmo extrator, observou teores disponíveis de  $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$ .

### 2.1.6 Cromo

Embora o elemento cromo ocorra em diversos estados de oxidação ( $2^+$  a  $6^+$ ), somente o Cr (III) e Cr (VI) são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Pode ainda ser encontrado na forma elementar, com estado de valência zero (SILVA; PEDROZO, 2001). Este comportamento, com variados números de oxidação, faz com que esse metal possua um grande número de quelatos e complexos com ácidos orgânicos e outros compostos.

A contaminação do solo com esse elemento está frequentemente associada a galvanoplastia, ligas metálicas, esgoto industrial, curtumes, produtos químicos, indústrias produtoras de papel e celulose até unidades geradoras de energia elétrica. Sua adição ao solo pode ocorrer através do ar atmosférico, água e diretamente pela aplicação de adubos fosfatados, calcários e lodo de esgoto (MALAVOLTA, 1994). Em pesquisa realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1997) em 1 000 locais contaminados, verificou-se que o cromo é o segundo metal mais poluidor do solo e da água subterrânea.

Segundo Alloway (1990) o teor total no solo encontra-se na faixa de 5 a 1 000 mg kg<sup>-1</sup>, com média de 50 mg kg<sup>-1</sup>, refletindo a natureza do material de origem. Em solos originados de sedimentos Terciários e Quaternários, Fadigas e colaboradores (2002) encontraram teores de Cr variando de 9,6 mg kg<sup>-1</sup> para grupos de solos de classes texturais areia franca e franco-arenosa, até 75,0 mg kg<sup>-1</sup> para grupo de solos de textura argilosa e muito argilosa e com os mais elevados teores de Fe. Segundo McGrath e Smith (1990) a tendência do Cr é acompanhar os óxidos de Fe no perfil do solo.

Avaliando os teores de Cr em Cambissolo Háplico originado de granito-gnaiss e Gleissolo Háplico originado de sedimentos argilo-siltosos, livres de influência antrópica, Zanello e colaboradores (2009) encontraram teores totais de Cr nas profundidades 0 a 20 cm; 20 a 40 cm e 40 a 60 cm de 35,8; 15,2 e 12,2 mg kg<sup>-1</sup> e de 28,3; 33,0 e 27,5 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para a Cetesb (2005) valores de 40; 75 e 150 mg kg<sup>-1</sup>, correspondem ao VRQ, VP e VI-Agrícola-APMax, respectivamente. Entretanto, concentrações de 75 a 100 mg kg<sup>-1</sup> são consideradas fitotóxicas, segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001). Para estes autores o comportamento do Cr no solo é condicionado pelo pH, textura, minerais de argila e matéria

orgânica. Alcântara e Camargo (2001a) observaram em Latossolo Vermelho Escuro (LVe) aumento na adsorção de Cr de 63,9 para 104,2  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$  com a elevação do pH do solo de 4,34 para 5,5. E de 23,6 para 35,7  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$  em Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) quando o pH variou de 3,58 para 5,70. Resultados semelhantes foram encontrados por outros pesquisadores (ALLOWAY, 1990; BARTLETT; JAMES, 1988; HASSAN; GARRISSON, 1996). Entre os fatores que regulam a solubilidade do Cr, o pH se destaca como o mais importante, pois influencia direta ou indiretamente em várias outras características do solo (EGREJA FILHO; PEREIRA NETO, 1995; MATOS et al., 1995). Os valores mais elevados de adsorção do Cr observados no LVe (textura argilosa) em relação ao LVd (textura média) foram influenciados pela superfície específica das suas partículas, a qual está relacionada com a textura do solo, bem como a presença de elevados teores de óxidos de Fe, Al e Mn.

Os complexos orgânicos também influenciam na disponibilidade do cromo. Estudos desenvolvidos por Bartlett e James (1988) demonstram que o Cr (III) forma complexos solúveis com o ácido cítrico, DTPA, ácido fúlvicos e com a solução do solo, permanecendo solúveis até o pH 5,5 e precipitando o Cr que não foi complexado. Com a elevação do pH para 6,7, pelo menos metade do Cr complexado ainda permaneceu solúvel, indicando que se o Cr (III) complexado a compostos orgânicos presentes em resíduos for adicionado ao solo, poderá lixiviar e contaminar os aquíferos subterrâneos. Entretanto, Aquino Neto (1998) avaliando os teores de Cr em resíduos de curtume observou que o Cr presente neste resíduo estaria predominantemente na forma de Cr (III), associados a compostos de baixa solubilidade e ligado a proteínas bastante solúveis.

Convém ressaltar que Alcântara e Camargo (2001a), estudando isotermas de adsorção de Freundlich para cromo (III) em Latossolos de textura argilosa e média no Estado de São Paulo, não encontraram diferença na adsorção de Cr nos horizontes superficiais em comparação com o subsuperficial. Para os autores é possível que a elevada adsorção do Cr aos óxidos de Fe, Al e Mn não tenha permitido evidenciar o efeito dos diferentes teores da matéria orgânica dos horizontes A e B na adsorção do metal.

Estudando a fitodisponibilidade e teores de metais em um Latossolo Amarelo Distrófico, adubado com composto de lixo urbano e cultivado com cana-de-açúcar, Oliveira e colaboradores (2002a) observaram que os teores de Cr disponíveis extraídos pelas soluções DTPA, HCl e Mehlich-3 estiveram abaixo dos limites de determinação do método analítico utilizado, correspondendo a  $< 0,2$ ;  $< 0,5$  e  $< 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  na sequência dos extratores acima.

Mattiazzo-Prezotto (1994) utilizando três soluções extratoras  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , HCl e DTPA em solos paulistas encontrou teores disponíveis de: traços a 0,25; 0,63 a 4,72 e 0,02 a 7,63  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Avaliando trinta e uma amostras superficiais de solos representativos do mesmo Estado, predominantemente Latossolos, Abreu e colaboradores (1995) utilizando extratores Mehlich-3, Mehlich-1 e DTPA, encontraram valores bem menores, variando de 0,37 a 1,85; 0,08 a 0,50 e 0,06 a 0,18  $\text{mg dm}^{-3}$ , respectivamente.

### 2.1.7 Ferro

O ferro é um dos principais constituintes da litosfera 5,1% e apresenta dois números de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , podendo combinar-se com S, O e Si. Na primeira forma ocupa posições octaédricas e tetraédricas enquanto na segunda apenas posições tetraédricas nos minerais (CAMARGO, 1988). Nas rochas ígneas e metamórficas, ocorre principalmente nos silicatos ferromagnesianos, na forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo mais abundante nas rochas basálticas (86  $\text{g kg}^{-1}$ ) do que em granito (27  $\text{g kg}^{-1}$ ). A maior fonte de Fe nas rochas ígneas é encontrada na estrutura de minerais como olivina, augita, hornblenda e biotita. Nas rochas sedimentares os maiores teores de Fe são encontrados nos folhelhos (43 a 48  $\text{g kg}^{-1}$ ) e os menores em calcários (4 a 10  $\text{g kg}^{-1}$ ) (BATAGLIA, 1991).

O teor de Fe no solo reflete a natureza do material de origem e processos que tiveram lugar, sendo a faixa de variação mais comum compreendida entre 5 a 50  $\text{g kg}^{-1}$  (MALAVOLTA, 1994). O teor médio é da ordem de 38  $\text{g kg}^{-1}$ , podendo chegar até 350  $\text{g kg}^{-1}$  em solos derivados de basalto e diabásios (ABRAHÃO; MARCONI, 1989). De acordo com Camargo (1988) a correlação entre o teor de ferro do material de origem e aquele do solo, nem sempre é evidenciada, a exemplo de solos derivados de algumas rochas calcárias, apresentando teor de ferro relativamente alto se comparado com a rocha original.

Fadigas e colaboradores (2002), avaliando as concentrações naturais de metais pesados de 81 perfis de solos brasileiros, especialmente os Argissolos (27%) e Latossolos (42%) de origem predominantemente sedimentar, encontraram valores pseudo-totais de ferro variando de 5,90 a 62,38  $\text{g kg}^{-1}$ . Os menores valores foram observados em amostras do horizonte A em solos com classe textural areia franca e franco-arenosa, encontrando também as menores concentrações para todos os metais. Os maiores valores reuniram os solos com textura argilosa e muito argilosa em amostras predominantemente do horizonte B de Latossolos

Vermelhos Ácricos e Latossolos Vermelho-Amarelos Distróficos, formados por diversos materiais de origem. Valores mais altos foram observados por Vendrame e colaboradores (2007) em 54 amostras de Latossolos de diferentes regiões dos Estados de Goiás, Mato Grosso e Minas Gerais; nestas condições os teores totais de ferro variaram de 9,15 a 327,59 g kg<sup>-1</sup>, com média de 66,69 g kg<sup>-1</sup> na profundidade de 0 a 20 cm.

A disponibilidade do ferro em solução é controlada por reações químicas de dissolução, complexação e precipitação dos óxidos de Fe. As reações de dissolução dependem das condições do meio, principalmente do pH e do potencial oxirredução - *pe* (COSTA; BIGHAM, 2009). A elevação de uma unidade de pH acarreta uma diminuição de 1 000 vezes na concentração de Fe<sup>3+</sup> na solução e de 100 vezes na de Fe<sup>2+</sup>.

Conforme Costa e Bigham (2009) a solubilidade do Fe em solução é elevada em solos neutros e sob condições de redução, nas quais a forma disponível predominante é o Fe<sup>2+</sup>. A redução do ferro está, evidentemente, associada ao consumo de íons H<sup>+</sup> resultando numa elevação do pH. A oxidação ocorre quando há um aumento na aeração e conseqüente queda de pH. Nas reações de oxirredução e solubilidade do Fe a atividade de elétrons no solo controla a relação entre o Fe<sup>3+</sup> e o Fe<sup>2+</sup> em solução. A variação de uma unidade no *pe* altera em dez vezes a relação (Fe<sup>2+</sup>)/(Fe<sup>3+</sup>). Com o aumento do *pe*, esta relação diminui, ou seja, há oxidação de Fe<sup>2+</sup> para Fe<sup>3+</sup>. Se o *pe* diminui, a relação aumenta, o que significa que há redução de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>.

O Fe apresenta também grande afinidade para formar complexos e quelatos orgânicos, sendo estes compostos em grande parte responsáveis pela migração do Fe no perfil e para o fornecimento do elemento às raízes. Segundo Lindsay (1979) esses quelantes podem se originar como exsudatos de raízes, como substâncias produzidas durante a decomposição da matéria orgânica no solo, através da síntese microbiológica, ou pela adição de fertilizantes quelatizantes ao solo.

Goodman (1985) também chama atenção da importância da ligação do Fe com a matéria orgânica que, além de possibilitar a movimentação do Fe através do solo, inclusive em direção a raiz, evita sua precipitação em valores de pH nos quais normalmente aconteceria esse processo. Ressalta ainda o autor que existem poucas evidências de que a complexação do Fe pela matéria orgânica do solo seja muito difundida. No entanto, Oaeds (1963) já relatava que em Argissolos, a formação de complexos de Fe<sup>2+</sup> com polifenóis, ácidos alifáticos e ácidos fúlvicos, da camada superior, favorecia a mobilização desse elemento de horizontes superficiais e sua deposição nas camadas mais profundas.

Nas condições naturais considera-se em geral como disponível para as plantas o  $\text{Fe}^{2+}$  visto que as formas minerais do  $\text{Fe}^{3+}$  têm solubilidade muito pequena (MALAVOLTA, 1994). Os limites de interpretação dos teores de Fe disponível no solo, segundo Raij e colaboradores (1996) consideram baixas concentrações de 0 a  $4,0 \text{ mg dm}^{-3}$ , médias 5 a  $12,0 \text{ mg dm}^{-3}$  e altas  $> 12,0 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Zanão Junior e colaboradores (2007) trabalhando em Latossolo Vermelho sob semeadura direta, encontraram valores de Fe disponível na camada de 0 a 20 cm variando de 26 a  $70 \text{ mg dm}^{-3}$ , estando estes teores segundo Alvarez e colaboradores (1999) acima do nível crítico. Em Latossolos Amarelos do Recôncavo da Bahia cultivados com citros, Sacramento (2004) observou teores de Fe disponível, extraído com DTPA, mínimo de  $20,70 \text{ mg dm}^{-3}$  e máximo de  $119,10 \text{ mg dm}^{-3}$  na profundidade de 0 a 20 cm, considerados altos segundo Raij e colaboradores (1996). Da mesma forma, valores altos de Fe correspondente a  $52 \text{ mg dm}^{-3}$  foram observados por Pontes (2000) em Vertissolo da região de Juazeiro no Estado da Bahia.

### 2.1.8 Manganês

O manganês é o metal potencialmente tóxico mais abundante na litosfera, apresentando uma concentração média de aproximadamente  $1\ 000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em solos, segundo Harmsen e Vlek (1985), os teores variam de 20 a  $3\ 000 \text{ mg kg}^{-1}$ , com média de  $600 \text{ mg kg}^{-1}$ , apresentando-se em três valências:  $\text{Mn}^{2+}$ , presente como cátion adsorvido ou na solução do solo e é a forma mais importante e estável do elemento, formando uma extensa série de sais com todos os ânions comuns;  $\text{Mn}^{3+}$ , como óxido altamente reativo  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; e  $\text{Mn}^{4+}$ , como  $\text{MnO}_2$ . As três formas constituem um conjunto em equilíbrio dinâmico, sendo a ocorrência tri e a tetravalente favorecida pela elevação do pH em condições oxidantes.

Apenas os óxidos ou os óxidos hidratados de Mn persistem em solos. Assim como no caso do Fe, o Mn é muito influenciado pelos processos de oxi-redução, havendo considerável aumento de solubilidade em ambientes redutores e ácidos (RAIJ, 1991). De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001) as características físicas dos óxidos e hidróxidos de Mn, como tamanho pequeno dos cristais e grande superfície específica, tem importantes implicações geoquímicas e, possivelmente, são responsáveis pelo alto grau de associações de concreções de Mn com alguns metais como cobalto, níquel, cobre, zinco e molibdênio.

Moreira e colaboradores (2006) a partir dos resultados de extração sequencial do Mn observaram que os solos mais argilosos apresentaram maiores teores totais de Mn, em relação aos mais arenosos. Este comportamento foi também observado por vários autores (NASCIMENTO et al., 2002, 2005; VALADARES; CAMARGO, 1983). Ainda segundo Nascimento e colaboradores (2005) os teores de Mn nativo dos solos estudados estavam relacionados ao material de origem, da mesma forma que Sharma e colaboradores (2000) relatam que a ocorrência de Mn nos solos é predominantemente pedogênica.

Avaliando os teores totais de Mn em 28 perfis de solos do Estado de São Paulo Valadares e Camargo (1983) observaram variações de 14 a 2 395 mg dm<sup>-3</sup> nos perfis dos solos estudados, apresentando quatro padrões de distribuição: a) diminuição com o aumento da profundidade, indicando que o teor de matéria orgânica foi em parte responsável pelo decréscimo do teor de Mn, sendo este o padrão predominante em quatorze perfis; b) aumento com a profundidade, apresentando correlação com os teores de argila; c) variação mínima com a profundidade; e d) distribuição irregular com a profundidade, atribuída à descontinuidade litológica.

No Paraná, segundo Borkert (1991) os teores totais variam de 50 a 440 mg dm<sup>-3</sup> em Latossolos originados de arenito e basalto, respectivamente. Em Pernambuco os teores totais variaram de 10 a 90 mg dm<sup>-3</sup> (DANTAS, 1971). Heinrichs e colaboradores (2006) encontraram teores totais de Mn de 200 mg dm<sup>-3</sup> em Latossolo Vermelho Distrófico típico no Estado de Minas Gerais e 5,6 mg dm<sup>-3</sup> em Neossolo Quartzarênico do Estado de São Paulo.

A disponibilidade de Mn no solo é afetada pelo pH, teor de matéria orgânica, potencial redox e atividade microbiana. Nos solos arejados, a elevação de uma unidade de pH causa segundo Lyndsay (1972) uma diminuição de 100 vezes na concentração de Mn<sup>2+</sup> na solução do solo. Segundo Borkert (1991) se essa situação fosse verdadeira para todos os solos, os que tivessem elevado pH seriam deficientes em Mn. Como não é esse o caso, ou esta relação de solubilidade não controla a concentração de Mn<sup>2+</sup>, ou outro fator aumenta a solubilidade desse nutriente nos solos. Um desses fatores pode ser a solubilização dos complexos orgânicos.

O Mn<sup>2+</sup> adsorvido pela matéria orgânica em baixos valores de pH, apresenta-se na forma de complexos de esfera externa ([Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>), ao passo que com o aumento do pH e temperatura, grande parte pode estar como complexo de esfera interna, formando quelatos (SENESI, 1990), em função do aumento da ionização (desprotonação) dos grupos carboxílicos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos, e sua tendência de se ligar ao Mn (STEVENSON, 1991). Segundo Tisdale e colaboradores (1985) a atividade dos

microorganismos que oxidam  $Mn^{2+}$  em complexos estáveis com a matéria orgânica é mais elevada em solos com altos valores de pH.

O potencial redox é outro fator que afeta significativamente a disponibilidade de Mn. Em solos com altos valores de pH e potencial de oxi-redução (*pe*), são encontrados, em geral, teores mais elevados de Mn na forma de óxido ou ligados aos óxidos de Fe. Em condição de baixos valor de pH e de *pe*, os teores de Mn ligados às frações trocáveis ou orgânicas são maiores. Em solos inundados a disponibilidade de Mn inicialmente aumenta em função da redução e da dissolução de óxidos desses elementos no solo; com o decréscimo desse potencial para valores muito baixos, possivelmente sulfetos de Mn possam ser formados, reduzindo a disponibilidade desse elemento. Com a drenagem desses solos o potencial redox aumenta saturando a solução do solo com óxidos de Fe e Mn, favorecendo a co-precipitação de outros metais. A oxidação de sulfetos metálicos pode também diminuir o pH, aumentando portanto a solubilidade dos íons metálicos na solução (BORKERT, 1991).

De acordo com Raij e colaboradores (1996) os teores disponíveis de Mn nos solos podem ser classificados como baixo de 0 a 1,2  $mg\ dm^{-3}$ ; médio 1,3 a 5,0  $mg\ dm^{-3}$  e alto  $> 5,0\ mg\ dm^{-3}$ . O nível crítico desse elemento no solo segundo Lopes (1983) é de 5,0  $mg\ dm^{-3}$ , valor este ratificado por Matiello e Vieira (1993) ao constatarem sintomas de deficiência, obtendo respostas à aplicação de Mn em cafezais sobre Latossolo Amarelo Húmico da Chapada Diamantina, BA, onde os teores de Mn eram inferiores a 5,0  $mg\ dm^{-3}$  extraído pelo duplo ácido.

Estudos realizados em solos do Estado da Bahia mostram teores de Mn disponíveis variando de 0,50 a 114,80  $mg\ dm^{-3}$ . Em Latossolo Amarelo Distrófico nos Tabuleiros Costeiros, Sacramento (2004) obteve teores disponíveis de Mn, extraídos com DTPA, variando de 1,26 a 8,70 e de 0,50 a 3,56  $mg\ dm^{-3}$  para a camada de 0 a 20 e 20 a 40 cm, respectivamente. Valores mais altos foram observados por Lima (2005), empregando o mesmo método de extração, em diferentes classes de solos do município de São Felipe, Bahia, com teores variando de 55,35 a 86,26  $mg\ dm^{-3}$  em Latossolo Amarelo Distrófico; de 3,60 a 61,50  $mg\ dm^{-3}$  em Argissolo Amarelo Distrófico; de 68,40 a 114,80  $mg\ dm^{-3}$  no Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico; e de 14,20 a 78,36  $mg\ dm^{-3}$  em Neossolo Flúvico Ta Eutrófico solódico. Nos Vertissolos do submédio São Francisco, Pontes (2000) utilizando o mesmo extrator, observou teores disponíveis de 6,3  $mg\ dm^{-3}$ .

### 2.1.9 Níquel

O níquel é considerado um elemento essencial ao desenvolvimento das plantas. Entretanto, quando presente em concentrações relativamente elevadas, de 0,5 a 5,0 mg kg<sup>-1</sup> na solução do solo pode provocar sintomas de toxidez para as plantas e ainda a contaminação de recursos hídricos (MALAVOLTA, 2006) .

As adições de Ni ao solo, por ano em escala mundial, corresponde a aproximadamente 106 mil a 544 mil toneladas, decorrentes das atividades metalúrgicas, na combustão de combustíveis fósseis e na adição de lodo de esgoto e compostos industriais (NRIAGU; PACYNA, 1988).

O teor total de níquel no solo é muito variável dependendo, entre outros fatores, da rocha de origem. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) o Ni total do solo pode ser distribuído nas seguintes frações: 58% na forma residual, 12% ligado a matéria orgânica, 15% associado a óxidos de Fe e Al, 9% na forma trocável e 6% na forma solúvel. De acordo com Malavolta (1994) os valores representando médias mundiais estão entre 20 a 40 mg kg<sup>-1</sup>. Para a Cetesb (2005) valores totais de 13; 30 e 70 mg kg<sup>-1</sup> são considerados como VRQ, VP e VI para uso agrícola, respectivamente.

Ramalho e colaboradores (2000) observaram em Latossolos, Argissolos e Cambissolos da microbacia de Caetés, RJ, teores médios de Ni, em mg kg<sup>-1</sup>, significativamente mais elevados em áreas de pasto anteriormente cultivada com olericultura (16,10) em comparação com as áreas de olericultura atual (7,49) e capoeira (9,51). Segundo os autores, essas áreas de pasto receberam durante vários anos aplicações de agrotóxicos e fertilizantes. Contraditoriamente Fadigas e colaboradores (2002) em Latossolos e Argissolos, com mínima ou nenhuma atividade antrópica, encontraram valores maiores que os citados acima, na ordem de 13,6; 17,1; 19,5 e 29,9 mg kg<sup>-1</sup>, obtendo menores valores entre 2,7 a 7,3 mg kg<sup>-1</sup> apenas para o grupo de solos com classe textural areia franca e franco-arenosa. Da mesma forma, Caridad (2002) encontrou teores totais de Ni em solos não contaminados do Estado de São Paulo, variando de 14,58 a 50,2 mg kg<sup>-1</sup>.

Rovers e colaboradores (1983) encontraram baixa correlação entre Ni-total e Ki (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e alta entre Ni-total e Fe-total ( $r = 0,72^{**}$ ) sugerindo que o intemperismo não deve ter interferido na acumulação do elemento, mas que o Fe foi provavelmente essencial para garantir a permanência do Ni no perfil do solo. Ainda em estudos de correlações Fadigas

(2002) encontrou altas correlações, significativas a 5%, para Ni com Zn (0,87\*); Cd (0,73\*); Mn (0,59\*); Fe (0,95\*) e Argila (0,74\*).

A disponibilidade de Ni para as plantas é controlada pelas reações de adsorção a qual depende de diversas propriedades como pH, CTC, teor de argila, matéria orgânica e óxidos de Fe, Al e Mn.

Dentre os fatores que determinam a distribuição do Ni entre a fase sólida e a solúvel do solo, o pH é o mais importante, sendo sua disponibilidade inversamente proporcional a esse índice (UREN, 1992). Mellis e colaboradores (2004) estudando a adsorção de Ni em solos em função do pH, matéria orgânica e óxidos de ferro observaram acréscimo de 38,66; 193,38 e 83,35% na adsorção de Ni com elevação do pH de 4,1 para 6,1 no Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef), Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf) e Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAW), respectivamente, e de apenas 1,99; 10,27 e 7,50% quando o pH variou de 6,1 para 7,0, na mesma ordem. Segundo esses autores os maiores efeitos da variação do pH na adsorção de Ni pelos Latossolos deveu-se a maior contribuição das cargas variáveis e o menor efeito no Nitossolo possivelmente pela maior contribuição das cargas permanente, funcionando como tamponante do solo.

Além do pH, a interação do Ni com compostos orgânicos no solo constitui outro fator importante para avaliação da sua disponibilidade. De acordo com McBride (1989) a afinidade dos metais com a matéria orgânica obedece à seguinte ordem  $Cu > Ni > Pb > Co > Ca > Zn > Mn > Mg$ . Os efeitos da matéria orgânica na disponibilidade do Ni e outros metais podem manifestar-se de forma positiva ou negativa, dependendo de sua natureza. A formação de complexos ocorre em grande parte com os ácidos húmicos e fúlvicos, presentes em elevada quantidade na matéria orgânica. A associação com ácidos húmicos forma complexos insolúveis, enquanto que a combinação com ácidos fúlvicos origina complexos solúveis, aumentando sua disponibilidade para as plantas (STEVENSON, 1991).

A remoção da matéria orgânica em amostras de solo causou decréscimo na adsorção de Ni correspondente a 21,0; 11,0 e 28% para o Latossolo Amarelo Ácrico típico (LAW), Latossolo Vermelho Acriférico típico (LVwf) e Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef), respectivamente, quando comparado com a testemunha e essas diferenças aumentaram com o decréscimo do pH (MELLIS et al., 2004). Comentam ainda os autores que, para pH entre 6 e 6,5 o efeito da matéria orgânica na adsorção de Ni não foi significativo. Provavelmente, nessas condições de pH, o  $H^+$  presente nas cargas negativas dependentes encontrava-se dissociado.

Nos estudos com óxidos de Fe, os autores não observaram diferença significativa na adsorção de Ni para o LAw e NVef após a remoção dos óxidos de ferro e atribuiu esse comportamento aos maiores valores de caulinita observado nesses solos, a qual poderia ter compensado os efeitos da adsorção de Ni, após remoção dos óxidos de Fe. Para o LVwf a diferença foi significativa e chamam atenção os autores que este apresentou os mais altos valores de Fe e Al. Entretanto, em condições de pH entre 3,5 e 4,0 observou-se, para o NVef, acréscimo na adsorção após remoção do óxido de Fe, em relação aos valores obtidos para o mesmo solo e pH, na ausência de matéria orgânica. De acordo com Silveira e colaboradores (2002) a remoção dos óxidos de Fe em solos com pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ) pode contribuir para a adsorção de Ni devido à redução da força de repulsão entre as cargas superficiais positivas e o metal. Em condições de pH acima do PCZ os óxidos de Fe contribuem efetivamente para a adsorção de Ni.

Trabalhando com Latossolos e Argissolos, Rovers e colaboradores (1983) encontraram baixo teor de níquel solúvel em DTPA menor que  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  em 34 das 38 amostras analisadas. Os maiores teores foram observados em solos que apresentaram teor de Ni-total  $> 50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Resultado semelhante foi encontrado por Borges e Coutinho (2004) de 0,06; 0,20 e  $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$  em Latossolo Vermelho Eutroférico argiloso, extraídos em DTPA, HCl e Mehlich-3, respectivamente, e de 0,04; 0,10 e  $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$  em Neossolo Quartzarênico Órtico típico.

#### 2.1.10 Zinco

A concentração de Zn em alguns solos agricultáveis, nas últimas décadas, tem aumentado em função da aplicação de agrotóxicos, fertilizantes, corretivos e, mais recentemente, da aplicação de resíduos domésticos e industriais em decorrência do crescente interesse pela utilização destes na agricultura (McBRIDE; CHERNEY, 2004; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Esse elemento encontra-se na litosfera na proporção  $80 \text{ mg kg}^{-1}$  com teores totais no solo variando de 10 a  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , podendo o valor médio ser considerado  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . A essencialidade e a toxidez de um nutriente são elementos de uma mesma curva. Dessa forma, micronutrientes como o Zn podem rapidamente passar da condição essencial a tóxica, uma vez que, teores disponíveis acima de  $1,2 \text{ mg dm}^{-3}$  são considerados alto, segundo Raij e colaboradores (1996).

Avaliando concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros, predominantemente Latossolos e Argissolos, Fadigas e colaboradores (2002) identificaram teores pseudo-totais de Zn, extraídos em meio fortemente ácido (água-régia) variando de 5,4 a 37,8 mg kg<sup>-1</sup>. Os maiores valores foram observados em amostras de solos eutróficos de elevada CTC total, que apresentavam também os maiores teores de Mn e de silte. Os solos com a classe textural areia franca e franco-arenosa, apresentaram baixas concentrações de Zn. Segundo os autores, isso deve-se, possivelmente, a predominância de solos originários de sedimentos Terciários e Quaternários. A concentração média do elemento estudado foi inferior ao valor médio encontrado na literatura internacional (50 mg kg<sup>-1</sup>), estando também, abaixo do limite de referência de qualidade (60 mg kg<sup>-1</sup>) estabelecido pela Cetesb (2005) e das concentrações consideradas excessivas do ponto de vista de fitotoxicidade proposto por Kabata-Pendias e Pendias (2001), de 70 a 400 mg kg<sup>-1</sup>.

A disponibilidade do zinco no solo depende de reações de precipitação-dissolução, adsorção-dessorção ou complexação, a intensidade dessas reações é influenciada pelo pH, atividade microbiana, potencial de oxi-redução, composição química e mineralógica do solo e da composição química da sua solução.

Segundo Harter (1991) as reações de adsorção-dessorção tendem a ser mais rápida que o processo de precipitação-dissolução, de modo que a adsorção na interface sólido-solução pode ser um fator dominante para regular a concentração de micronutrientes na solução.

A literatura chama atenção que, entre os fatores citados, o pH do solo é um dos mais importantes e que a maior retenção de Zn tem sido observada em solos de pH elevado. De acordo com Arias e colaboradores (2005) essa maior adsorção está relacionada com as cargas elétricas dependente de pH as quais modificam a superfície de cargas dos colóides, regulando a magnitude da adsorção. Segundo Sims e Kline (1991), o aumento do pH de um solo ácido de 4,8 para 7,1 contribuiu para a redução do Zn trocável de 42 para 2%, aumentando as formas complexadas, bem como as ligações com óxidos.

A formação de complexos orgânicos é um dos importantes mecanismos de retenção de zinco no solo. Segundo Cunha e colaboradores (1994) a presença da matéria orgânica pode controlar não apenas a retenção, mas também, a especiação iônica na solução do solo, sendo a formação de complexos solúveis o mecanismo responsável pela manutenção dos níveis de zinco em solução.

Estudando a retenção de zinco em Latossolos e Argissolos do Estado de São Paulo, Cunha e colaboradores (1994) identificaram que o óxido de ferro em sua forma menos cristalina (extraída com oxalato) foi o constituinte mais relacionado com a energia de ligação do zinco às partículas do solo, seguido pelos óxidos de ferro extraíveis com ácido sulfúrico e ditionito. Observaram ainda altos coeficientes de correlação para os teores de argila, pH e óxidos de alumínio extraíveis com oxalato e ácido sulfúrico, ao contrário da CTC e da matéria orgânica cujos coeficientes foram baixos. Segundo Shuman (1977) a maior capacidade adsorptiva dos amorfos está altamente correlacionada com a CTC e a superfície específica, muito maior nesses óxidos.

A literatura tem evidenciado a adsorção química como principal mecanismo de retenção de Zn em solos (CUNHA et al., 1994; KIEKENS, 1975; ROESCH, 1979). Entretanto, Araujo e colaboradores (2002) estudando os efeitos diretos e indiretos de variáveis explicativas (independentes) sob uma variável principal (dependente) encontrou efeitos diretos da argila, carbono orgânico e CTC efetiva sobre a constante  $K_F$  da equação de Freundlich e a capacidade-tampão máxima  $K_{LB}$  de Zn, bem como correlações significativas entre essas variáveis explicativas e os parâmetros de adsorção  $K_F$  e  $K_{LB}$ . O carbono orgânico foi a variável que mais influenciou a adsorção, evidenciado pelos maiores valores do efeito direto. O efeito direto da CTC efetiva e indireto via carbono orgânico mostram que, para esse elemento, a adsorção não específica pela formação de complexos de esfera externa, de menor estabilidade, exerce papel importante na retenção de Zn nos solos estudados.

Segundo Souza e Ferreira (1991) o nível crítico de Zn no solo é sempre em função do extrator: 1 a 7,5 mg dm<sup>-3</sup> com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; 1,4 a 3,0 mg dm<sup>-3</sup> com EDTA + carbonato de amônio e 0,5 a 1,0 mg dm<sup>-3</sup> com DTPA a pH 7,3. Raij (1996) considera os seguintes limites de interpretação dos teores de Zn disponíveis no solo em mg dm<sup>-3</sup>: 0 a 0,5 baixo; 0,6 a 1,2 médio e >1,2 alto.

Em solos do Estado da Bahia, conforme os dados abaixo, os teores disponíveis de Zn têm variado de 0,17 a 7,70 mg dm<sup>-3</sup>. Avaliando a fertilidade do solo e estado nutricional de pomares cítricos em Latossolo Amarelo Distrófico do Recôncavo Baiano, Sacramento (2004) observou teores de Zn disponíveis, extraídos com DTPA, variando de 0,34 a 5,05 mg dm<sup>-3</sup> para a camada de 0 a 20 cm e 0,17 a 7,70 mg dm<sup>-3</sup> para a camada de 20 a 40 cm. Valores mais altos de 2,13 a 2,56 foram observados por Lima (2005) na mesma classe de solo, cultivado com cultura cíclica e perene, respectivamente. Para as outras classes de solos estudadas pela autora, o Argissolo Amarelo Distrófico apresentou teores disponíveis variando de 0,47 a 2,19

mg dm<sup>-3</sup>, sendo o maior valor observado em solo sob capoeira; no Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico variaram de 1,14 a 5,40 mg dm<sup>-3</sup> e no Neossolo Flúvico Ta Eutrófico solódico os valores foram de 1,08 a 2,13 mg dm<sup>-3</sup>. Pontes (2000) em Vertissolos da região de Juazeiro, Bahia, utilizando o mesmo extrator, observou teores disponíveis de 1,0 mg dm<sup>-3</sup>.

## 2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DOS TEORES PSEUDO-TOTAIS E FITODISPONÍVEIS DE METAIS NO SOLO

Para a avaliação dos teores totais de metais no solo utiliza-se, normalmente, a digestão com ácido fluorídrico (HF) juntamente com outros ácidos fortes. No entanto a utilização do ácido fluorídrico tem apresentado algumas restrições em função do seu difícil manuseio. Em razão disto, diversos trabalhos na literatura têm mostrado a preferência ao uso do HNO<sub>3</sub> isoladamente ou em mistura com outros ácidos como perclórico (HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> – 5:1) (AMACHER, 1996) ou com ácido clorídrico (HCl + HNO<sub>3</sub> – 3:1) (BERROW; STEIN, 1983; FADIGAS, 2002), sendo este último o mais utilizado. Estas misturas ácidas não dissolvem completamente os silicatos, recuperando entre 70 a 90% do conteúdo total, razão pela qual esses teores são considerados como “pseudo-totais” (URE, 1995).

Anjos e Mattiazzo (2001) avaliando a eficiência de extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Amarelo Distrófico (LAd) tratados com biossólido e cultivados com milho, constataram que a água régia em microondas não extraiu teores correspondentes a uma recuperação de 100%, considerando-se o teor total original do solo mais o adicionado via resíduo. Nos tratamentos LVd + lodo houve uma recuperação de 78% para Cu, 84% para Ni, 63% para Mn e 80% para Zn, enquanto que nos tratamento LAd + lodo a recuperação foi menor: 46% para Cu e Zn, 66% para Mn e 59% para Ni.

Maiores valores de recuperação com água régia foram obtidas por Fadigas (2002), fazendo extração por refluxo, obtendo em média 100% do Co, 95% do Cr, 89% do Cu, 96% do Mn, 98% do Ni, 84% do Zn e 90% do Fe contido nas amostras de solo. Chama atenção o autor que o Pb foi o elemento com menor recuperação, possivelmente pelo fato desse elemento estar associado à estrutura cristalina dos silicatos. A concentração do Cd em solução estava muito próxima do limite de detecção do método, em função dos baixos teores em solos

tropicais. Estas limitações na extração de Cd e Pb com água régia também foram observadas por Oliveira e Mattiazzo (2001).

Os teores totais e pseudo-totais de metais não permitem avaliar os níveis de contaminação do solo, uma vez que, somente parte destes está em forma disponível para ser absorvido pelas plantas, principal via de entrada na cadeia alimentar. Os teores fitodisponíveis são resultantes da interrelação dos fatores intensidade, quantidade e capacidade tampão durante o ciclo da planta (ABREU et al., 2002), afetados pelas variações de pH, condições de óxido-redução, matéria orgânica e presença de outros íons (MALAVOLTA, BOARETTO e PAULINO, 1991). Assim, o estudo dos teores fitodisponíveis é essencial para avaliar o risco ambiental decorrente do uso de insumos agrícolas contendo esses elementos.

Chaney (1980) avaliando os riscos de entrada de alguns metais potencialmente tóxicos na cadeia alimentar, baseado na retenção do metal no solo e sua translocação na planta, classificou os metais como: de pequeno risco ambiental, por apresentarem baixa solubilidade e/ou alta retenção no solo (Ag, Cr, Sr, Ti, Y e Zr); de risco mínimo, fortemente adsorvidos aos colóides do solo e de baixa mobilidade na planta (As, Hg e Pb); pouco risco para a saúde humana e/ou animal, pois a “barreira solo-planta” evita a entrada na cadeia alimentar (B, Cu, Mn, Ni e Zn) e de alto risco por prejudicarem a saúde humana e/ou animal, devido à possibilidade de acúmulo na cadeia trófica (Cd, Co, Mo e Se).

A correta avaliação dos teores fitodisponíveis de metais potencialmente tóxicos requer a utilização de extratores eficientes, que possam simular o ambiente da rizosfera em diferentes condições de solo e culturas. Nesse aspecto, segundo McLaughlin e colaboradores (2000), um bom extrator deve apresentar as seguintes características: ser relativamente simples e de baixo custo; ser calibrado sobre condições de campo em diferentes tipos de solos; considerar o maior número de fatores do ambiente que reconhecidamente influenciam o acúmulo de metais nas culturas e ser preditivo quanto à disponibilidade ao longo do desenvolvimento da cultura. Para Simonete (2001) a eficiência do extrator é avaliada pelo grau de correlação entre as concentrações dos elementos no solo e na planta.

Os extratores químicos mais utilizados na avaliação da disponibilidade de metais em solos ácidos são: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e EDTA.

Em estudo de fracionamento e disponibilidade de Zn por diferentes extratores em Latossolo e Argissolo incubados com lodo de esgoto, Araújo e Nascimento (2005) observaram que os teores médios de Zn disponíveis, independente dos solos e das doses de

lodo aplicadas, foram maiores com os extratores ácidos (Mehlich-1 e Mehlich-3) seguidos pelos agentes quelantes EDTA e DTPA. As correlações de Zn absorvido pelas plantas e o obtido por diferentes extratores foram altamente significativas ( $P < 0,01$ ) indicando a eficácia semelhante dos métodos químicos em avaliar a disponibilidade de Zn para as plantas, em solos enriquecidos com esse elemento. Resultado semelhante foi observado por Gonçalves Junior e colaboradores (2006) quanto a maior capacidade de extração das soluções ácidas (Mehlich-1) em relação ao DTPA. Ressaltam ainda os autores que a mudança na disponibilidade de Zn, decorrente da reação do solo foi melhor avaliada pela solução de DTPA.

Além das soluções Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, a solução extratora de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> tem sido utilizada para avaliar a disponibilidade de Cu e Zn apresentando altos graus de correlação com a absorção das plantas (CFSRS\SC, 2004). Estudos recentes desenvolvidos por Bortolon e Gianello (2009) para avaliar a disponibilidade desses nutrientes à cultura do milho e soja, em classes de solos representativos do Rio Grande do Sul, demonstraram que o teor de Cu do solo extraído pela solução HCl não diferiu do extraído pelas soluções Mehlich-1 e Mehlich-3, apresentando coeficientes de correlação significativos de 0,92\*\* e 0,63\*\* para Mehlich 1 e 0,94\*\* e 0,89\*\* para Mehlich 3, correspondentes ao primeiro e segundo cultivo, respectivamente. Os teores de Zn extraídos pelas soluções de HCl e Mehlich-1 foram semelhantes, com coeficientes de correlação de 0,93\*\* e 0,97\*\*, os extraídos com HCl e Mehlich-3 apresentaram coeficientes de 0,84\*\* e 0,94\*\* para o primeiro e segundo cultivos, respectivamente. Os teores de Zn extraídos pela solução Mehlich-3 corresponderam, em média, a 89% dos extraídos com a solução de HCl. Na avaliação da fitodisponibilidade de Cu para as culturas analisadas a solução de Mehlich-3 foi superior às outras soluções testadas. Para Zn nenhuma das soluções avaliaram adequadamente sua disponibilidade às plantas em solos do sul do Brasil.

Na cultura da cana-de-açúcar a eficiência de extratores para predição da disponibilidade de metais em Latossolo Amarelo Distrófico (LAd), tratado com lodo de esgoto, foi avaliada por Oliveira e Mattiazzo (2001). Os resultados encontrados corroboram com os anteriores nos quais os métodos empregando soluções ácidas (HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e Mehlich-3) extraíram quantidades maiores de Cu, Ni e Zn que DTPA, uma vez que, os ácidos dissolvem parcialmente diversas estruturas que contêm os metais pesados. Entre as soluções ácidas, o Mehlich-3 apresentou a maior capacidade de extração para os metais Cu e Zn, enquanto o HCl foi superior na extração do Ni. Para os autores a presença dos ácidos acético,

nítrico e complexante EDTA na solução de Mehlich-3 pode ter favorecido a extração de Cu e Zn em relação ao HCl, devido a significativa presença desses elementos na fração orgânica do solo. Todos os extratores foram eficientes na previsão da disponibilidade de Cu e Zn para as plantas, obtendo coeficiente de correlação significativo ( $P < 0,1$ ) para folha “+1”, colmo e caldo.

Avaliando a disponibilidade de metais, também em LAd, tratado com lixo urbano e cultivado com cana-de-açúcar, Oliveira e colaboradores (2002a) obtiveram no ano agrícola 1996/97 correlações significativas, apenas, entre os teores de Cu na folha “+1” e os avaliados pelas soluções DTPA ( $r = 0,54^*$ ) e HCl ( $r = 0,59^{**}$ ); para o Zn nenhuma solução extratora foi eficiente na avaliação de sua disponibilidade às plantas. No segundo ano agrícola as correlações para Cu foram negativas e para Zn todos os extratores foram eficientes DTPA ( $r = 0,66^{**}$ ), HCl ( $r = 0,68^{**}$ ) e Mehlich 3 ( $r = 0,67^{**}$ ). As concentrações dos elementos Cd, Cr e Pb no solo, em ambos os trabalhos e os teores foliares de Ni no primeiro, e Cd, Cr, Ni, Pb no segundo, estiveram abaixo do limite de determinação do método analítico utilizado.

Para avaliação da disponibilidade de Mn e Fe, Abreu e colaboradores (2004) concluíram que as soluções ácidas (Mehlich 1) e mistas (ácida/quelante – Mehlich-3) extraíram mais Mn que as quelantes (AB-DTPA e DTPA) e que a resina de troca iônica, tanto no solo cultivado com soja como naquele com milho. A maior extração pelas soluções ácidas e mistas, pode ser devido a sua maior capacidade em solubilizar o Mn ligado aos óxidos de Fe. No cultivo da soja e do milho as melhores correlações entre Mn extraído do solo pelos diferentes métodos foram obtidas entre: Mn-Mehlich 1 e Mn-Mehlich 3 ( $r = 0,98$ ) para ambos os cultivos e entre Mn-DTPA com Mehlich 1 ( $r = 0,96$  e  $0,83$ ) para soja e milho respectivamente, ou com resina ( $r = 0,94$ ) para ambos os cultivos. Na predição da disponibilidade para a cultura da soja foram obtidas correlações significativas ( $P < 0,1$ ) para todos os métodos, com exceção do AB-DTPA, para o milho nenhum método foi eficiente. Para o elemento Fe os métodos tiveram capacidade extrativa diferentes, decrescente: Mehlich 3 > Mehlich 1 = AB-DTPA > DTPA > resina, para a cultura do milho e Mehlich 3 > AB-DTPA > Mehlich 1 > DTPA > resina para a soja. Apesar dessas diferenças todos os métodos químicos foram ineficientes em avaliar a disponibilidade de Fe para ambas as culturas.

Discordando dos resultados acima, Simonete e Kiehl (2002) estudando a extração e fitodisponibilidade de metais em resposta a adição de lodo de esgoto em um Argissolo Vermelho Amarelo Eutrófico utilizando as soluções extratoras HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Mehlich 3 e DTPA, concluíram que todos os extratores foram eficientes na previsão da fitodisponibilidade

de Fe, Mn, Cu e Zn às plantas de milho, apresentando coeficientes de correlação linear simples significativos ( $P < 0,1$ ), destacando-se as obtidas para Zn e Cu, com todos os extratores ( $0,83 \leq r \leq 0,89$ ), para o Mn com HCl ( $r = 0,81$ ) e Mehlich 3 ( $r = 0,82$ ) e as obtidas para Fe com HCl ( $r = 0,78$ ) e DTPA ( $r = 0,72$ ). Os teores de Cd, Cr, Pb e Ni nos extratos de solo e planta estiveram abaixo do limite de determinação do método analítico utilizado.

Avaliando a eficiência de extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Amarelo Distrófico (LAd) tratados com bio-sólido e cultivados com milho, Anjos e Mattiazzo (2001) concluíram que os extratores HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Mehlich 3 e DTPA pH 7,3 não foram eficientes na previsão da disponibilidade de Cd, Cr, Ni e Pb, tendo Mehlich 3 apresentado correlação alta e positiva com os metais Cu, Mn e Zn encontrados nas diversas partes da planta de milho. Os maiores teores de Cu, Ni e Zn foram removidos pelos extratores Mehlich 3 e DTPA no LVd, enquanto que o extrator HCl removeu maiores teores de Cr, Cu, Ni, Mn e Zn dos tratamentos em LAd, evidenciando a importância do tipo de solo na avaliação do extrator.

Borges e Coutinho (2004), avaliando a disponibilidade de metais pesados em Neossolo Quartzarênico Órtico típico (RQo) e Latossolo Vermelho Eutroférico argiloso (LVef) após aplicação de bio-sólido, observaram que os teores de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn extraídos do solo pelas soluções de DTPA, HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Mehlich-1 e Mehlich-3 aumentaram significativamente de acordo com a aplicação de bio-sólido. Exceção foi observada para o Cu e Pb extraídos com DTPA no LVef apresentando diminuição nos teores nas primeiras doses, voltando a crescer na maior dose. Segundo os autores esse comportamento pode ser explicado em função do aumento do teor de matéria orgânica do solo proporcionando aumento na atividade de microorganismos, os quais adicionam agentes complexantes ao solo. Isto demonstra que apenas o complexante DTPA pode ter sido sensível a essa afinidade do Cu e Pb pelos ligantes orgânicos. Resultados e considerações semelhantes na extração de Cu e Pb pelo DTPA foram relatados por Rangel (2003). Pelas análises de regressão os teores de Cu, Mn e Zn determinados pelos quatro extratores apresentaram correlação significativa com a quantidade dos metais acumulados na parte aérea da planta em ambos os solos, com exceção do Cu extraído pelo DTPA no LVef para o qual os maiores coeficientes de determinação foram observados na extração com HCl. Na determinação do Ni essa correlação foi observada apenas no RQo. Os extratores DTPA e HCl apresentaram correlação significativa na predição da disponibilidade do Pb no LV e Mehlich-3 no RQo.

Em Latossolos cultivados com milho e adubados com duas fontes de lodo de esgoto, Rangel (2003) observou que as soluções extratoras DTPA e Mehlich 1 apresentaram uma alta capacidade de predizer os níveis de Cu disponíveis ( $0,82^* \leq r \leq 0,98^*$ ) para o milho quando a fonte de lodo foi o de Buerari-SP e para Zn ( $0,93^* \leq r \leq 0,99^*$ ) independente da fonte de lodo de esgoto. Para Ni e Pb ambas as soluções extratores não foram eficientes em determinar a disponibilidades desses nutrientes.

Comparando métodos de extração de Cu, Zn, Fe e Mn em várias classes de solos do Estado do Rio de Janeiro, com predomínio de Argissolos, Latossolos, Gleissolos, Neossolos e Planossolos, Pereira e colaboradores (2001) classificaram o poder de extração para os extratores e micronutrientes na seguinte ordem: para Cu - HCl > DTPA > Mehlich 1; para Zn - HCl > Mehlich 1 > DTPA; para Fe - HCl > DTPA > Mehlich 1 e para Mn - HCl > Mehlich 1 > DTPA. Os teores extraídos com DTPA foram classificados como 50,5% baixo para Cu, 80,6% alto para Zn; 75,7% alto para Mn e 97,1% alto para Fe. Na extração com HCl a classificação foi 94,5% e 79,6% alto para Cu e Zn, respectivamente. A extração com Mehlich 1 apresentou 82,5% baixo para Cu; 62,1%; 65% e 52,4% altos para Zn, Mn e Fe, nesta ordem.

A literatura chama atenção que a eficiência dos diferentes extratores na predição da disponibilidade de metais às plantas varia em função da cultura e dos atributos físico-químicos do solo. Entretanto, Maciel (2003), em estudos de química e absorção de Zn, Cu e Ni por braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf) em um Latossolo Vermelho Distrófico, argiloso, tratado com biossólido, verificaram que os atributos do solo pH, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC) apresentaram baixa correlação com os teores de Zn, Cu e Ni no solo extraídos com DTPA e Mehlich 3, bem como com os teores foliares. Não sendo portanto tais atributos indicados para avaliação da biodisponibilidade desses metais em solos que receberam biossólido. Similarmente, Abreu e colaboradores (2004) observaram que a inclusão dos teores de matéria orgânica e da granulometria nos cálculos da regressão e a separação do solo de acordo com esses atributos, também não melhorou a equação de predição da disponibilidade de Mn na parte aérea do milho.

Entretanto, Borges e Coutinho (2004) verificaram que a inclusão dos valores de pH como variável independente no modelo de regressão na predição da disponibilidade de Cu foi significativo apenas quando extraídos por Mehlich-1 e Mehlich-3 no LV com  $R^2$  passando de 0,190 para 0,777 e 0,604 para 0,816, respectivamente. Para o Mn o efeito significativo do pH foi observado para as quatro soluções extratoras (DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3) no LV,

com  $R^2$  passando de 0,347 para 0,754; de 0,439 para 0,859; de 0,300 para 0,821 e de 0,111 para 0,742, respectivamente. Na avaliação do Ni a inclusão do pH foi significativa apenas no RQ com os extratores DTPA e Mehlich 3. Para os elementos Pb e Zn a inclusão desta variável independente proporcionou pequeno aumento na capacidade de predição do acúmulo desses na parte aérea.

Influência significativa do pH do solo na extração de Mn foi também observada por Simonete e Kiehl (2002) ao verificarem que soluções de HCl, Mehlich-3 e DTPA extraíram, respectivamente, 1407%, 619% e 133% acima das quantidades de Mn adicionadas via resíduo, associando esse comportamento à redução do pH do solo, uma vez que, segundo Tisdale e colaboradores (1985) em solos bem drenados, a solubilidade do Mn aumenta com o aumento da acidez do solo, sendo que a concentração de Mn na solução pode aumentar em 100 vezes para cada unidade de decréscimo de pH.

Os resultados anteriormente apresentados demonstram a inexistência de um método de extração que estime eficientemente teores fitodisponíveis de metais, potencialmente tóxicos, em solos e em espécies vegetais diferentes. Atualmente, os laboratórios de análise de solo do Estado de São Paulo tem utilizado o extrator DTPA (pH 7,3) como método oficial para determinação de Fe, Cu, Mn e Zn (CANTARELLA et al., 1995). Apesar desse método ter sido desenvolvido para estimar teores fitodisponíveis de micronutrientes em solos alcalinos ou próximo a neutralidade, sua eficiência em solos ácidos tem sido relatada na literatura. Esta solução também tem sido utilizada para determinar outros metais com maior potencial tóxico como Cd, Cr, Ni e Pb em solos, apresentando eficiência reduzida (ABREU et al., 1995).

A falta de um método eficiente para estimar teores fitodisponíveis de metais pesados, deve-se provavelmente a utilização de extratores que não simulam as reações que ocorrem na rizosfera. Algumas pesquisas têm sugerido a utilização de ácidos orgânicos de baixo peso molecular como fitodisponibilizadores desses metais. O ácido acético, butírico, cítrico, láctico, málico, oxálico, succínico e tartárico são encontrados na rizosfera em quantidades maiores do que outros componentes de exsudatos de raiz (JONES et al., 1996). Segundo Marschner (1995) esses ácidos são efetivos na solubilização de metais ligados a fração sólida do solo.

No ambiente da rizosfera são encontradas maiores concentrações de compostos orgânicos, como aminoácidos, açúcares, ácidos orgânicos, lipídeos, proteínas e enzimas, devido à exsudação das raízes e à intensa atividade microbiana (ALI et al., 2000). Os processos (acidificação, complexação, precipitação e oxirredução) que interferem na

solubilização e absorção de metais pelas plantas sofrem influência direta da ação desses compostos.

Segundo McBride (1994) a alta concentração de ligantes, como ácidos orgânicos, em relação a concentração de metais catiônicos, como metais potencialmente tóxicos, tende a diminuir a adsorção desses metais devido à competição entre a complexação e a superfície do mineral. Afirma ainda o autor, que quando esta relação se aproxima de um pode ocorrer aumento na adsorção, possivelmente pela formação de complexos envolvendo o ligante, o metal e a superfície adsorvente do solo, denominados complexos ternários.

Estudando a composição dos ácidos orgânicos da rizosfera de diferentes espécies vegetais e absorção de metais pesados originários de biossólidos, Pires (2003) concluiu que os ácidos acético, cítrico, láctico e oxálico foram os principais ácidos encontrados nos extratos coletados da rizosfera, com porcentagem média de cada ácido de: 43,21; 31,13; 20,41 e 5,25, respectivamente. Os teores totais em  $\text{mmol kg}^{-1}$  nos tratamentos testemunha e com biossólido foram, respectivamente de 0,45 e 1,29 na cana; 0,81 e 2,42 na braquiária; 0,98 e 3,01 no milho e 1,93 e 3,44 no eucalipto, apresentando coeficiente de correlação linear significativo ( $P < 0,05$ ) com os teores de Cd (0,66), Cr (0,59), Cu (0,61), Ni (0,80) e Zn (0,80) na parte aérea destas espécies. Ressalta ainda a autora, que os teores de todos os ácidos individualmente se correlacionaram com os teores de metais nas plantas, com exceção do ácido cítrico para todos os metais e os ácidos láctico e oxálico para o Cr.

Pires e colaboradores (2004), utilizando ácidos acético, cítrico, láctico e oxálico em concentrações de 1,00; 0,72; 0,49; 0,12  $\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, para avaliação de teores fitodisponíveis de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn originário de biossólidos, na cultura da pupunha, banana e café, encontraram correlações significativas entre os teores de Cu, Ni, Pb e Zn removidos pela solução de ácidos orgânicos e os teores desses metais no tecido vegetal. Destacando os altos coeficientes de correlação obtidos para Pb (0,93), Ni (0,91) e Zn (0,87) na cultura da bananeira; Pb (0,83), Zn (0,80) e Cu (0,78) na pupunheira e Pb (0,93), Zn (0,89) e Cd (0,89) para a cultura do café, indicando com isto, a eficiência do extrator para todos os casos estudados. Segundo os autores, o caráter complexante dos ácidos orgânicos deve ter contribuído para que o método fosse eficiente em estimar teores fitodisponíveis nos casos estudados. Afirmam ainda os mesmos, que o fato do método estar baseado em reações que ocorrem na rizosfera foi importante na obtenção dos resultados positivos deste trabalho.

Avaliando a cinética de solubilização de metais pesados por ácidos orgânicos em solos tratados com lodo de esgoto, Pires e Mattiazzo (2007) concluíram que a solubilização dos

metais Cu, Cr, Ni e Zn ocorre em duas etapas: uma mais rápida, na qual são solubilizadas as formas mais lábeis e aquelas presente na solução; e uma mais lenta, em que menores quantidades de metal são solubilizados, provavelmente provenientes de sítios de adsorção específica e, ou, ligadas a materiais orgânicos insolúveis. Os maiores valores para a constante de velocidade da reação de solubilização (k) foram obtidos para Zn e Ni, seguidos de Cu e Cr. Chamam atenção também as autoras de que a percentagem de metais pesados passíveis de serem solubilizados pela concentração de ácidos orgânicos utilizada, em relação ao total presente no solo, foi de até 15% obedecendo à seguinte ordem: Zn > Cu = Ni > Cr.

### 2.3 METAIS EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR

Em condições de baixas concentrações de metais no solo, a absorção pelas plantas ocorre, geralmente, de forma proporcional. Todavia, na presença de concentrações elevadas esse comportamento não é observado. A capacidade de uma planta acumular altas concentrações de metais sem prejudicar o seu desenvolvimento, segundo Raskin e Ensley (2000) ressalta seu potencial em retirar metais do solo e da água.

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (1992) a acumulação de metais pelas plantas depende principalmente da espécie vegetal, do pH do solo, textura, matéria orgânica, concentração do metal, potencial redox, presença de corretivos e de fertilizantes.

De um modo geral, relata Marschner (1983) que o teor de metais na matéria seca apresenta concentração decrescente na seguinte ordem: folhas > raízes de reservas > tubérculos > frutos carnosos > sementes. Estudo mais detalhado foi desenvolvido por Wallace e colaboradores (1977) classificando em: (i) mais ou menos uniformemente distribuídos entre raízes e parte aérea – B, Mn, Ni e Zn; (ii) usualmente com maior teor nas raízes e com quantidades moderadas a grandes na parte aérea – Co, Cu, Mo e Cd; (iii) principalmente nas raízes, com muito pouco na parte aérea – Cr, Pb, Ag, Sn, Ti e V. Chama também atenção o autor que, esses padrões de distribuição podem ser modificados com a espécie considerada e pelo nível do elemento no substrato.

Alguns metais como Cu, Fe, Zn e Mn, são essenciais ao metabolismo celular participando como co-fatores de diversas enzimas em várias reações bioquímicas. Entretanto, metais não essenciais como Cd, Pb, Hg, Ag e Ni, por apresentarem propriedades químicas similares aos essenciais, são também absorvidos pelos vegetais (GOLDSBROUGH, 1999).

Desta forma, quando presentes em altas concentrações, os metais essenciais ou não, são tóxicos por apresentarem alta reatividade, promovendo a formação de espécies ativas de oxigênio. Segundo Simão e Siqueira (2001) a determinação da fitotoxicidade de um elemento deve se basear na redução do crescimento ou produção, visualização dos sintomas, e avaliação da concentração no tecido. Na Tabela 3 pode-se observar as concentrações normais e críticas para os micronutrientes e metais potencialmente tóxicos no tecido foliar.

Os teores normais de Cd no tecido foliar variam entre 0,1 a 2,4 mg kg<sup>-1</sup> (BOWEN, 1979) e sua absorção pode ocorrer nas raízes e nas folhas. A baixa frequência de sintomas de fitotoxicidade com esse elemento está associada, provavelmente, ao seu acúmulo nas raízes, como também, a reações de antagonismo com o Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (PAGE et al., 1983). Avaliando a tolerância de cana-de-açúcar a metais, Sereno (2004) observou que as plântulas mantiveram seu crescimento mesmo a 250 µM de Cd, com concentração na parte aérea de 305 e 254 mg kg<sup>-1</sup>, após 11 e 33 dias de cultivo, respectivamente, indicando potencial de tolerância da cana a esse metal. Chama ainda atenção a autora, que as raízes das plântulas exibiram concentrações elevadas, translocando quantidades significativas para a parte aérea.

Tabela 3 - Concentrações normais e críticas para alguns metais potencialmente tóxicos em plantas.

Elementos	Faixa normal			Concentração crítica nas plantas	
	Bowen (1979)	Malavolta (1989) <sup>(1)</sup>	Embrapa (1999) <sup>(2)</sup>	(a)	(b)
			mg kg <sup>-1</sup>		
Cádmio	0,1 – 2,4	-	-	5 - 30	4 - 200
Chumbo	0,2 - 20	-	-	30 - 300	-
Cobre	5 - 20	8 - 10	6 – 15	20 - 100	5 - 64
Cromo	0,03 - 14	-	-	5 - 30	2 - 18
Ferro	-	200 - 500	40 – 250	-	-
Manganês	-	100 - 250	25 – 250	-	-
Níquel	0,02 – 5	0,1 – 5,0	-	10 - 100	8 - 220
Zinco	1 - 400	25 - 50	10 - 50	100 - 400	100 - 900

<sup>1)</sup>Teores adequados para a cultura da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo;

<sup>2)</sup>Teores adequados para a cultura da cana-de-açúcar no Brasil;

a)(KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), acima destes valores ocorre toxidez;

b)(McNICHOL; BECKETT, 1985), valores capazes de diminuir em 10% o crescimento das plantas.

Resultado semelhante foi observado por Segura-Muñoz e colaboradores (2006) em plantas de cana-de-açúcar cultivadas em Latossolo, próximo a estação de tratamento de esgoto no município de Ribeirão Preto, SP, obtendo teores de 0,13 e 0,23 mg kg<sup>-1</sup> nas folhas e raízes, respectivamente. Na área controle as concentrações foram aproximadamente 10 vezes menores correspondendo a 0,012 e 0,055 mg kg<sup>-1</sup>, em folha e raiz na mesma ordem. Em

vários trabalhos na literatura com a mesma cultura, o teor desse elemento encontra-se abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado (CAMILOTTI et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2002a; OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

Nas plantas em geral, as raízes apresentam maiores concentrações de Cu em relação a parte aérea. Segundo Reeves e colaboradores (1995) plantas com tolerância normal a metais apresentam concentração de Cu variando de 5 a 20 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca. Sereno (2004) avaliando a tolerância de cana-de-açúcar a metais, em uma solução de 100 µM, obteve um acúmulo de Cu de 553 mg kg<sup>-1</sup> nas raízes e 31 mg kg<sup>-1</sup> na parte aérea, com a inibição de crescimento de 48%. Considerando a produtividade média da cana-de-açúcar de 120 t ha<sup>-1</sup> e do milho 20 t ha<sup>-1</sup>, para práticas de fitorremediação, espera-se que a planta de cana-de-açúcar seja capaz de extrair 10 kg a mais (40%) de Cu nas mesmas condições. Concluiu ainda a autora que a cana-de-açúcar tem demonstrado possuir tolerância natural a doses elevadas de Cu translocando quantidades significativas para a parte aérea.

Em plantas de cana-de-açúcar, cultivadas em Latossolo Amarelo Distrófico, Oliveira e colaboradores (2002a) encontraram teores de Cu em folhas “+1” variando de 5,04 a 6,72 mg kg<sup>-1</sup> e 4,59 a 4,99 mg kg<sup>-1</sup> nos anos agrícolas 1996/97 e 1997/98, respectivamente. No caldo os teores variaram de 0,17 a 0,41 mg kg<sup>-1</sup> e de 0,41 a 0,89 mg kg<sup>-1</sup>, na mesma sequência. Os teores foliares observados encontram-se abaixo das concentrações normais propostas por Malavolta (1989) e Embrapa (1999). Valores mais elevados de 67,7 e 140,6 mg kg<sup>-1</sup> na folha e raiz, respectivamente foram observados por Segura-Muñoz e colaboradores (2006) em áreas contaminadas, cultivada com cana-de-açúcar.

O teor normal de Ni na matéria seca varia de 0,1 a 5 mg kg<sup>-1</sup>. Seu transporte e armazenamento parecem ser controlados metabolicamente, sendo um metal móvel nas plantas, com provável acúmulo em folhas e sementes. Em condições de excesso a absorção da maioria dos elementos é diminuída, o que pode ser provocado por danos nas raízes (MALAVOLTA, 1980).

Em estudo de acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça, em Latossolo Vermelho Distroférico argiloso, Camilotti e colaboradores (2007) observaram maiores teores foliares de Ni (2,3 mg kg<sup>-1</sup>) nos tratamentos com lodo de esgoto e 1,7 mg kg<sup>-1</sup> nos tratamentos com vinhaça, enquanto que o tratamento testemunha apresentou um valor intermediário de 2,0 mg kg<sup>-1</sup>. Contraditoriamente, Oliveira e Mattiazzo (2001) em Latossolo Amarelo Distrófico, adubado com lodo de esgoto e Oliveira e colaboradores (2002a) adubando o mesmo solo com composto de lixo urbano, observaram

nas amostras de folhas “+ 1” colmo e caldo que os teores de Ni encontravam-se abaixo do limite de detecção.

A absorção de  $Pb^{2+}$  pelas plantas, segundo Berton (1992) sofre a competição do  $Ca^{2+}$ , dificultando a absorção radicular daquele, fazendo com que a sua incorporação no vegetal seja baixíssima. Os teores médios foliares considerados normais variam de 0,2 a 20  $mg\ kg^{-1}$  (Tabela 3).

Em função da sua baixa mobilidade na planta, o Pb é pouco translocado para a parte aérea, concentrando-se nas raízes. Segundo Adriano (1986) o movimento no apoplasto diminui o transporte de Pb no xilema porque o mesmo é complexado na forma de compostos insolúveis na parede celular, o que deve contribuir para diminuir seu efeito tóxico para as plantas. Essa maior concentração de Pb nas raízes foi observada por Segura-Muñoz e colaboradores (2006) avaliando metais em amostras de cana-de-açúcar cultivada em Latossolo próximo a estação de tratamento de esgoto, com valores médios de 7,95; 6,71 e 2,09  $mg\ kg^{-1}$  para raiz, colmo e folhas, respectivamente. Em área não contaminada os teores na raiz, colmo e folhas reduziram respectivamente para 2,01; 2,28 e 1,84  $mg\ kg^{-1}$ .

Resultado diferente foi obtido por Camilotti e colaboradores (2007) em plantas de cana-de-açúcar, cultivadas em Latossolo Vermelho Distroférico argiloso tratados com lodo de esgoto e vinhaça, observando teores de Pb maiores nas folhas (18,7 a 20,3  $mg\ kg^{-1}$ ) em relação ao colmo (1,3 a 2,3  $mg\ kg^{-1}$ ). Na mesma cultura, em Latossolo Amarelo Distrófico de Piracicaba, SP, tratado com lodo de esgoto e lixo urbano não foi detectado teores de Pb, nas amostras de folhas, caldo e colmo, pois estiveram abaixo dos limites de determinação do método analítico empregado (OLIVEIRA et al., 2002a; OLIVEIRA ; MATTIAZZO, 2001).

Os teores foliares de Zn em diferentes espécies vegetais segundo Bowen (1979) variam entre 1 a 400  $mg\ kg^{-1}$ . No tecido vegetal da cana-de-açúcar os teores considerados adequados, de acordo com Malavolta (1989) e Embrapa (1999), estão entre 25 a 50 e 10 a 50  $mg\ kg^{-1}$ , respectivamente. Para Kabata-Pendias e Pendias (2001) e McNichol e Beckett (1985) a faixa de concentração de 100 a 400 e 100 a 900  $mg\ kg^{-1}$ , nesta sequência, começa a tornar tóxico às plantas (Tabela 3).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) as raízes das plantas contêm muito mais Zn do que a parte aérea. Todavia, com o excesso de Zn o mesmo é translocado das raízes e acumulados na parte aérea, nos cloroplastos, membrana celular e fluído dos vacúolos. A presença de frações de Zn ligados a compostos orgânicos de baixo peso molecular nos fluidos

do xilema e outros extratos dos tecidos das plantas pode justificar a elevada mobilidade na planta.

Ratificando que em altas concentrações de Zn no solo o mesmo é translocado em quantidades apreciáveis para as folhas, Segura-Muñoz e colaboradores (2006) observaram incrementos nos teores foliares de Zn em plantas de cana-de-açúcar de 43,4 mg kg<sup>-1</sup> na área controle para 81,4 mg kg<sup>-1</sup> em área contaminada. Ao passo que, a concentração desse elemento nas raízes e colmos não sofreu alteração em relação às duas áreas.

Acréscimos nos teores de Zn em plantas de cana-de-açúcar em função da aplicação de doses de lodo de esgoto, no ano agrícola 1996/97, foram observados por Oliveira e Mattiazzo (2001) com efeito significativo sobre os teores na folha “+1” e no colmo de 13,58 a 21,10 mg kg<sup>-1</sup> e 4,16 a 8,46 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente; para o caldo não foram verificados efeitos significativos com teores de 0,56 a 1,14 mg kg<sup>-1</sup>. No ano agrícola 1997/98 as variações observadas foram de 13,40 a 21,00 mg kg<sup>-1</sup>; 5,23 a 9,58 mg kg<sup>-1</sup> e 1,05 a 1,41 mg kg<sup>-1</sup>, para folha, colmo e caldo, respectivamente.

O Mn é absorvido na forma de Mn<sup>2+</sup>, existindo uma correlação direta entre o teor solúvel do elemento no solo e a concentração na planta. Entretanto, concentrações altas de K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> no solo, também podem contribuir para a redução na absorção de Mn pelas plantas (MALAVOLTA, 1980).

É o segundo metal mais absorvido pela cana-de-açúcar depois do Fe, apresentando, de acordo com Malavolta (1989) e Embrapa (1999), teores foliares considerados normais, variando de 100 a 250 mg kg<sup>-1</sup> e 25 a 250 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Ainda segundo Malavolta (1994) teores tóxicos desse elemento no tecido vegetal encontra-se na faixa mínima de 225 mg kg<sup>-1</sup>, mediana 500 mg kg<sup>-1</sup> e máxima de 1 200 mg kg<sup>-1</sup>.

Segundo Segura-Muñoz e colaboradores (2006) a cana-de-açúcar apresenta elevada capacidade de reter Mn em seus tecidos, exibindo concentrações tóxicas de 561,6; 466,2 e 283,3 mg kg<sup>-1</sup> na raiz, colmo e folha, respectivamente, quando cultivada em área contaminada e teores adequados de 153,5; 187,7 e 27,7 mg kg<sup>-1</sup> quando cultivada em área controle.

Avaliando a fertilidade do solo e nutrição de plantas de cana-de-açúcar com uso do lodo de esgoto e adubação fosfatada, Chiba (2005) verificou na área controle, teores foliares de Mn correspondentes a 51,87 e 66,47 mg kg<sup>-1</sup> em plantas com 10 e 16,5 meses de cultivo. A aplicação de adubo mineral e lodo de esgoto, em plantas com 10 meses, elevaram os teores foliares para 105,02 e 110,86 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Aos 16,5 meses observou-se valores

de 124,99 e 144,22 mg kg<sup>-1</sup>, na mesma sequência. Ressalta ainda o autor que, com o aumento das doses de P-mineral houve decréscimo dos teores foliares para 90,97 e 76,87 mg kg<sup>-1</sup> aos 10 e 16,5 meses, respectivamente. A mesma tendência de comportamento foi observada para o caldo, com teores na área controle de 7,27 mg L<sup>-1</sup>.

Entre os metais estudados o Fe é absorvido em maior quantidade pelas raízes da cana-de-açúcar, na forma de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. A faixa de teores foliares considerada normal, para a cultura da cana-de-açúcar, varia entre 200 a 500 mg kg<sup>-1</sup> (MALAVOLTA, 1989) e 40 a 250 mg kg<sup>-1</sup> (EMBRAPA, 1999). A eficiência das espécies vegetais em absorver o Fe parece estar relacionada com a capacidade das raízes efetuarem, na superfície externa do plasmalema, a redução do Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> de maior solubilidade.

Altas concentrações de Ca, Mg, Cu, Zn e principalmente Mn no solo, segundo Malavolta (1980) podem inibir competitivamente a absorção do Fe. Também altas concentrações de P no meio podem, além de solubilizar o Fe no solo, precipitá-lo na superfície das raízes, nos espaços intercelulares e no xilema. Afirma ainda Chiba (2005) que a aplicação de doses crescentes de P-mineral (0, 45, 90, 135 e 180 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) provocou decréscimos de 168,64 e 41,09 mg kg<sup>-1</sup> nos teores foliares de Fe, em plantas de cana-de-açúcar, após 10 e 16,5 meses de cultivo, em relação a testemunha 259,52 e 83,27 mg kg<sup>-1</sup>, correspondendo a 64,98 e 49,34%, respectivamente. Redução de 28,21% em relação a testemunha (5,21 mg L<sup>-1</sup>), também foi observada para os teores de Fe no caldo de cana de açúcar.

Para Foy (1984), o Mn e o Fe estão intimamente relacionados na nutrição de plantas e em alguns trabalhos tem-se usado a relação Fe/Mn em plantas superiores como indicador da toxidez de Mn. Vitti e Luz (1998) verificaram que em áreas com deficiência de Mn (má drenagem), a relação Fe/Mn nas folhas era de 2:1 (218 e 109 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente), enquanto na área sem problemas visuais essa relação era de 1:1 (111 e 101 mg kg<sup>-1</sup>), sugerindo haver uma inibição entre os mesmos, sendo o Fe<sup>2+</sup> mais absorvido que o Mn<sup>2+</sup> em condições de ambiente redutor.

Medeiros e colaboradores (2009), avaliando teores de micronutrientes e silício em folhas de cana-de-açúcar, cultivada em Argissolo Vermelho Amarelo, observaram que a concentração de Fe nas variedades RB72454 e SP791011 com o aumento de pH, foram de 71 e 53 mg kg<sup>-1</sup> menor que a testemunha 178 e 211 mg kg<sup>-1</sup>, correspondendo a um decréscimo de 66,4 e 33,8%, respectivamente.

## 2.4 MÉTODOS GEOFÍSICOS

### 2.4.1 Bases Físicas

O crescente avanço das atividades econômicas aliado ao desenvolvimento tecnológico e a necessidade de atender às demandas de bens e serviços da humanidade tem resultado em um modelo de desenvolvimento econômico de baixa sustentabilidade, ameaçando a conservação dos recursos naturais. A velocidade com a qual os processos de degradação ocorrem evidencia a necessidade do uso de técnicas eficazes nas ações de planejamento, monitoramento e fiscalização ambiental.

Nesse aspecto, os métodos geofísicos se sobressaem, em razão da sua natureza não-invasiva, da fácil aplicação dos ensaios e baixo custo operacional, aliados à possibilidade de aquisição de dados quase contínuos sobre a superfície. Isto permite uma análise espacial e temporal mais detalhada do fenômeno estudado e se mostra adequado para aplicação em diversos estudos (ELIS, 2008; FACHIN et al., 2006, LAGO et al., 2006).

O método da eletrorresistividade emprega uma corrente elétrica artificial que é introduzida no terreno através de dois eletrodos (A e B), medindo-se a diferença de voltagem em dois eletrodos de potencial (M e N). Isto permite calcular a resistividade aparente em subsuperfície e, conseqüentemente, a resistividade real através de processos de inversão. Por se tratar de um meio heterogêneo e anisotrópico, e por ser função do arranjo de eletrodos, o valor da resistividade é considerado aparente (NASCIMENTO et al., 2008), podendo ser calculada a partir dos valores de corrente (I) e de voltagem (V), obtidos segundo a expressão abaixo:

$$\rho_a = K \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (1.0)$$

$$K = \frac{2\pi}{(1|AM) - (1|AN) - (1|BM) + (1|BN)} \quad (2.0)$$

onde:

$\rho_a$  = resistividade elétrica aparente (ohm.m)

K = fator geométrico do arnajo de eletrodos utilizados (m)

$\Delta V$  = diferença de potencial entre os eletrodos M e N (mV)

I = intensidade de corrente que passa entre os eletrodos A e B (mA)

O fator  $K$  depende das distâncias entre os eletrodos de corrente (A e B) e de potencial (M e N).

Neste método as técnicas de aplicação dos ensaios em campo são divididas basicamente em técnicas de sondagem elétrica vertical (SEV) e de caminhamento elétrico, com grande variedade de configurações eletródicas, conferindo ao método grande versatilidade. Os ensaios de SEV são aplicados quando se deseja obter informações localizadas, observando a variação vertical do parâmetro físico. O caminhamento é utilizado com o objetivo de estudar a variação lateral da resistividade em uma profundidade de investigação teoricamente constante (ELIS, 2008; FERREIRA, 2002). Atualmente, arranjo de eletrodos mais elaborados, como o levantamento multi-eletrodo (2-D), permitem variações tanto verticais como horizontais ao longo da linha de levantamento, obtendo-se resultados bastante satisfatórios.

A partir da resistividade elétrica de um material a sua condutividade elétrica aparente ( $CE_a$ ) é facilmente encontrada, pela equação abaixo, pois são relações inversamente proporcionais.

$$CE_a = \frac{1}{\rho_a} \quad (3.0)$$

onde:  $CE_a$  = condutividade elétrica aparente ( $S\ m^{-1}$ )

$\rho_a$  = resistividade elétrica aparente (ohm.m)

Valores típicos de resistividade e condutividade de algumas variedades comuns de rochas, solos e contaminantes industriais estão apresentados na Tabela 4.

Embora as rochas e os solos sejam bastante resistivos, a presença de substâncias metálicas, argilas e sais dissolvidos, podem favorecer a passagem de corrente elétrica neles (BECEGATO; FERREIRA, 2005). Desta forma, considera-se que a resistividade e/ou a sua inversa a condutividade elétrica de solos e rochas sofre a influência de fatores como: composição mineralógica, porosidade, temperatura, saturação em água, quantidade e natureza dos sais dissolvidos (FACHIN et al., 2006; GALLAS et al., 2005; LAGO et al., 2006), tamanho, forma e distribuição das partículas sólidas; espessura e composição da dupla camada

catiônica dos argilominerais (FUKUE et al., 1999). Dentre esses fatores, de acordo com Elis (2008), os mais importantes são, teor de umidade e quantidade de sais dissolvidos, sendo que o aumento do valor desses fatores leva a uma diminuição dos valores de resistividade, permitindo a aplicação do método em estudos ambientais e hidrogeológicos.

Tabela 4 - Resistividades de algumas rochas, minerais e substâncias químicas comuns.

<b>Material</b>	<b>Resistividade (ohm.m)</b>	<b>Condutividade (Siemen/m)</b>
<b>Rochas ígneas e metamórficas</b>		
Granito	$5.0 \times 10^3$ a $1.0 \times 10^6$	$1.0 \times 10^{-6}$ a $2.0 \times 10^{-4}$
Basalto	$1.0 \times 10^3$ a $1.0 \times 10^6$	$1.0 \times 10^{-6}$ a $1.0 \times 10^{-3}$
Ardósia	$6.0 \times 10^3$ a $4.0 \times 10^7$	$2.5 \times 10^{-8}$ a $1.7 \times 10^{-3}$
Mármore	$1.0 \times 10^2$ a $2.5 \times 10^8$	$4.0 \times 10^{-9}$ a $1.0 \times 10^{-2}$
Quartzito	$5.0 \times 10^2$ a $2.0 \times 10^8$	$5.0 \times 10^{-9}$ a $1.0 \times 10^{-2}$
<b>Rochas sedimentares</b>		
Arenito	$8.0 \times 10^1$ a $1.0 \times 10^3$	$2.5 \times 10^{-4}$ a $1.25 \times 10^{-1}$
Folhelho	$2.0 \times 10^1$ a $2.0 \times 10^3$	$5.0 \times 10^{-4}$ a $5.0 \times 10^{-2}$
Calcário	$5.0 \times 10^1$ a $4.0 \times 10^2$	$2.5 \times 10^{-3}$ a $2.0 \times 10^{-2}$
<b>Solos e águas</b>		
Argila	$1.0 \times 10^0$ a $1.0 \times 10^2$	$1.0 \times 10^{-2}$ a $1.0 \times 10^0$
Aluvião	$1.0 \times 10^1$ a $8.0 \times 10^2$	$1.25 \times 10^{-3}$ a $1.0 \times 10^{-1}$
Água fresca	$1.0 \times 10^1$ a $1.0 \times 10^2$	$1.0 \times 10^{-2}$ a $1.0 \times 10^{-1}$
Água do mar	$2.0 \times 10^{-1}$	$5.0 \times 10^0$
<b>Substâncias químicas</b>		
Ferro	$9.074 \times 10^{-8}$	$1.102 \times 10^7$
Cloreto de Potássio 0,01 M	$7.08 \times 10^1$	$1.413 \times 10^0$
Cloreto de Sódio 0,01 M	$8.43 \times 10^{-1}$	$1.185 \times 10^0$
Ácido Acético 0,01 M	$6.13 \times 10^0$	$1.63 \times 10^{-1}$

Fonte: Keller e Frischknecht e Danieles e Alberty (apud FERREIRA, 2002).

A integração dos dados obtidos pelo método da eletrorresistividade com outros métodos geofísicos, a exemplo da polarização induzida tem sido amplamente relatada na literatura, com resultados satisfatórios, fornecendo informações importantes e reduzindo a ambiguidade na interpretação dos dados geofísicos (AMORIM JÚNIOR; LIMA, 2007; LAGO et al.; 2006).

Conforme Summer (1976 *apud* LAGO et al., 2006) a polarização induzida (IP) consiste num fenômeno físico elétrico, estimulado pela transmissão de uma corrente elétrica pulsante e periódica no subsolo, evidenciada como uma resposta defasada de voltagem nos materiais

terrestres. Observa-se no solo que, após um decréscimo inicial elevado a voltagem decai gradualmente para zero. Nesta condição, o solo atua como um condensador que armazena carga elétrica, ou seja, fica polarizado eletricamente. A medida dessa resposta é definida como curva de relaxação ou transiente, indicando a presença de material polarizável, sendo esta a base do método IP (MOURA; MALAGUTTI FILHO, 2003). O parâmetro mais utilizado é a cargabilidade aparente  $m_a$  ( $\text{mV V}^{-1}$ ), definida como a área delimitada pela curva de decaimento, estendida por um certo intervalo de tempo  $\Delta t$ , normalizada pela  $\Delta V_c$  ao final do período ligado e calculada pela equação:

$$m_a = \frac{A}{\Delta V} = \frac{I}{\Delta V_c} \int_{t_1}^{t_2} v(t) dt, \quad (4.0)$$

sendo  $m_a$  medida em um intervalo de tempo pouco depois da corrente no sistema transmissor ser desligada. Assim como a eletrorresistividade, o método de polarização induzida permite a realização de sondagens, utilizando várias configurações eletródicas.

#### 2.4.2 Aplicações de métodos geofísicos em estudos de solos e rochas

Existe uma variedade de métodos geofísicos sendo sua escolha determinada em função dos objetivos de estudo. Registros da literatura têm evidenciado os métodos da eletrorresistividade, eletromagnético indutivo e o georadar (GPR) como os mais eficientes na identificação de contaminantes em subsuperfície (AQUINO, 2000; SHIRAIWA et al., 2002; LAGO, 2004). A versatilidade dos levantamentos elétricos e eletromagnéticos, segundo Ferreira (2002), deve-se ao fato dos índices de resistividade apresentar uma variação muito mais acentuada, se comparados aos valores de outras propriedades físicas mapeadas por métodos geofísicos.

Fachin e colaboradores (2006), avaliando a aplicação de métodos geofísicos para identificar áreas contaminadas por resíduos de curtume, em solos de textura argilo-arenosa, em Várzea Grande (MT), classificaram os intervalos de resistividade elétrica ( $\rho_a$ ), condutividade elétrica aparente ( $CE_a$ ), e atenuação do sinal de radar de penetração do solo (GPR) que, sugestivamente, identificam e separam as zonas contaminadas. De acordo com a classificação proposta, as áreas contaminadas (AC) apresentam condutividade elétrica

aparente  $> 40 \text{ mS m}^{-1}$ , resistividade  $< 30 \text{ ohm.m}$  e elevadas atenuações da onda eletromagnética do GPR. As áreas suspeitas de contaminação (AS) mostram valores de  $CE_a$  entre 20 a  $40 \text{ mS m}^{-1}$ ,  $\rho_a$  entre 30 a  $40 \text{ ohm m}^{-1}$  e atenuação GPR intermediária; enquanto as áreas não contaminadas (AN) apresentam baixa atenuação da onda eletromagnética do GPR,  $CE_a < 40 \text{ mS m}^{-1}$  e resistividades mais altas  $\rho_a > 50 \text{ ohm.m}$ .

Gallas e colaboradores (2005), avaliando contaminação por chorume e sua detecção por resistividade, em solos originados de rochas basálticas, na Bacia do Paraná, município de Londrina – PR, observaram contrastes de resistividade bastante nítidos, possibilitando estabelecer uma correlação entre as zonas de resistividade mais baixa ( $< 40 \text{ ohm.m}$ ) e a contaminação por chorume, bem como indicação das direções dos fluxos de contaminação. Segundo esses autores, este comportamento é explicado em razão da condução da corrente elétrica na natureza processar-se principalmente da forma iônica. Consequentemente, os substratos com um eletrólito rico em íons, como o chorume, permitirão que a corrente elétrica se propague com maior facilidade, resultando em anomalias de baixa resistividade.

Estudo desenvolvido para avaliar a contaminação do solo pelo uso da vinhaça empregando o método da eletrorresistividade, em solo argiloso originado de rochas basálticas e sedimentares, nos domínios da Bacia Sedimentar do Paraná, na região de Ribeirão Preto – SP, demonstrou que o método geofísico utilizado foi adequado para detectar e mapear a influência da vinhaça no solo, caracterizada por baixos valores de resistividade, variando entre 10 e  $90 \text{ ohm.m}$ . Os baixos valores encontrados foram atribuídos à influência dos sais presentes na vinhaça e à retenção de água em solo argiloso, intensificada pelas forças matriciais e pelos teores elevados de matéria orgânica presente no contaminante (CRUZ et al., 2008).

Alterações nas características radiométricas e de resistividade do solo em função da aplicação de fertilizantes em um Latossolo Vermelho de textura franco-argilo-arenosa, no Distrito Federal, foram observadas por Nascimento e colaboradores (2008). As parcelas que receberam fertilizantes apresentaram valores médios de resistividade entre 2 000 e 8 000  $\text{ohm.m}$ , enquanto no Cerrado, em condições naturais, os valores observados foram de aproximadamente 42 000  $\text{ohm.m}$ . Os menores valores, cerca de 2 000  $\text{ohm.m}$  corresponderam às parcelas que receberam calcário; valores entre 2 000 a 4 000  $\text{ohm.m}$  onde foram adicionados KCl e superiores a 4 000  $\text{ohm.m}$  onde houve adição de superfosfato triplo. De acordo com os autores, é provável que a redução da resistividade esteja diretamente

relacionada com a solubilidade dos fertilizantes na água intersticial. Os resultados obtidos por meio da radiação gama não possibilitaram diferenciar os tratamentos.

Em estudos de reconhecimento de solos por meio de resistividade elétrica e radiação gama, no Jardim Botânico de Brasília, DF, em áreas de Cambissolo (teor de argila + silte de 36%), Solo Litólico (argila + silte = 40%), Latossolo Vermelho (argila + silte entre 19% a 91%) e Latossolo Vermelho Amarelo (argila + silte de 21 a 74%), Nascimento e colaboradores (2004) observaram valores de resistividade aparente abaixo de 15 000 ohm.m para solos argilosos e entre 15 000 e 30 000 ohm.m para solos arenosos. De acordo com os autores, a influência da textura na variação da resistividade deve-se a forma como esta interfere nas propriedades físicas e químicas do solo. Em relação às propriedades físicas, solos argilosos apresentam maior porosidade, predominando microporos, com maior capacidade de retenção de água em relação aos solos arenosos. Deste modo, a condução da eletricidade pelos íons em solução na água intersticial é facilitada. Quanto às propriedades químicas e mineralógicas solos argilosos apresentam maior capacidade de retenção de íons metálicos, os quais favorecem a condução elétrica, contribuindo para sua menor resistividade em relação aos solos arenosos.

Machado e colaboradores (2006), mapeando a condutividade elétrica (CE) de um Latossolo Vermelho Distroférico por meio de sensor de contato de campo, obtiveram valores variando de 1,9 a 13,7 mS m<sup>-1</sup>, com média de 5,2 mS m<sup>-1</sup>, apresentando coeficiente de determinação entre CE e o teor de argila, nas camadas de 0 a 5 e 5 a 10 cm, de 0,77 e 0,78, respectivamente. De acordo com Kachanoski e colaboradores (1988) íons presentes na dupla camada difusa de partículas de argila são capazes de conduzir eletricidade, mesmo em baixos teores de umidade. A importância da textura na resistividade do solo foi também evidenciada por Nascimento e colaboradores (2003) ao afirmarem que variações no teor de areia fina de 10% podem causar alterações de até 10 000 ohm.m na resistividade nos Latossolos.

Além da argila, os teores de matéria orgânica podem influenciar na CE e na resistividade do solo. Oliveira e colaboradores (2002b), estudando as alterações em atributos químicos de um Latossolo Amarelo Distrófico pela aplicação de compostos de lixo urbanos, observaram aumento linear na CE do solo até aos 210 e 270 dias após a incorporação do composto de lixo (DAIC) no primeiro e segundo ano agrícola, respectivamente. Os maiores valores de CE foram observados aos 30 DAIC, com acréscimos de até 339% (445,8 μS cm<sup>-1</sup>) e 336% (401,8 μS cm<sup>-1</sup>), em relação a testemunha (101,6 e 127,3 μS cm<sup>-1</sup>), no primeiro e segundo ano agrícola, respectivamente. Segundo os autores, o aumento na CE do solo deveu-

se, provavelmente, à degradação da matéria orgânica do resíduo e a consequente solubilização predominante de íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

A correlação entre as medidas de resistividade e condutividade elétrica com um grande número de propriedades físicas e químicas do solo tem incentivado a aplicação de métodos geofísicos no âmbito da ciência do solo (BECEGATO; FERREIRA, 2005; MOLIN et al., 2005; NASCIMENTO et al., 2008), possibilitando a definição de zonas homogêneas de manejo. Neste aspecto, McBride e colaboradores (1990) consideram que as medidas de condutividade elétrica, e, conseqüentemente resistividade, podem fornecer uma visão integrada dos fatores relacionados com a produtividade agrícola.

Em Latossolo Vermelho, Cambissolo Háptico e Neossolo Litólico, cultivados com milho e soja, no município de Carambei- PR, Molin e colaboradores (2005) observaram correlação significativa e positiva entre os valores de condutividade elétrica (CE) e os teores de umidade e argila, apresentando coeficiente de correlação de 0,27 e 0,15 na profundidade de 0 a 20 cm, respectivamente. Para a profundidade de 20 a 40 cm os coeficientes foram de 0,26 e 0,33, na mesma ordem. Valores mais altos de coeficiente de correlação foram obtidos por Banton e colaboradores (1997) de 0,64 e 0,53 entre a resistência elétrica e o teor de argila em solo seco e úmido, respectivamente.

Becegato e Ferreira (2005), avaliando a resistividade de solos agrícolas no noroeste do Estado do Paraná em áreas de Nitossolo Vermelho Eutrófico, Latossolo Vermelho Eutroférico textura argilosa, derivados de rocha basáltica e Latossolo Vermelho Distrófico textura média originário de arenito observaram correlação linear negativa entre a resistividade aparente e os teores de argila com  $r = -0,72$  e  $r = -0,74$  para as profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm, respectivamente. Os valores de resistividade em solo areno-argiloso variaram de 131,88 a 647,03 ohm.m, com teores de argila entre 140 e 470 g  $\text{kg}^{-1}$ . Nos solos argilosos a variação foi de 24,79 a 336,43 ohm.m para 460 e 920 g  $\text{kg}^{-1}$  de argila. Ressaltam ainda os autores que a distribuição espacial da resistividade possibilitou diferenciar nitidamente solos argilosos dos de textura mista, sendo uma ferramenta importante na elaboração do mapa de solos, principalmente para delimitar os contornos das unidades pedológicas.

Empregando métodos de eletrorresistividade e de polarização induzida (IP) em área de disposição de resíduos urbanos, no município de Rio Claro, SP, Moura e Malagutti Filho (2003) confirmaram que a interpretação conjunta dos métodos, além de reduzir a ambigüidade do modelo, permite determinar os diferentes litotipos, identificando materiais silte-arenosos de baixa polarizabilidade e materiais silte-argilosos com altos valores de polarizabilidade, o

que não foi possível apenas com os dados de resistividade. Os baixos valores de resistividade (inferiores a 150 ohm.m) refletiram elevadas concentrações de íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^{2-}$  os quais contribuíram para o aumento da condutividade elétrica do percolado.

A eficiência da aplicação integrada de métodos geofísicos foi também ressaltada por Lago e colaboradores (2006) na caracterização geoambiental da área do aterro sanitário de Bauru-SP, chamando atenção para o fato de que, muitas vezes, só dados de resistividade não permite discriminar argila e água com elevada concentração salina, como no caso de contaminação por chorume, sendo a combinação com IP importante, pois auxilia na diferenciação entre zonas com argila (que se polarizam) de áreas contaminadas com chorume que não se polarizam devido a elevada condutividade iônica. Neste trabalho as zonas de material natural foram caracterizadas por valores de resistividade  $> 40$  ohm.m e baixos valores de cargabilidade  $< 10 \text{ mV V}^{-1}$ . A cava preenchida com resíduos apresentou altos valores de cargabilidade, relacionado à presença de materiais como: latas, papéis, pilhas e restos de metais. Na zona saturada os valores de cargabilidade foram  $< 4 \text{ mV V}^{-1}$  sugerindo a ocorrência de contaminação pela migração de chorume, uma vez que, água subterrânea com sais dissolvidos e chorume não se polarizam devido a elevada condutividade iônica dos fluidos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O presente trabalho foi desenvolvido na Zona Canaveira do Recôncavo Baiano, nas unidades agrícolas da Usina Unial, com sede localizada no município de Amélia Rodrigues, BA (Figura 1). De acordo com a classificação de Köppen, o clima da região é tropical chuvoso do tipo Am, apresentando temperatura média superior a 18°C no mês mais frio e média anual de 24°C. A precipitação pluviométrica no mês mais seco é inferior a 60 mm e a média anual de 1 250 mm, com período mais úmido nos meses de abril, maio e junho. A vegetação primária original era do tipo subperenifólia, restando apenas alguns remanescentes, devido ao cultivo expressivo de cana-de-açúcar na região, iniciado desde o Brasil Império.

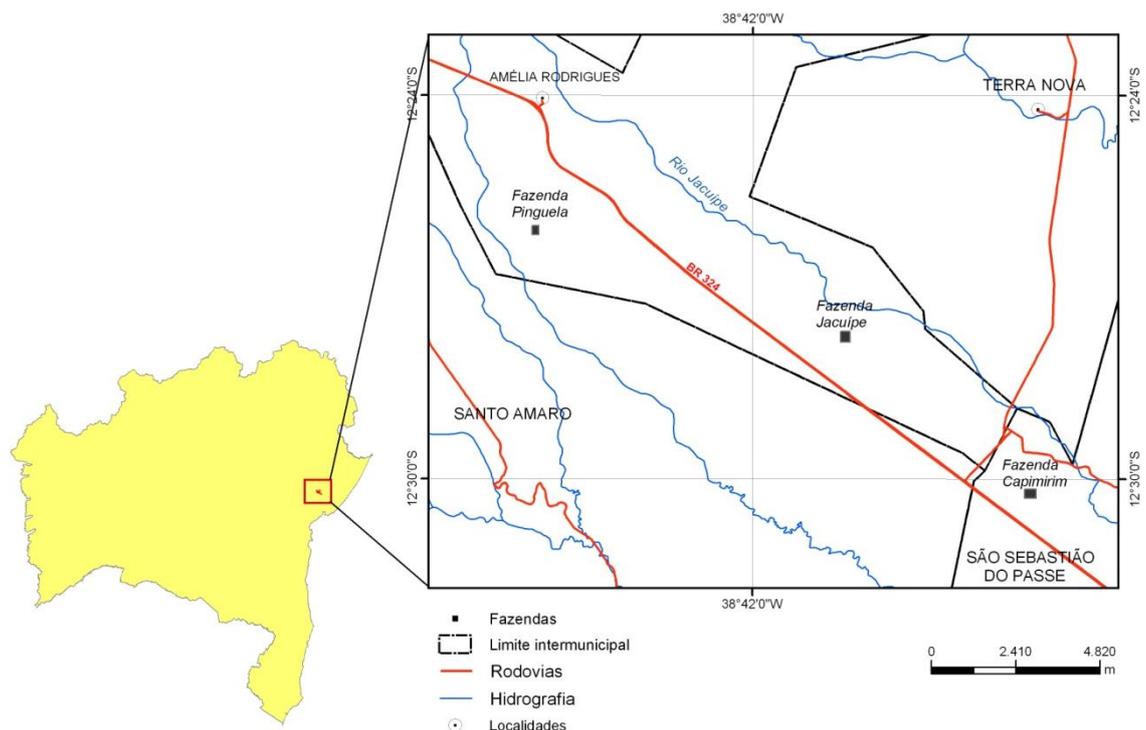
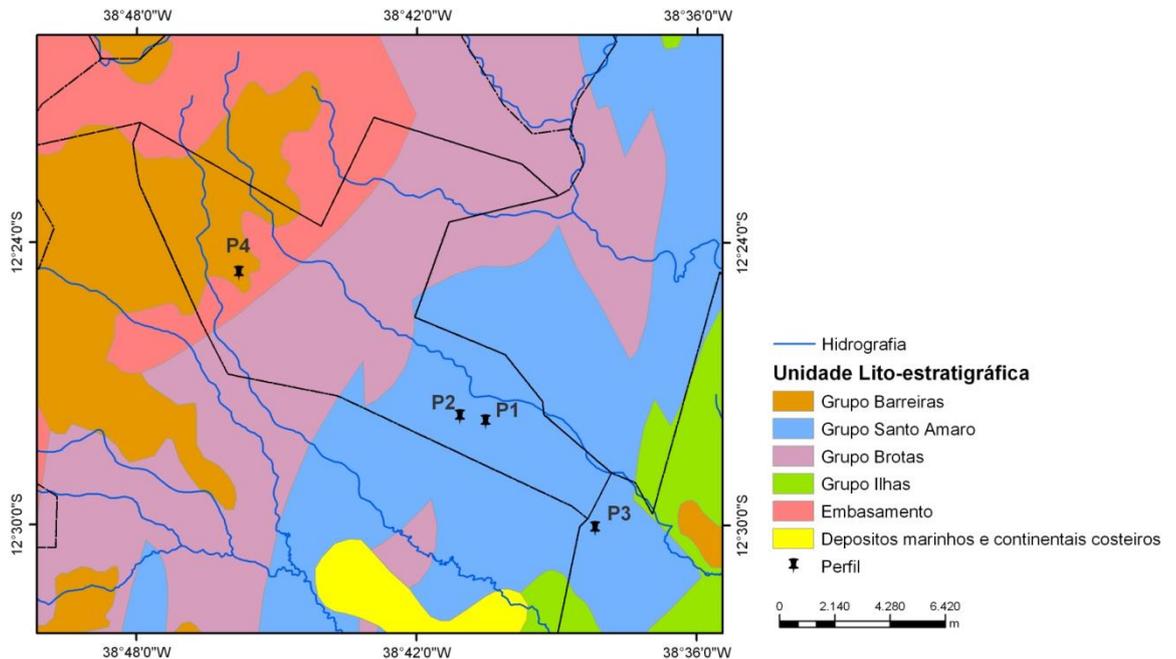


Figura 1 – Localização das áreas de estudo.

A área está inserida no domínio da Bacia Sedimentar do Recôncavo, com relevo de topos aplanados, bordas desniveladas com degraus e planos embutidos às encostas de forma predominantemente convexas, dissecadas nas rochas sedimentares arenosas e argilosas.

A geologia da área é caracterizada por sedimentos do Cretáceo Inferior e Terciário, Grupo Santo Amaro – Formação Candeias e a Formação Barreiras, respectivamente (Figura 2).



Fonte: CPRM (2010)

Figura 2 - Mapa geológico da área.

A Formação Candeias é constituída por um folhelho de coloração cinza-chumbo, basal, seguido de folhelhos sílticos, cinza-esverdeados, calcíferos, micáceos, carbonosos e ricos em ostracóides. Na parte superior da formação há intercalações de lentes de arenitos cinza e calcários criptocristalinos. A Formação Barreiras capeia parte da bacia do Recôncavo e do substrato cristalino, sendo constituída por camadas arenosas e argilosas, por vezes conglomeráticas (EMBRAPA, 1977).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

### 3.2.1 Abertura de trincheiras e coleta de amostras

Para reconhecimento das classes de solos foram abertas em junho de 2007, quatro trincheiras, com dimensões de 1,5 m de comprimento por 1,2 m de largura e profundidade

variando entre 1,5 a 2,0 m. Sendo duas na Fazenda Jacuípe (P1 e P2), uma na Fazenda Capimirim (P3) e uma na Fazenda Pinguela (P4). Para obtenção das coordenadas de cada trincheira, utilizou-se o GPS Garmin, projeção UTM e Datum SAD 69 (Figura 3).

A descrição morfológica e a coleta das amostras nos perfis analisados foram realizadas conforme Santos e colaboradores (2005). As amostras coletadas nos diferentes horizontes foram postas para secar ao ar, até atingirem 4 a 6% de umidade, passadas em peneira de malha 2 mm, obtendo-se terra fina seca ao ar (TFSA), nas quais foram analisadas as propriedades físicas, químicas e mineralógicas.

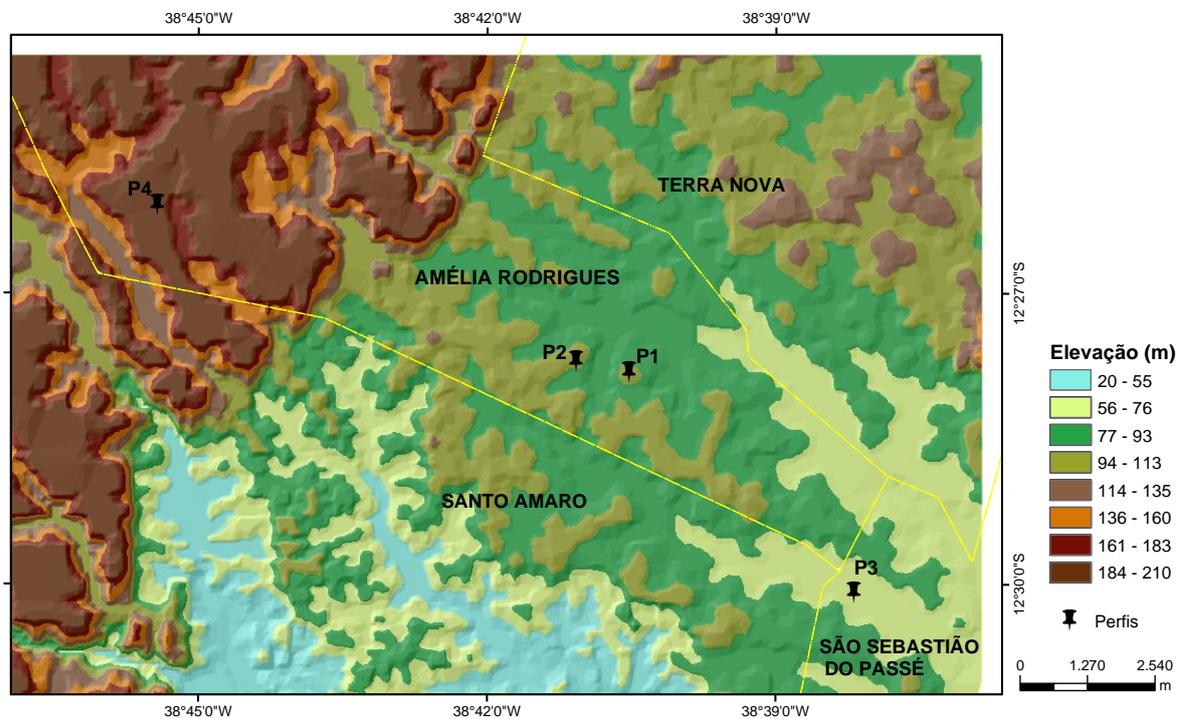


Figura 3 - Mapa altimétrico da área e da localização dos perfis para caracterização dos solos.

### 3.2.2 Caracterização física dos solos

As características físicas analisadas foram: densidade do solo, determinada pelo método do torrão parafinado; densidade das partículas pelo método do balão volumétrico; análise granulométrica e de argila dispersa em água pelo método da pipeta, conforme metodologia proposta pela Embrapa (1997). A partir dos resultados obtidos calculou-se a relação silte/argila, o grau de flocculação da argila e o volume de poros total, utilizando as fórmulas:

$$GF = \frac{AT - ADA}{AT} \times 100 \quad (5.0)$$

onde: GF = grau de floculação (%)

AT = argila total (dispersão com NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>)

ADA = argila dispersa em água

$$VPT = \frac{Dp - Ds}{Dp} \times 100 \quad (6.0)$$

sendo: VPT = volume de poros totais (cm<sup>3</sup> 100 cm<sup>-3</sup>)

Dp = densidade média da spartículas (g cm<sup>-3</sup>)

Ds = densidade do solo (g cm<sup>-3</sup>)

### 3.2.3 Caracterização química dos solos

As determinações químicas realizadas foram: (i) pH em água, KCl e CaCl<sub>2</sub> - determinados em potenciômetro, com eletrodo de vidro, empregando-se a relação terra solução 1:2,5; (ii) alumínio, cálcio e magnésio trocáveis - extração com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e titulação com solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>; (iii) acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>) - extração com acetato de cálcio [(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> Ca.H<sub>2</sub>O], 0,5 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,0 e titulação com solução NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>; (iv) matéria orgânica - método volumétrico pelo dicromato de potássio; (v) fósforo disponível, potássio e sódio trocáveis - extração com solução duplo-ácida Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>) e determinação por colorimetria para P e fotometria de chama (K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>); (vi) carbonato de cálcio - extração com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e titulação com solução de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>. Todas as análises foram realizadas conforme metodologia da Embrapa (1998).

Com base nos resultados das análises químicas e utilizando as expressões abaixo, calculou-se:

- Soma de bases trocáveis (SB) - soma dos teores de K, Ca, Mg e Na trocáveis, expressos em cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>:

$$S = K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^{2+} \quad (7.0)$$

- Capacidade de troca de cátions total ( $CTC_T$  pH 7,0) em  $cmol_c dm^{-3}$ :

$$CTC_T = S + (H^+ + Al^{3+}) \quad (8.0)$$

- Saturação por bases (V%):

$$V \% = \frac{S}{CTC_T} \times 100 \quad (9.0)$$

- Saturação por alumínio (m%):

$$m \% = \frac{Al^{3+}}{(S + Al^{3+})} \times 100 \quad (10)$$

Para avaliação da fertilidade do solo, os atributos analisados foram classificados segundo a Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais – CFSEMG (1999), considerando os horizontes diagnósticos em cada perfil analisado.

Com base nos resultados das análises físicas, químicas e descrição morfológica dos perfis, procedeu-se a classificação dos solos de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (EMBRAPA, 2006).

#### 3.2.4 Caracterização mineralógica dos solos

Para a análise mineralógica as amostras de solo foram submetidas à separação granulométrica, utilizando-se como dispersante solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A caracterização mineralógica foi feita por difração de raios X, utilizando-se tubo de cobalto e lâminas em pó não orientadas, na fração argila sem tratamento (*in natura*). Os difratogramas foram obtidos através de difratômetro de raios-X (DRX) Panalytical X – Pertpro, com radiação de cobalto (CoK $\alpha$ ), operado a 40 kV e corrente de 30mA, as irradiações promovidas variaram de 4 a 50<sup>0</sup> (2 $\theta$ ).

### 3.3 DETERMINAÇÕES DOS TEORES PSEUDO-TOTAIS DOS METAIS

As determinações dos teores pseudo-totais de Cd, Co, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Mn e Fe nas amostras dos horizontes de cada perfil foram feitas em triplicatas, pesando-se 250mg de TFSA, previamente trituradas em gral e passadas em peneira com malha de 150 $\mu$ m. A

extração foi feita em água-régia, adicionando-se 9 mL de HCl 37% e 3 mL de HNO<sub>3</sub> 65%, deixados em repouso a temperatura ambiente, por uma noite. Em seguida, foram postas no bloco digestor e a cada tubo foi adicionado um funil de vidro (com 3 cm de diâmetro). A temperatura foi gradualmente elevada para  $140 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , sendo os tubos retirados quando restava apenas 1 a 1,5 mL da mistura. Após resfriamento, adicionou-se 10 mL de HCl a 20% (v/v) e reaqueceu-se a  $80-90^{\circ}\text{C}$  por 20 minutos. Posteriormente os extratos foram filtrados e o volume ajustado para 25 mL. Utilizou-se o método descrito por McGrath e Cunliffe (1985), modificado por Fadigas (2002).

As determinações foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) em condições de operação conforme descrição no Quadro 1. As leituras obtidas nos extratos foram realizadas empregando-se os seguintes comprimentos de onda (nm): Cd (226,502), Co (228,616), Cr (267,716), Cu (324,754), Fe (259,940), Mn (257,610), Ni (231,604), Pb (220,353) e Zn (213,856), sugeridos por Abreu e colaboradores (2001).

Para interpretação dos teores pseudo-totais utilizou-se os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, propostos pela Cetesb (2005) classificados como valor de referência de qualidade – VRQ, valor de prevenção – VP e valor de intervenção – VI (Tabela 1).

Quadro 1 - Condições de operação do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) modelo ICP OES Varian Vista PRO.

Potência de medida (W)	1300
Tempo de integração do sinal (s)	1,0
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Vazão gás de nebulização (L/ min)	0,70
Vazão de bombeamento da amostra (mL/min)	0,70

### 3.4 DETERMINAÇÕES DOS TEORES FITODISPONÍVEIS DOS METAIS

#### 3.4.1 Identificação das unidades de amostragem e obtenção das amostras

As unidades de amostragem foram definidas de acordo com as práticas de manejo empregadas no cultivo da cana-de-açúcar pela Usina Unial, adotando-se como primeiro critério a separação dos lotes por classes de solo e, em seguida, o programa de adubação aplicado pela Usina em cada lote. Identificou-se nove unidades de amostragens e sete sistemas de manejo, conforme Quadro 2. Cada unidade é representada por cinco lotes, constituindo cinco repetições, com parcela experimental de  $\pm 10\ 000\ m^2$ .

Durante o mês de agosto de 2007 foram coletadas, em cada lote, 30 amostras simples de terra, nas entre-linhas da cultura, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm, obtendo-se, após homogeneização, uma amostra composta para cada profundidade, perfazendo um total de 90 amostras. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira inox com malha de 2 mm (TFSA).

Quadro 2 - Adubações realizadas pela Usina Unial em diferentes classes de solo.

SOLOS	TRATAMENTOS	DOSES
Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo)	Torta de filtro + nitrogênio (T + N)	T = 15 t ha <sup>-1</sup> N = 60 kg ha <sup>-1</sup>
	Vinhaça + nitrogênio (V + N)	V = 480 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> N = 60 kg ha <sup>-1</sup>
	Torta de filtro + nitrogênio + fósforo (T + N + P)	T = 15 t ha <sup>-1</sup> N = 60 kg ha <sup>-1</sup> P = 150 kg ha <sup>-1</sup>
Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz)	Nitrogênio + potássio (N + K)	N = 60 kg ha <sup>-1</sup> K = 40 kg ha <sup>-1</sup>
Luvissolo Crômico Órtico planossólico vértico (TCo)	Nitrogênio + potássio (N + K)	N = 60 kg ha <sup>-1</sup> K = 60 kg ha <sup>-1</sup>
Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx)	Nitrogênio + potássio (N + K)	N = 60 kg ha <sup>-1</sup> K = 120 kg ha <sup>-1</sup>
	Torta de filtro + nitrogênio + potássio (T + N + K)	T = 15 t ha <sup>-1</sup> N = 60 kg ha <sup>-1</sup> K = 120 kg ha <sup>-1</sup>

#### 3.4.2 Obtenção dos extratos e determinações analíticas

No estudo da fitodisponibilidade dos metais foram avaliadas quatro soluções extratoras:

- Extração com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> - foram pesadas 10 g de TFSA e adicionado 50 mL da solução extratora, agitando-se a 180 rpm durante 30 minutos (REED; MARTENS, 1996).

- Extração com solução de Mehlich 3 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $0,013 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{EDTA}$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,5) – adicionou-se 50 mL da solução extratora a 5 g de TFSA, agitando durante 5 minutos a 220 rpm (MEHLICH, 1984).

- Extração com DTPA – ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA,  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ) + trietanolamina (TEA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) + cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), a pH 7,30. Em 10 g de TFSA adicionou-se 20 mL da solução extratora, agitando-se por 2 horas a 220 rpm (LINDSAY; NORVELL, 1978).

- Extração com ácidos orgânicos: acético (43% =  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ), cítrico (31% =  $0,72 \text{ mol L}^{-1}$ ), láctico (21% =  $0,49 \text{ mol L}^{-1}$ ) e oxálico (5% =  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ), solução preparada com 0,4% de clorofórmio para inibir a atividade microbiana – adicionou-se 20 mL da solução extratora a 5 g de TFSA, agitando-se por 6 horas, com velocidade de 220 rpm (PIRES, 2003).

Em todos os métodos, após agitação em mesa agitadora horizontal circular, os extratos foram filtrados em papel filtro Whatman n. 42, através do processo de filtração lenta. As determinações analíticas foram feitas empregando espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

Para classificação dos teores fitodisponíveis utilizou-se como base os limites de interpretação propostos por Raij e colaboradores (1996) e a Comissão de Fertilidade do Solo do Rio Grande do Sul - CFSRS/SC (1994) para extração com DTPA e  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 2). Para os métodos de extração com ácidos orgânicos e Mehlich-3 ainda não foram editadas tabelas com classes de interpretação, utilizando neste último a tabela proposta por Alvarez e colaboradores (1999) para extração com Mehlich-1.

### 3.4.3 Cálculo do Limite de Quantificação (LQ)

Para identificar a menor concentração dos metais possíveis de serem determinadas com um nível aceitável de precisão e veracidade aplicou-se a seguinte equação:

$$LQ = 10 \frac{S_b}{incl. curva} \quad (11)$$

LQ = limite de quantificação

$S_b$  = desvio padrão das médias das leituras do branco

### 3.5 DETERMINAÇÕES DOS TEORES DE METAIS NO MATERIAL VEGETAL

#### 3.5.1 Obtenção e preparo das amostras

Para avaliação dos teores dos metais em plantas de cana-de-açúcar foram analisadas amostras de folhas e caldo. Na área útil de cada lote, por ocasião da colheita (agosto a setembro de 2008) foram coletadas 30 folhas "+ 1" (Figura 4), com base no sistema de ordenação de Kuijper (CLEMENTS, 1980).

O material coletado foi armazenado em sacos de papel, devidamente etiquetados e encaminhado para o Laboratório de Química e Fertilidade do Solo/UFRB, onde foi lavado sequencialmente, com água destilada, solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl e água deionizada. Após a lavagem selecionou-se o terço médio das folhas, retirando-se a nervura central e os limbos foliares foram colocados para secar em estufa de circulação forçada de ar a  $60^\circ \text{ C}$ , até peso constante. Após secagem, os limbos foram moídos em moinho tipo Willye TE 650 da TECNAL e armazenados para posterior extração (Figura 5).



Figura 4 - Posição da folha "+1" (primeiro colarinho visível) coletada para análise do tecido vegetal.

Durante a amostragem das folhas, foram coletados aleatoriamente 10 colmos em cada lote, os quais após lavagem foram triturados em máquina inox de caldo-de-cana para obtenção das amostras de caldo, as quais foram congeladas para posterior análise (Figura 6).

### 3.5.2 Extração e determinações analíticas do material vegetal

A extração dos metais em amostras de folhas e caldo foi feita por meio de digestão nitro-perclórica ( $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  5:1). Amostras do tecido foliar contendo 500 mg foram transferidas para tubo digestor de 80 mL e adicionado 8 mL da mistura ácida, mantendo a frio durante uma noite e colocadas em bloco digestor aquecendo lentamente até  $120^\circ\text{C}$ , mantendo-se nesta temperatura até cessar o desprendimento do vapor de  $\text{NO}_2$ , aumentando a temperatura para  $200^\circ\text{C}$  até cessar o desprendimento do vapor branco de  $\text{HClO}_4$ . Após resfriamento completou-se o volume do extrato para 50 mL com água destilada e deionizada, armazenando em geladeira para posterior determinação.



Figura 5 – Corte, lavagem, secagem e trituração do tecido foliar utilizado na extração.

Para a extração do caldo inicialmente colocou-se em tubo digestor 20 mL para secar em estufa a 90° C durante 24 horas, reduzindo o volume a aproximadamente 5 mL. Após esfriar adicionou-se 5 mL de ácido nítrico concentrado, permanecendo em digestão a frio, durante uma noite. Em seguida levou-se ao bloco digestor com temperatura de 100° C, repetindo esta operação cinco vezes durante o dia, com aumento gradual de temperatura até 120° C gastando-se 25 mL de ácido nítrico. Após evaporação do ácido nítrico e clareamento da solução (aproximadamente 15 minutos a 120° C) acrescentou-se 1 mL de ácido perclórico elevando a temperatura a 200°C. Completando a digestão após a obtenção de uma solução incolor e aparecimento de uma fumaça branca e densa de ácido perclórico (aproximadamente 15 minutos a 200° C). Depois de resfriarem-se os tubos, completou o volume com água deionizada para 50 mL.

As determinações analíticas dos metais nos extratos foram feitas empregando espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).



Figura 6 – Lavagem dos colmos para posterior trituração.

### 3.6 AQUISIÇÃO DE DADOS GEOFÍSICOS

As sondagens elétricas verticais (SEVs) de resistividade aparente ( $\rho_a$ ) e de cargabilidade aparente ( $m_a$ ) foram realizadas em seis perfis, em áreas sob cultivo de cana-de-açúcar, nas unidades agrícolas da Usina Unial, sendo quatro perfis (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub>) na Fazenda Jacuípe, em Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo), no mesmo lote de abertura da trincheira n° 1. Os perfis (P<sub>5</sub> e P<sub>6</sub>) na Fazenda Pinguela, em Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx), no lote onde foi aberta a trincheira n° 4.

As sondagens foram executadas com o arranjo Schlumberger, o qual utiliza quatro eletrodos alinhados e simetricamente dispostos, dois para injetar a corrente (A e B) e dois para a leitura de diferença de potencial (M e N). A separação de eletrodos de corrente (AB/2) utilizada variou progressivamente de 0,5 até 20 m, em progressão logarítmica, objetivando investigar o solo até 5 m de profundidade (Figura 7).

Os dados foram medidos com um equipamento SYSCAL-PRO de propriedade do Centro de Pesquisa em Geofísica e Geologia - CPGG/UFBA.

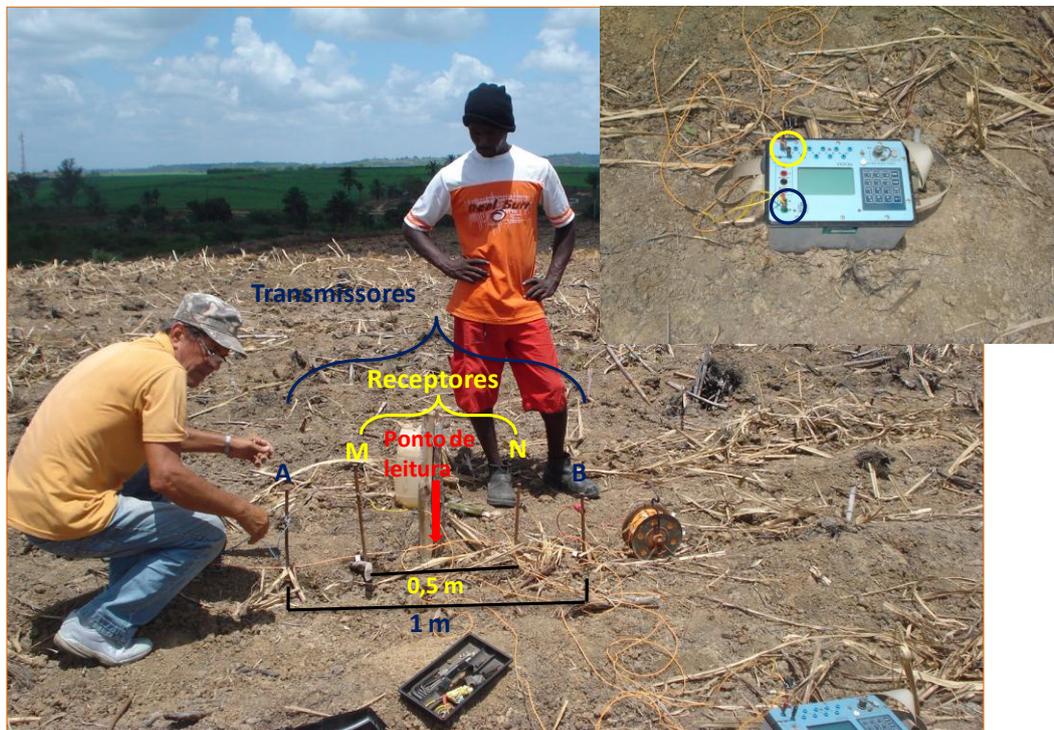


Figura 7 - Disposição e espaçamento dos eletrodos no arranjo Schlumberger. Em destaque equipamento utilizado para obtenção das medidas de resistividade e cargabilidade aparentes.

Os ensaios geofísicos foram realizados no mês de fevereiro de 2008, sendo executadas 17, 16, 31, 30, 17 e 15 SEVs nos perfis 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente, totalizando 126 SEVs.

Para auxiliar nas análises e interpretações das seções geolétricas de resistividade foram coletadas em cinco pontos de SEVs por perfil, durante as leituras, amostras de terra nas profundidades de 0 a 20, 20 a 40, 40 a 60 e 60 a 80 cm para obtenção dos teores de umidade. As amostras coletadas foram imediatamente acondicionadas em latas de alumínio de peso conhecido, devidamente lacradas, etiquetadas e pesadas. Em seguida foram colocadas em estufa, mantidas a temperatura de 105<sup>0</sup> C durante 24 horas, até peso constante (Figura 8). Após retiradas da estufa foram colocadas em dessecador e novamente pesadas, conforme metodologia da Embrapa (1997), obtendo-se a umidade em peso aplicando a seguinte fórmula:

$$u = \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad (12)$$



Figura 8 – Coleta de amostras de terra em diferentes profundidades e sequência de procedimentos analíticos para determinação da umidade do solo.

onde,

$u$  = umidade à base de massa ( $\text{g g}^{-1}$ )

$m_u$  = massa de solo úmida (g)

$m_s$  = massa de solo seco ( $105^\circ\text{C}$ )

Os resultados foram convertidos para umidade volumétrica a partir dos valores de densidade do solo ( $D_s$ ) determinados em cada horizonte dos solos estudados (Tabela 5), utilizando a fórmula:

$$\theta = u \times D_s \quad (13)$$

onde,

$\theta$  = umidade volumétrica ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ )

$D_s$  = densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$ )

Para obtenção da distribuição dos valores de resistividade ( $\rho$ ) e cargabilidade ( $m$ ) verdadeira no solo, fez-se uma inversão dos dados, utilizando o programa RES2DINV.EXE. Este programa automaticamente subdivide a sub-superfície em blocos elementares, aplicando em seguida um procedimento de inversão para determinar por mínimos quadrados o valor da resistividade verdadeira para cada bloco. Os resultados da inversão com o RES2DINV para os valores de resistividade, condutividade e cargabilidade foram exportados na forma de arquivos XYZ e interpolados em uma malha regular através do programa SURFER, versão 8 da *Golden Software Inc.*

Para análise de correlação linear simples entre as propriedades geofísicas e os atributos químicos e físicos dos solos, calculou-se a média da condutividade elétrica (CE) por profundidade, em cada perfil. As profundidades das leituras geofísicas foram agrupadas de acordo com a definição de espessura e profundidade correspondente a cada horizonte identificados na descrição morfológica dos perfis VCo e PAdx.

### 3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

#### 3.7.1 Estatística descritiva e teste de normalidade

Os dados das análises dos perfis, fitodisponibilidade e de condutividade elétrica foram inicialmente submetidos a análise da estatística descritiva obtendo-se medidas de posição (média, mediana e moda), de dispersão (amplitude, variância, desvio padrão, coeficiente de variação e desvio padrão da média), de assimetria e curtose. A identificação de valores *outliers* foram calculados a partir da dispersão interquartil (DQ), sendo o limite superior definido por  $(Q_3 + 1,5 DQ)$  e o inferior por  $(Q_1 - 1,5 DQ)$ , em que  $Q_1$  e  $Q_3$  são o primeiro e o terceiro quartil, respectivamente.

Visando a aplicação de técnicas estatísticas paramétricas, os dados acima citados, foram submetidos ao Teste de Lilliefors para avaliação de ajuste à distribuição normal. De acordo com esse teste, a hipótese de normalidade dos dados é rejeitada quando o valor de  $D_{cal} \geq D_{tab}$ , a um nível  $\alpha$  de significância com  $n$  observações, caso contrário não se rejeita  $H_0$  (RIBEIRO JÚNIOR, 2001). Na ausência da distribuição normal procedeu-se à transformação logarítmica, para as variáveis que apresentaram assimetria positiva, e  $\log(X + 1)$  para valores menores que 10; raiz quadrada para valores percentuais e, na ausência de ajuste com esses procedimentos aplicou-se a transformação de Johnson (SU, SB e SL). Após transformação, os dados foram novamente submetidos ao teste de normalidade.

#### 3.7.2 Correlação Simples

A verificação da existência e do grau de correlação entre as variáveis físicas, químicas e teores pseudo-totais de metais na caracterização dos solos, teores fitodisponíveis dos metais com pH  $CaCl_2$ , matéria orgânica e argila e metais no tecido foliar, nas unidades de amostragem; condutividade elétrica com as propriedades físicas e químicas dos perfis, foram realizadas através do estudo da correlação linear simples. O instrumento de medida da correlação linear é dado pelo coeficiente de correlação de *Pearson*, podendo ser classificada como nula  $r = 0$ ; baixa  $r \leq 0,5$ ; moderada  $0,5 > r \leq 0,9$  e forte  $r > 0,9$ .

O coeficiente de correlação de *Pearson* é mais indicado para o estudo de variáveis contínuas, podendo ser obtido pela seguinte fórmula:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X)(Y_i - Y)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - Y)^2}} \quad (14)$$

A significância do coeficiente a um nível  $\alpha$  é dada pelo teste t, com  $n - 2$  graus de liberdade. Se  $|t_{\text{cal}}| \geq t_{\text{tab}}$ , rejeita-se a hipótese de  $r = 0$ , indicando correlação entre as variáveis.

Para as variáveis que apresentaram coeficiente de correlação simples significativo ( $P \leq 0,05$ ) foram ajustados modelos de regressão e análise de variância dos modelos com o objetivo de avaliar o comportamento da CE em função das propriedades físicas e químicas de cada solo.

### 3.7.3 Teste t de Student

Para comparação dos teores médios dos metais e atributos do solo obtidos entre as unidades de amostragens utilizou-se o Teste t de Student. Na aplicação foram testadas as seguintes hipóteses:  $H_0: m_x = m_y$  vs  $H_{a1}: m_x \neq m_y$  ou  $H_{a2}: m_x > m_y$  ou  $H_{a3}: m_x < m_y$ . As médias foram consideradas diferentes a um nível  $\alpha$  de significância com  $n'$  graus de liberdade, quando  $|t_{\text{cal}}| \geq t_{\text{tab}}$ .

Para verificar a homogeneidade entre as variâncias das duas médias aplicou-se o teste F, com as hipóteses:  $H_0: s_x^2 = s_y^2 = s^2$  vs  $H_a: s_x^2 > s_y^2$ . As variâncias foram não homogêneas quando  $F_{\text{cal}} \geq F_{\text{tab}}$  rejeitando-se  $H_0$ , caso contrário, foram consideradas homogêneas.

### 3.7.4 Regressão linear simples e múltipla

A análise de regressão linear simples foi empregada para avaliar a relação funcional entre as medidas de condutividade elétrica e alguns atributos físicos e químicos obtidos nos perfis dos solos.

Para predição dos teores disponíveis dos metais no solo e no tecido foliar, utilizou-se a regressão linear múltipla, empregando como variáveis independentes os teores de argila, silte, carbono e pH. Na definição das equações foram adotados os procedimentos de seleção por etapa (*stepwise regression procedure*) e eliminação indireta (*the backward elimination*). Para escolha do melhor modelo considerou-se a significância dos fatores e a capacidade explicativa avaliada pelos valores de  $R^2$ .

Os procedimentos estatísticos foram realizados nos programas SAEG Versão 9.1 (UFV, 2007) e Minitab versão 15 – Statistical Software.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS SOLOS ESTUDADOS.

Na área de estudo identificou-se quatro classes de solos: Vertissolo Háptico Órtico gleissólico-VCo, Vertissolo Hidromórfico Sálico solódico-VGz, Luvisolo Crômico Órtico planossólico vértico – TCo e Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico-PAdx. A descrição geral e morfológica estão apresentadas nos Apêndices A, B, C e D.

#### 4.1.1 Caracterização morfológica

Os Vertissolos VCo e VGz (Figura 9a e b) apresentaram sequência de horizontes A-Bi-C e A-C, respectivamente, sendo este último mais profundo. A morfologia para ambos os perfis é típica da classe, com o horizonte A apresentando estrutura em blocos angulares e subangulares médios e grandes, com grau moderado de desenvolvimento.

O horizonte A do VCo foi classificado como moderado, apresentando espessura de 10 cm no A e 9 cm no AB, com cores úmidas de bruno-acinzentado muito escuro (2,5Y 3/1) e bruno-acinzentado escuro (2,5Y 4/2), respectivamente. No horizonte A<sub>1</sub> do VGz observou-se a presença de estrutura granular média, característica de horizontes superficiais, ricos em matéria orgânica e argila 2:1 predominante nesses solos. Os teores de carbono orgânico > 6 g kg<sup>-1</sup> em todo horizonte A, juntamente com sua espessura (> 25 cm) permitiram classificá-lo como A chernozêmico. Apresentou cor úmida preta (2,5Y 2,5/1), nos horizontes A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> e coloração variegada, úmida, composta de cinzento-muito escuro e cinzento escuro (5Y 3/1 + 4/1) e oliva (2,5Y 5/4) no horizonte AC. A consistência desses horizontes é muito dura quando seco, firme a muito firme quando úmido e muito plástica e pegajosa quando molhado, refletindo o predomínio de argilominerais de alta atividade (88,5 a 93,8 cmol<sub>c</sub> kg de argila).

No VCo os horizontes superficiais transicionaram para um horizonte B incipiente com caráter vértico (Biv), de forma ondulada e abrupta, com cor úmida vermelho (2,5YR 4/6) e mosqueado bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/3), estrutura tendendo a blocos subangulares, grande

a muito grande, com presença de superfície de compressão e slickenside, de consistência muito dura quando seco, firme quando úmido, plástica e pegajosa quando molhado.

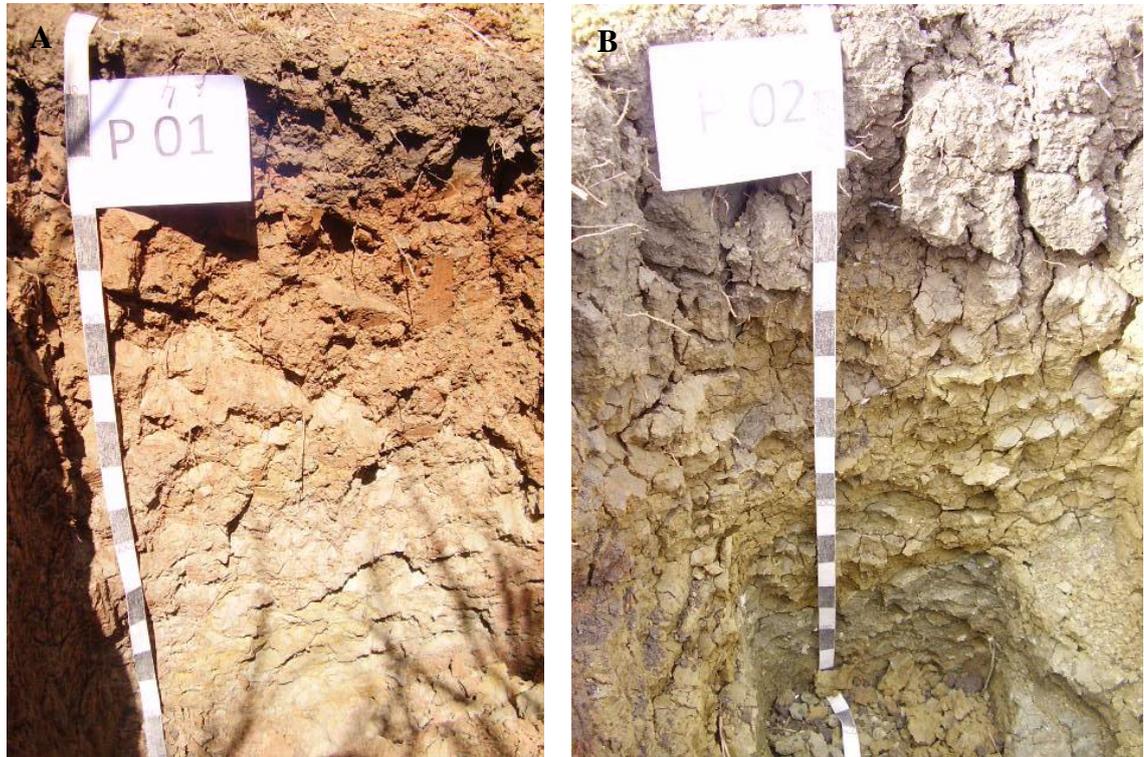


Figura 9 – Perfil de Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo) (a) e Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz) (b).

As cores avermelhadas observadas (Figura 9a) provavelmente devem-se a capacidade pigmentante da hematita considerando que os teores de matéria orgânica foram de  $16,36 \text{ g kg}^{-1}$ , inferior aos horizontes subjacentes. Esse horizonte apresenta alterações físicas e químicas em grau não muito avançado, porém suficiente para o desenvolvimento de cor ou de unidades estruturais (EMBRAPA, 2006).

Os horizontes Biv e AC dos Vertissolos transicionam para um horizonte Cv de forma irregular clara e gradual, respectivamente; estão divididos em três ou dois horizontes com características morfológicas muito semelhantes. Apresenta estrutura cuneiforme, suas cores úmidas diferenciam quanto ao perfil, sendo vermelho (2,5YR 4/6) e cinzento-esverdeado-claro (gley 1 7/10Y) com mosqueados bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/3) e vermelho-escuro-acinzentado (10R 3/4) para o VCo e bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/4) no VGz.

Apesar da não constatação de gilgai, outras feições típicas dessa classe são bem expressas na área, destacando: slickensides e superfície de compressão, bem como a presença de fendilhamentos de 1 a 3 cm de espessura nos perfis e em superfície (Figura 10). Esse

comportamento deve-se a presença de minerais de argila expansivas em associação com os ciclos de umedecimento e secagem.



Figura 10 – Feição típica de solo com características vérticas

Na área de estudo esses solos ocorrem em relevo plano e suave ondulado, em ambiente da bacia sedimentar do Recôncavo Baiano, com predomínio de material de granulometria fina, folhelhos ricos em cálcio e magnésio (Figura 11a e b).

O Luvissole TCo (Figura 12a) possui sequência de horizontes A-Bt-C, com profundidade de 180 cm+. O horizonte A, subdividido em A e AB, apresentou espessura de 22 cm, com cores úmidas bruno-acizentado-escuro (10YR 4/2) e coloração variegada composta de bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/4) e bruno-amarelado-escuro (10YR 4/6), respectivamente. A estrutura é do tipo blocos subangulares, moderada, média e grande, de consistência friável a firme e firme a muito firme quando úmido e muito plástica e muito pegajosa quando molhado.

Seguindo-se ao horizonte A tem-se o horizonte B textural (Btgv) apresentando características vérticas, com coloração variegada úmida composta de vermelho-amarelo (5YR 5/8), vermelho (2,5YR 4/8) e bruno-amarelado-claro (2,5Y 6/3), estrutura em blocos subangulares, grande a muito grande, de grau moderada a forte, consistência muito firme quando úmido, muito plástica e muito pegajosa quando molhado. Esse horizonte apresenta baixa permeabilidade, o que pode ser explicado pela mudança textural abrupta além dos elevados teores de argila dispersa em água.

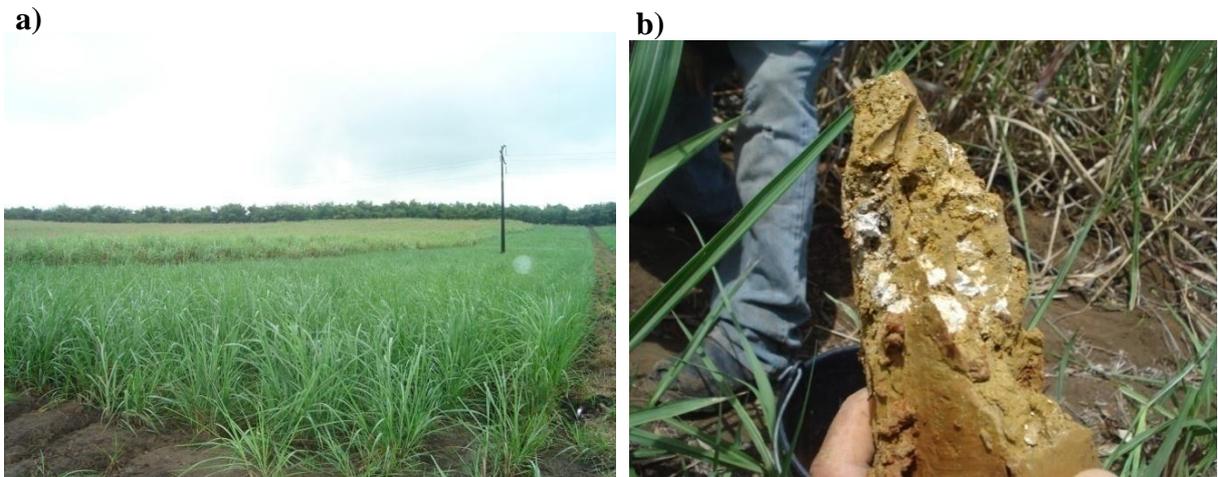


Figura 11 – Paisagem de ocorrência dos Vertissolos na área de estudo (a), presença de concreções de carbonato de cálcio a 80 cm de profundidade (b).

A transição para o horizonte C ocorre de forma ondulada e difusa, estando subdividido em C e CR, e cores variando de cinzento-brunado-claro (2,5Y 6/2), bruno-amarelado-claro (2,5Y 6/4) e cinza (gley 1 6/10GY) com presença de mosqueado vermelho-amarelo (5YR 5/8), amarelo-brunado (10YR 6/8) e bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/6). Os horizontes Cvgn<sub>1</sub> e Cvgn<sub>2</sub> apresentam estrutura tendendo a blocos angulares e subangulares, com superfície de compressão e slickenside. Sua consistência é firme quando úmido, plástica e muito pegajosa quando molhado.

Na área de estudo esses solos ocorrem em regiões de baixadas, próximo as margens do rio Jacuípe, em relevo suave ondulado, com presença de seixos rolados, destacando ainda a presença de blocos de arenito na massa do solo diferente do material encontrado no horizonte CR (Figura 13a e b).

O perfil do Argissolo PAdx (Figura 12b) foi subdividido em A-E-Bt com profundidade superior a 200 cm, apresentando horizonte A moderado de cor úmida bruno-acinzentado-muito escuro (10YR 3/2), com estrutura em grão simples e blocos subangulares pequena e média de grau fraco, consistência solta a macia quando seco, solta a muito friável quando úmido, com ausência de plasticidade e pegajosidade.

Seguindo-se ao horizonte A tem-se o horizonte E com características morfológicas semelhantes ao horizonte sobrejacente diferindo por apresentar textura mais arenosa e cor seca bruno-acinzentado (10YR 5/2), transicionando de forma plana e gradual para o horizonte

Bt, subdividido em Bt<sub>1</sub>, Bthx<sub>2</sub>, Btx<sub>3</sub>, Bt<sub>4</sub> e Bt<sub>5</sub>, apresentando cores amareladas (matizes 5YR, 7,5 YR, 10YR e 2,5Y).

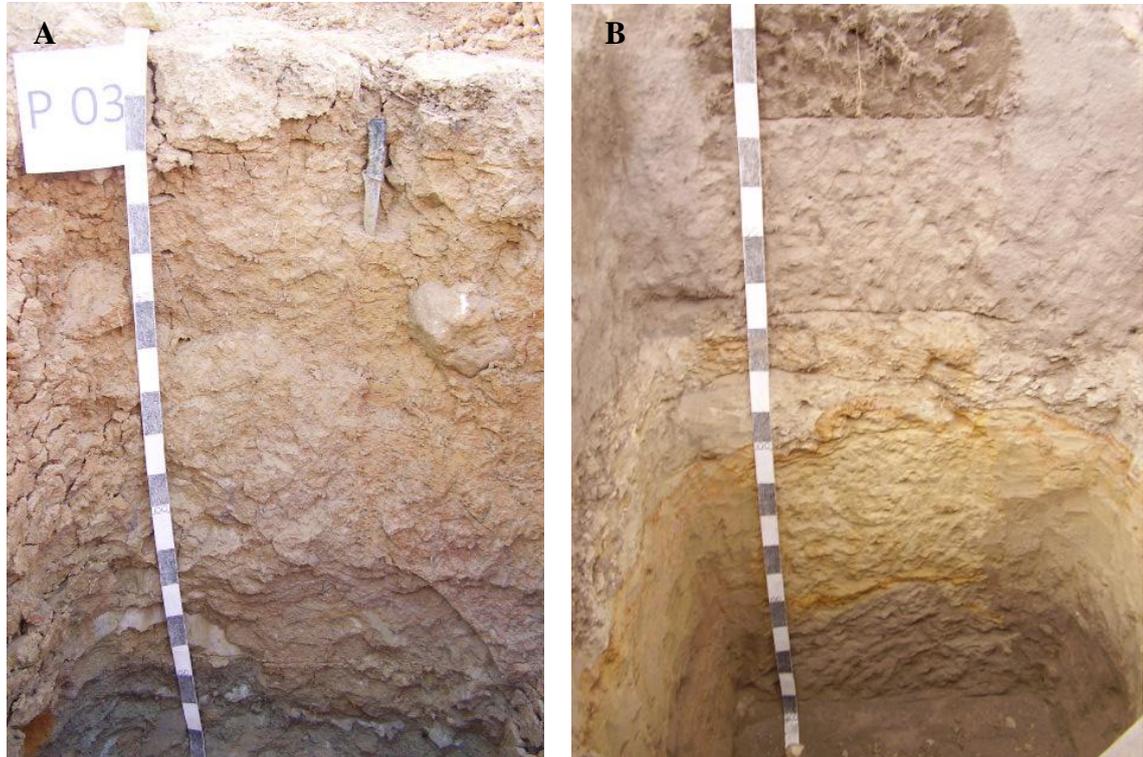


Figura 12 – Perfil de Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) (a) e Argissolo Amarelo Distrocoeso arenico fragipânico espódico (PAdx) (b).

O horizonte Bt<sub>1</sub> é caracterizado pela presença de material fragipanizado quebradiço, apresentando uma estrutura de grão simples e blocos subangulares, de consistência solta, muito friável, não plástica e ligeiramente pegajosa. Transiciona de forma ondulada e abrupta para o horizonte Bthx<sub>2</sub> o qual, com base nas avaliações de estrutura e consistência, aliados à resistência a penetração da faca e do martelo pedológico permitiram a identificação do caráter fragipânico; apresenta estrutura maciça e consistência extremamente dura quando seco. As mesmas condições de estrutura, consistência e resistência a penetração, evidenciando o caráter coeso, foram mantidas no horizonte Btx<sub>3</sub>, atenuando-se no Bt<sub>4</sub> com a presença de estrutura maciça e consistência dura a muito dura quando seco, friável quando úmido, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa quando molhado, caracterizando um processo de fragipanização.

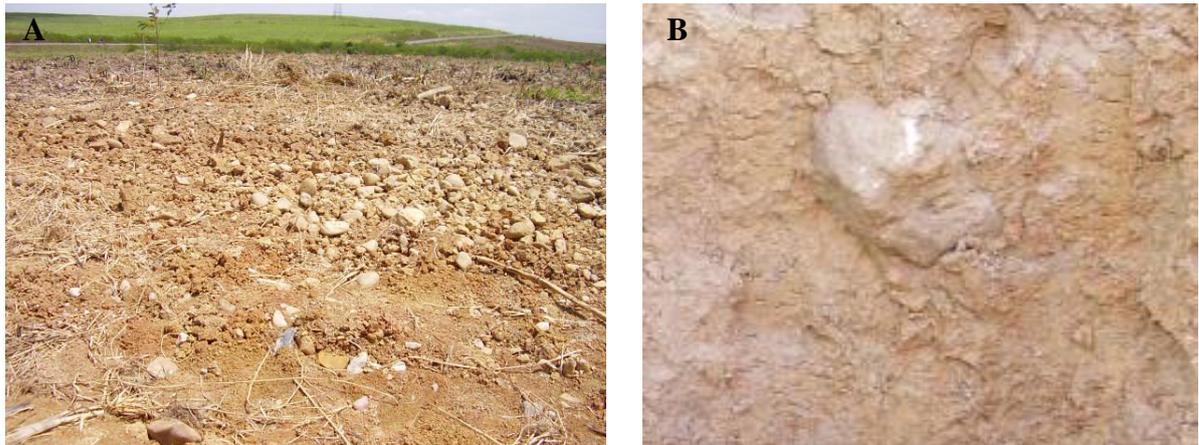


Figura 13 – Presença de seixos rolados em área de ocorrência de Luvissole (a) e blocos de arenitos na massa do solo (b).

Segundo Moreau e colaboradores (2006b) a manifestação do caráter coeso deve-se ao ajuste cerrado entre as partículas de argila, tratando-se de um mecanismo meramente físico que se desfaz rapidamente com a umidade. Enquanto que, para a formação dos horizontes fragipã e duripã é necessário a presença de agentes cimentantes, tratando-se de um mecanismo físico-químico que envolve a adsorção de material amorfo como ligante entre as partículas. O horizonte Bt<sub>5</sub> apresentou estrutura maciça, com presença de material poroso que se parte em lascas sem formar blocos, de consistência friável quando úmido, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa quando molhado.

#### 4.1.2 Caracterização física

A partir dos resultados observados nas análises físicas (Tabela 5), foram identificados solos com textura muito argilosa (Vertissolo e Luvissole) e solos com textura média a arenosa (Argissolo). Os resultados das análises granulométricas evidenciaram tendência de incremento dos teores de argila em profundidade e diminuição nos percentuais de areia em todos os perfis. Na classe dos Vertissolos observou-se coeficiente de variação nos teores de argila de 19% e 8% para os perfis VCo e VGz, respectivamente. A homogeneização textural observada no VGz pode ser explicada, segundo Corrêa e colaboradores (2003), em função do processo de pedoturbação, resultante do intenso fendilhamento e a presença de superfície de compressão decorrente da forte expansibilidade do material argiloso por umedecimento.

Entretanto, o mesmo processo parece não ter sido suficiente para promover a homogeneização textural no perfil VCo.

As variações texturais entre os horizontes A e B do Luvissole e do Argissolo apresentaram-se bastante altas, com gradiente de 1,65 e 2,58 respectivamente, condição essencial para a caracterização destas classes.

A relação silte/argila mostrou-se mais alta para o Argissolo em relação aos Vertissolos. Considerando que para Embrapa (2006) tal relação serve como base para avaliar o estágio de intemperismo presente em solos de regiões tropicais, nas condições da área de estudo, em que esses solos desenvolveram-se sobre rochas sedimentares detríticas das Bacias do Recôncavo e Tucano, a relação silte/argila parece ser própria do material de origem, não expressando bem a evolução pedogenética do solo. Situação semelhante foi observada por Moreau e colaboradores (2006a) caracterizando Argissolos originados de sedimentos Barreiras pré-intemperizados e edafizados apresentando relação silte/argila inferior aos Latossolos originados diretamente de rochas cristalinas.

Os Vertissolos e o Luvissole apresentaram os mais baixos graus de flocculação provavelmente devido a presença de minerais de argila 2:1 de elevado potencial elétrico, favorecendo a repulsão e dispersão dos colóides. Ressalta-se ainda que a variação do grau de flocculação (GF) no perfil VCo apresentou correlação ( $r = 0,73^*$ ) com os teores de ( $H^+ + Al^{3+}$ ), observando-se maiores valores nos horizontes em que este representava percentual  $\geq 40\%$  na CTC. Esse fenômeno pode ser explicado pela forte retenção dos íons  $Al^{3+}$  e  $H^+$ , diminuindo com isto a espessura da dupla camada elétrica e a força de repulsão entre as partículas de argila, favorecendo a flocculação.

Para o perfil VGz observou-se correlação negativa do GF com os valores de pH  $CaCl_2$  ( $r = -0,90^{**}$ ),  $Na^+$  ( $r = -0,86^*$ ). A correlação negativa com o pH deve-se ao aumento do número de cargas negativas que, segundo (COSTA, 2004) aumenta a partir do pH 6,0. Nesse caso, a variação de pH no perfil foi de 6,0 a 8,1 diminuindo a flocculação. Aliado aos efeitos de pH, observa-se incremento da concentração de  $Na^+$  nos horizontes subsuperficiais, contribuindo também para os baixos graus de flocculação, devido ao aumento da espessura da dupla camada difusa em função do baixo poder de neutralização das cargas dos colóides.

Tabela 5 – Características físicas dos solos estudados

Solo	Hor.	Prof. .... cm.....	Granulometria				ADA <sup>1/</sup>	GF <sup>2/</sup>	Silte/Argila	Dp <sup>3/</sup>	Ds <sup>4/</sup>	Poros Totais cm 100 cm <sup>-3</sup>
			Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila						
			.....g kg <sup>-1</sup> .....					....%....		.....g cm <sup>-3</sup> .....		
<b>VCo</b>	A	0-10	44	56	322	578	396	31	0,56	2,62	1,52	42
	AB	-19	37	52	324	587	452	23	0,55	2,65	1,67	37
	Biv	-50	5	21	111	863	626	27	0,13	2,75	1,42	48
	Cv <sub>1</sub>	-90	6	23	114	857	587	32	0,13	2,75	1,40	49
	Cg <sub>2</sub>	-110 -140	6	29	127	838	588	30	0,15	2,76	1,41	49
	Cg <sub>3</sub>	-150	9	18	126	847	601	29	0,15	2,74	1,47	46
<b>VGz</b>	A <sub>1</sub>	0-10	19	28	268	685	537	22	0,39	2,74	1,62	41
	A <sub>2</sub>	-35	16	26	270	688	584	15	0,39	2,48	1,68	32
	ACg	-50	16	24	248	712	627	12	0,35	2,63	1,50	43
	Cvg <sub>1</sub>	-65 -80	11	15	260	715	673	6	0,36	2,63	1,45	45
	Cvgn <sub>2</sub>	-135 -145	38	15	254	694	658	5	0,37	2,79	1,58	43
	2Cvgn	185+	12	6	414	568	526	8	0,73	2,74	1,70	38

Tabela 5 – Características físicas dos solos estudados (Continua)

Solo	Hor.	Prof. . cm..	Granulometria				ADA <sup>1/</sup>	GF <sup>2/</sup>	Silte/Argila	Dp <sup>3/</sup>	Ds <sup>4/</sup>	Poros Totais .cm 100 cm <sup>-3</sup> .
			Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila						
			.....g kg <sup>-1</sup> .....					....%....		...g cm <sup>-3</sup> ..		
TCo	A	0-15	100	127	372	402	337	16	0,92	2,60	1,55	40
	AB	-22	97	124	355	424	369	13	0,84	2,60	1,55	40
	Btgv	-63 -90	47	51	219	684	557	19	0,32	2,67	1,48	45
	Cvgn <sub>1</sub>	-105 -140	58	65	224	653	573	12	0,34	2,64	1,42	46
	Cvgn <sub>2</sub>	-145 -180	44	52	226	678	628	7	0,33	2,64	1,56	41
	CR	180+	36	33	180	752	744	1	0,24	2,52	1,42	44
PAdx	A	0-27	634	232	56	78	71	9	0,71	2,65	1,63	38
	E	-52	593	262	79	66	66	0	1,19	2,65	1,77	33
	Bt <sub>1</sub>	-68	543	260	87	110	88	20	0,79	2,64	1,71	35
	Bthx <sub>2</sub>	-80	625	156	79	139	90	36	0,57	2,42	1,47	39
	Btx <sub>3</sub>	-105	381	169	141	309	179	42	0,45	2,58	1,67	35
	Bt <sub>4</sub>	-148 -163	383	168	116	333	205	38	0,35	2,61	1,53	41
Bt <sub>5</sub>	200+	320	148	78	454	247	45	0,17	2,63	1,40	47	

<sup>1/</sup> Argila dispersa em água; <sup>2/</sup> grau de flocculação; <sup>3/</sup> densidade da partícula; <sup>4/</sup> densidade do solo

Nota-se também, a influência da correlação positiva ( $r = 0,97^{**}$ ) da matéria orgânica na floculação, favorecendo a estabilidade dos agregados devido ao seu efeito cimentante, formando complexo argilo-húmico irreversível. No perfil do Luvissole a variação do GF deu-se principalmente em função dos teores de  $\text{Na}^+$  ( $r = -0,92^{**}$ ) e  $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$  ( $r = 0,86^*$ ), ressaltando a importância desses cátions no fenômeno da floculação em solos com participação significativa destes no complexo sortivo, conforme comentado acima.

O grau de floculação do PAdx nos horizontes Bt variou de 20 a 45% evidenciando elevado grau de dispersão das argilas, concordando com os valores encontrados por Souza (1996) em solos de Tabuleiros Costeiros. A correlação ( $r = 0,73^*$ ) observada entre esta variável e a Ds explica a influência da dispersão das argilas no aumento dos valores de Ds. Ressalta-se ainda que, entre os solos estudados, o PAdx apresentou maiores valores de densidade, variando de 1,40 a 1,77  $\text{g cm}^{-3}$ , com valores máximos nos horizontes E e Bt<sub>1</sub>, de textura arenosa e no Bt<sub>3</sub> em processo de fragipização.

Segundo Moreau e colaboradores (2006b), a formação de horizontes fragipã e duripã ocorre na presença de agentes cimentantes, tratando-se de um mecanismo físico-químico envolvendo a adsorção de material amorfo como ligante entre as partículas. Neste estudo, a percentagem de argila nos horizontes com fragipã foi inferior a 35%, limite acima do qual, segundo Richie (1974), a formação de fragipã é dificultada devido ao aumento da superfície específica, dificultando a união efetiva entre as partículas por agentes cimentantes. O predomínio de areia grossa e fina em relação à argila (Tabela 5) parece favorecer o ajuste entre as partículas e, aliado a presença de agentes cimentantes, conferir a consistência extremamente dura observada nos horizontes Bthx<sub>2</sub> e Btx<sub>3</sub>.

A evidência de acúmulo iluvial de matéria orgânica observada no horizonte Bthx<sub>2</sub> (Tabela 6) e a presença de fragipã neste solo permitiram classificá-lo como Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico em função do horizonte diagnóstico não apresentar características suficientes para classificá-lo como horizonte B espódico, dentro de 150 cm da superfície do solo.

Com objetivo de compreender a origem da matéria orgânica presente neste solo procedeu-se a abertura de outra trincheira em área de pastagem natural, próxima a mata, sem adição de torta de filtro. As análises de carbono orgânico realizadas nas amostras de cada horizonte não apresentaram acúmulo desse material no horizonte B textural. Isto indica que a adição de torta de filtro no solo, por longos períodos, pode ter contribuído para o acúmulo de

matéria orgânica em subsuperfície, sendo um fator decorrente da ação antrópica, não associado ao processo de pedogênese natural deste solo.

Esta observação é importante se considerarmos a formação de complexos organometálicos os quais podem migrar no perfil, em função da baixa capacidade de retenção e intenso processo de lixiviação, característicos deste solo. Observando a Tabela 10 percebe-se um incremento nos teores de metais potencialmente tóxicos a partir de 80 cm de profundidade. Nestas condições torna-se pertinente a realização de estudos para avaliar e monitorar a qualidade da água subterrânea.

#### 4.1.3 Caracterização química

Os resultados analíticos das características químicas dos solos estudados estão apresentados na Tabela 6. Com base nas classes de interpretação de fertilidade do solo pela CFSEMG (1999) os solos apresentaram elevada disponibilidade de nutrientes, com exceção do Argissolo (PA<sub>dx</sub>), refletindo as condições do material de origem.

Para os Vertissolos, os maiores valores de CTC variando de 38,0 a 68,7  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , foram classificados como muito bom, saturação por bases de médio a muito bom 42% a 100%. O  $\text{Ca}^{2+}$  com 36 a 74%, seguido do  $\text{Mg}^{2+}$  de 24 a 56% foram os principais contribuintes na soma de bases trocáveis, corroborando dados obtidos por Ribeiro e colaboradores (1990) e Corrêa e colaboradores (2003).

Nos Vertissolos da área de estudo ocorrem faixas de pH variando de neutro a moderadamente alcalino e de fortemente a moderadamente ácido. A ocorrência desses solos em ambientes de elevada acidez não é relatada no manual de classificação de solos da Embrapa (2006). Entretanto, diversos autores têm observado a ocorrência de Vertissolos ácidos em ambiente de clima úmido com a presença de alumínio, o que permite gerar acidez correspondente, apresentando pH em torno de 5,0 e altos teores de cálcio e magnésio (DIAS; SILVA, 1972; SILVA e LEÃO, 1976; BRANDÃO, 1980), condição similar encontrada no VCo. A presença de alumínio nestas condições pode ser explicada, segundo Melfi e Pedro (1977) pela destruição de beidelita de baixa carga (expansiva) em que a presença do alumínio trocável ligado a mesma é um indício desta instabilidade. Convém ressaltar que, para Ribeiro e colaboradores (1990), nas condições bioclimáticas dessa região, ocorre uma beidelita de transformação, de alta carga tetraédrica, em função do aumento das substituições  $\text{Si}^{4+}$  por

Tabela 6 – Características químicas dos solos estudados

Solo	Hor.	Prof.	pH (1:2,5)			P	C. O.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SB	H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	T	V	m	Eq CaCO <sub>3</sub>	C.E
			H <sub>2</sub> O	KCl	CaCl <sub>2</sub>														
		....cm....				mg dm <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	..... cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> .....					..... % .....	g kg <sup>-1</sup>	mS cm				
VCo	A	0-10	5,6	4,4	4,8	8	24,89	21,6	7,3	0,88	0,31	30,1	8,2	0,1	38,4	78	0	20	0,3
	AB	-19	5,1	3,9	4,4	2	15,89	21,2	7,2	0,34	0,33	29,1	8,6	0,3	38,0	77	1	19	0,3
	Biv	-50	4,8	3,3	3,9	< LQ	9,49	13,8	12,6	0,33	0,81	27,5	6,5	16,0	50,0	55	37	26	0,2
	Cv <sub>1</sub>	-90	5,1	3,2	3,7	< LQ	4,84	7,0	10,8	0,33	1,17	19,3	5,4	24,2	48,9	39	56	22	0,1
	Cg <sub>2</sub>	-110 -140	5,4	3,2	3,7	< LQ	4,22	7,9	11,4	0,36	1,58	21,2	4,9	24,2	50,3	42	53	18	0,1
	Cg <sub>3</sub>	-150	5,6	3,2	3,8	< LQ	3,86	15,9	12,9	0,39	1,95	31,1	4,9	16,4	52,4	59	34	22	0,1
VGz	A <sub>1</sub>	0-10	6,0	4,5	5,2	27	27,41	41,8	13,4	0,84	0,27	56,3	8,0	< LQ	64,3	88	0	32	0,3
	A <sub>2</sub>	-35	6,6	5,0	5,8	5	17,62	43,4	15,6	0,35	0,45	59,8	4,4	< LQ	64,2	93	0	33	0,4
	ACg	-50	6,9	5,3	6,2	3	16,99	41,6	17,0	0,25	1,36	60,2	2,8	< LQ	63,0	96	0	33	0,7
	Cvg <sub>1</sub>	-65 -80	7,0	5,7	6,6	2	7,80	46,2	18,5	0,27	2,80	67,8	0,9	< LQ	68,7	99	0	39	1,4
	Cvgn <sub>2</sub>	-135 -145	8,0	6,6	7,5	18	4,71	39,6	21,6	0,15	4,29	65,6	< LQ	< LQ	65,6	100	0	88	3343,5
	2Cvgn	185+	8,1	6,8	7,7	39	3,44	32,8	14,0	0,14	4,76	51,7	< LQ	< LQ	51,7	100	0	93	3142,5

Tabela 6 – Características químicas dos solos estudados (Continua)

Solo	Hor.	Prof.	pH (1:2,5)			P	C. O.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SB	H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	T	V	m	Eq CaCO <sub>3</sub>
			H <sub>2</sub> O	KCl	CaCl <sub>2</sub>													
		...cm....				mg dm <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	..... cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> .....					..... % .....	g kg <sup>-1</sup>				
TCo	A	0-15	4,5	3,4	3,8	3	16,29	6,4	6,9	0,30	0,16	13,8	8,3	3,3	25,4	54	19	<LQ
	AB	-22	4,7	3,4	3,9	2	14,23	6,1	7,1	0,22	0,17	13,6	8,4	3,4	25,4	54	20	<LQ
	Btgv	-63 -90	4,8	3,3	3,8	<LQ	7,65	5,0	9,2	0,33	0,94	15,5	8,5	12,0	36,0	43	44	10
	Cvgn <sub>1</sub>	-105 -140	4,5	3,3	3,8	<LQ	6,07	3,4	3,6	0,34	1,89	9,2	7,8	10,7	27,7	33	54	<LQ
	Cvgn <sub>2</sub>	-145 -180	4,7	3,4	4,2	<LQ	5,34	8,7	10,1	0,25	4,98	24,0	5,4	2,2	31,6	76	8	4
CR	180+	6,7	5,2	6,2	35	4,82	12,1	21,4	0,30	7,29	41,1	1,2	<LQ	42,3	97	0	14	
PAdx	A	0-27	4,5	4,1	4,0	24	12,92	0,2	0,1	0,03	0,01	0,3	4,9	0,6	5,8	5	67	-
	E	-52	4,5	4,2	4,1	4	7,75	0,1	0,1	0,01	<LQ	0,2	4,1	0,5	4,8	4	71	-
	Bt <sub>1</sub>	-68	4,6	4,3	4,2	4	14,18	0,1	<LQ	0,01	<LQ	0,1	7,3	0,5	7,9	1	83	-
	Bthx <sub>2</sub>	-80	4,8	4,3	4,3	4	48,46	0,2	0,1	0,03	0,01	0,3	16,3	0,6	17,2	2	67	-
	Btx <sub>3</sub>	-105	4,9	4,6	4,6	1	18,46	0,2	<LQ	0,02	0,01	0,2	7,5	0,2	7,9	2	50	-
	Bt <sub>4</sub>	-148 -163	5,0	4,7	4,7	2	8,06	0,1	<LQ	0,01	0,01	0,1	4,8	0,1	5,0	0	50	-
Bt <sub>5</sub>	200+	4,9	4,4	4,4	4	8,46	0,1	0,1	0,01	0,01	0,2	5,7	0,3	6,2	3	60	-	

C. O. = carbono orgânico; SB = soma de bases; T = capacidade de troca de cátions (pH 7,0); m = saturação por Al<sup>3+</sup>; V = saturação por bases; C.E = condutividade elétrica.

$\text{Al}^{3+}$ , permanecendo aparentemente estável nos horizontes superficiais, sendo destruídas apenas as beidelitas de baixa carga.

No Luvissole houve predomínio do  $\text{Mg}^{2+}$  em relação aos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  na soma de bases, com participação expressiva de 24 a 67% dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  no complexo de troca, principalmente nos horizontes Btgv e Cvgn<sub>1</sub>. Nesse solo, a CTC variou de 25,4 a 42,3  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  e V% de 33 a 97%.

Os teores de Ca e Mg no Luvissole e Mg nos Vertissolos aumentaram com a profundidade, evidenciando a riqueza desses elementos no material de origem, constituído por folhelhos de coloração cinza-chumbo, basal, seguido de folhelhos sílticos, cinza esverdeados, calcíferos, micáceos, carbonosos e ricos em ostracóides.

No Argissolo, os cátions  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  ocuparam de 94% a 98% do complexo de troca, estando o  $\text{Al}^{3+}$  provavelmente, associado à presença de complexos organo-metálicos. Nesse solo, em função do predomínio da fração areia em todos os horizontes, aliada à presença de argila 1:1, os valores de CTC apresentaram-se dependentes dos teores de matéria orgânica ( $r = 0,98^{**}$ ) registrando valores  $> 7 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$  nos horizontes Bt<sub>1</sub>, Bthx<sub>2</sub> e Btx<sub>3</sub>, devido ao acúmulo de matéria orgânica.

A alta correlação entre a CTC e os teores de matéria orgânica observados no PADx evidencia o predomínio de cargas dependentes de pH, em função da contribuição com 85 a 97% de  $\text{H}^+$  na CTC desse solo. Este cátion encontra-se neutralizando covalentemente as cargas negativas dependentes de pH, oriundas da dissociação do  $\text{OH}^-$  na superfície dos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica do solo. Assim, a disponibilidade de cargas nesse solo depende da prática de calagem para desbloquear tais ligações.

De acordo com a CFSEMG (1999) os teores isolados de K foram classificados como médio, bom e muito bom para o VCo, VGz e TCo e muito baixo para o PADx. Entretanto, considerando as relações Ca + Mg/K para Boyer (1985), o limite inferior para solos com argila + silte próximo de 70 e 10% é 12 e 24, respectivamente, e o limite superior, acima do qual há carência de K, situa-se entre 33 e 43 (quando  $\text{K} < 2,5\% \text{ SB}$ ). Esta relação para os Vertissolos e o Luvissole estudados está muito acima do limite superior, com a participação de  $\text{K} < 2,5\%$  na soma de base, indicando elevada carência de potássio. No Argissolo esta relação encontra-se abaixo do limite inferior 24, indicando excesso de K, evidenciado pela sua participação com mais de 8% na SB.

Estas relações tornam-se importantes por apresentarem discordância com a classificação proposta pela CFSEMG (1999), demonstrando que, apesar dos elevados teores de bases, esses solos apresentam grandes desequilíbrios na concentração catiônica, podendo desencadear reações de antagonismo e sinergismo, interferindo no processo de absorção de nutrientes e, conseqüentemente na produtividade.

A presença de fósforo disponível no perfil VCo foi observada apenas nos horizontes superficiais, provavelmente devido à influência de adubação com o uso da vinhaça, uma vez que, nos horizontes subsuperficiais não houve ocorrência. No VGz o alto valor encontrado de  $27 \text{ mg dm}^{-3}$  também demonstra os efeitos da adubação com vinhaça, pois decresce consideravelmente com a profundidade, aumentando bruscamente nos dois últimos horizontes, denotando contribuição do material de origem. O alto valor no horizonte superficial, não significa disponibilidade para as plantas, uma vez que, esse perfil apresenta pH neutro a moderadamente alcalino, com altos teores de Ca, fazendo supor que esse elemento encontra-se na forma de fosfatos policálcicos (P-Ca), facilmente atacado pelo extrator Mehlich-1 (NOVAIS; KAMPRATH, 1978), o que explica a correlação negativa ( $r = -0,84^*$ ) entre P x Ca. No TCo observa-se teor elevado de P, no horizonte CR, proveniente do material de origem, enquanto que, no PAdx o maior valor encontra-se no horizonte superficial, influenciado possivelmente pela adubação com torta de filtro. Vale ressaltar que, esse foi o único perfil que apresentou teores de P em todos os horizontes.

Os solos estudados apresentaram teores de carbono orgânico classificados como baixo a médio, diminuindo com a profundidade. Teores mais elevados foram observados nos horizontes A dos Vertissolos e no Bthx<sub>2</sub> do PAdx, classificado como fragipã, apresentando acúmulo de matéria orgânica, resultante do processo de eluviação dos horizontes subjacentes.

#### 4.1.4 Caracterização mineralógica

A identificação dos minerais presentes nos solos estudados, através da difratometria de raios X está apresentada nas Figuras 14, 15, 16 e 17.

O predomínio da caulinita nos horizontes B textural do PAdx já era esperado em função dos baixos valores de CTC total variando entre 4,8 e 7,9  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , exceção

observada no horizonte Btx<sub>2</sub> que apresentou 17,2 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, em função do acúmulo de carbono orgânico (Tabela 6).

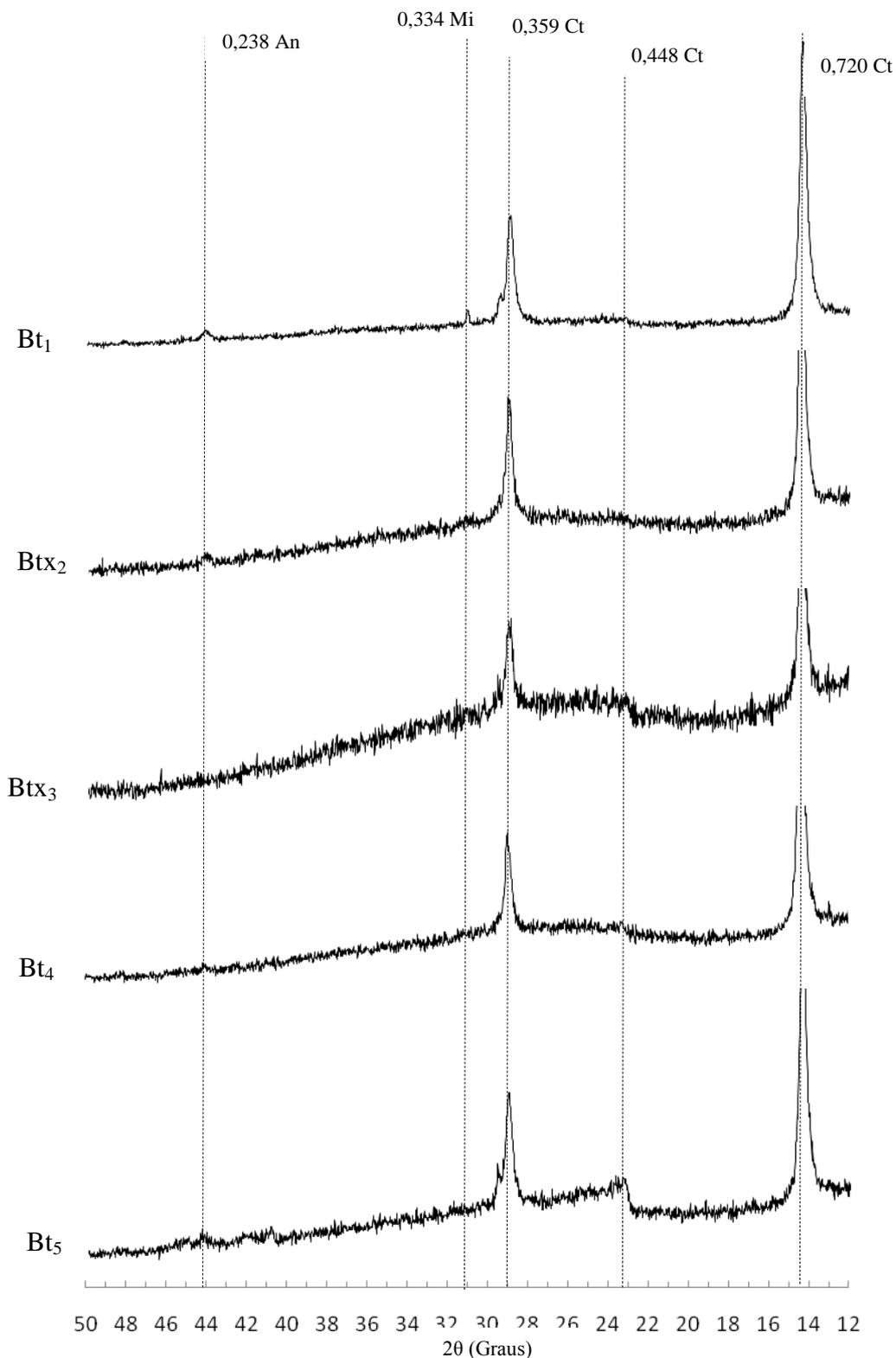


Figura 14 – Difratoqramas de raios-X da fração argila do Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PA<sub>d</sub>x). Ct: caulinita; An: anatásio; Mi: mica (ilita). Números representam espaçamento d em nm. CoK $\alpha$ .

A expressão dos picos, em relação a largura à meia altura (LMA) evidencia a presença de minerais com elevado grau de cristalinidade, de maior tamanho e consequentemente baixa superfície específica. De acordo com Resende (1976) o grau de cristalinidade da caulinita está inversamente relacionado com a presença de Ti e Fe no sistema. A orientação das lâminas de caulinita favorece o endurecimento e encrostamento, sendo esses efeitos mais expressivos nos solos com menores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tais observações são pertinentes devido à presença de material de estrutura maciça e consistência extremamente dura a muito dura quando seco, observado nos horizontes  $\text{Btx}_2$  e  $\text{Btx}_3$ , classificados como fragipã.

Participação expressiva de caulinita na fração argila dos Argissolos nos Tabuleiros Costeiros foi também observada por diversos autores (CORRÊA et al., 2008; JACOMINE, 1974; LIMA et al., 2004; MOREAU et al., 2006). Ressaltam ainda os autores que, os tipos de minerais de argila não foram importantes na formação do caráter fragipã dos solos estudados (JACOMINE, 1974; MOREAU et al., 2006).

Observa-se ainda na Figura 14 a presença do anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) com pico mais pronunciado no horizonte  $\text{Bt}_1$ .

As Figuras 15 e 16 apresentam a constituição mineralógica da fração argila presente nos Vertissolos do Recôncavo Baiano. Percebe-se que os minerais expansivos 2:1, como a vermiculita e a esmectita são os componentes mineralógicos mais importantes dos Vertissolos, responsáveis por características como fendilhamento, quando seco, superfície de compressão, dureza, etc. Por apresentarem elevada superfície específica, são extremamente reativos, razão pela qual estes solos apresentaram maiores valores de CTC total variando de 38,0 a 52,4  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  no VCo e de 51,7 a 68,7  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  no VGz (Tabela 6). A presença desses minerais é de grande importância do ponto de vista ambiental devido a sua elevada capacidade de retenção, não só de cátions essenciais às plantas, como também de metais potencialmente tóxicos, funcionando como um filtro de proteção ao lençol subterrâneo.

Comparando-se os difratogramas percebe-se que o VCo apresenta grau de intemperismo mais elevado, confirmado pela presença de minerais do tipo 1:1 como a caulinita, bem como a formação do horizonte B incipiente. Essa diferença observada entre os dois Vertissolos, nas mesmas condições climáticas é um indício que os constituintes minerais estão em estágio de transformação.

A presença da mica nos horizontes destes solos, com maior expressividade no horizonte  $2\text{Cvgn}$  do VGz guarda relação direta com os folhelhos, material de origem dos

solos. Segundo Resende e colaboradores (2005) a mica parece se transformar parcialmente em um mineral expansivo, até menos de 1,4 nm, representado nestes solos pela presença de vermiculita. Ainda segundo os autores, em ambiente ácido os aluminossilicatos tendem à instabilidade, liberando Al no sistema, o qual pode formar hidróxidos entre as camadas, dando resistência ao mineral. Este comportamento explica os teores mais elevados de  $Al^{3+}$  (16,0 a 24,2  $cmol_c dm^{-3}$ ), observados a partir do horizonte Biv do VCo, com pH variando entre 4,8 e 5,6. Enquanto no perfil do VGz com variação de pH entre 6,0 e 8,1 não se registrou a presença de alumínio trocável.

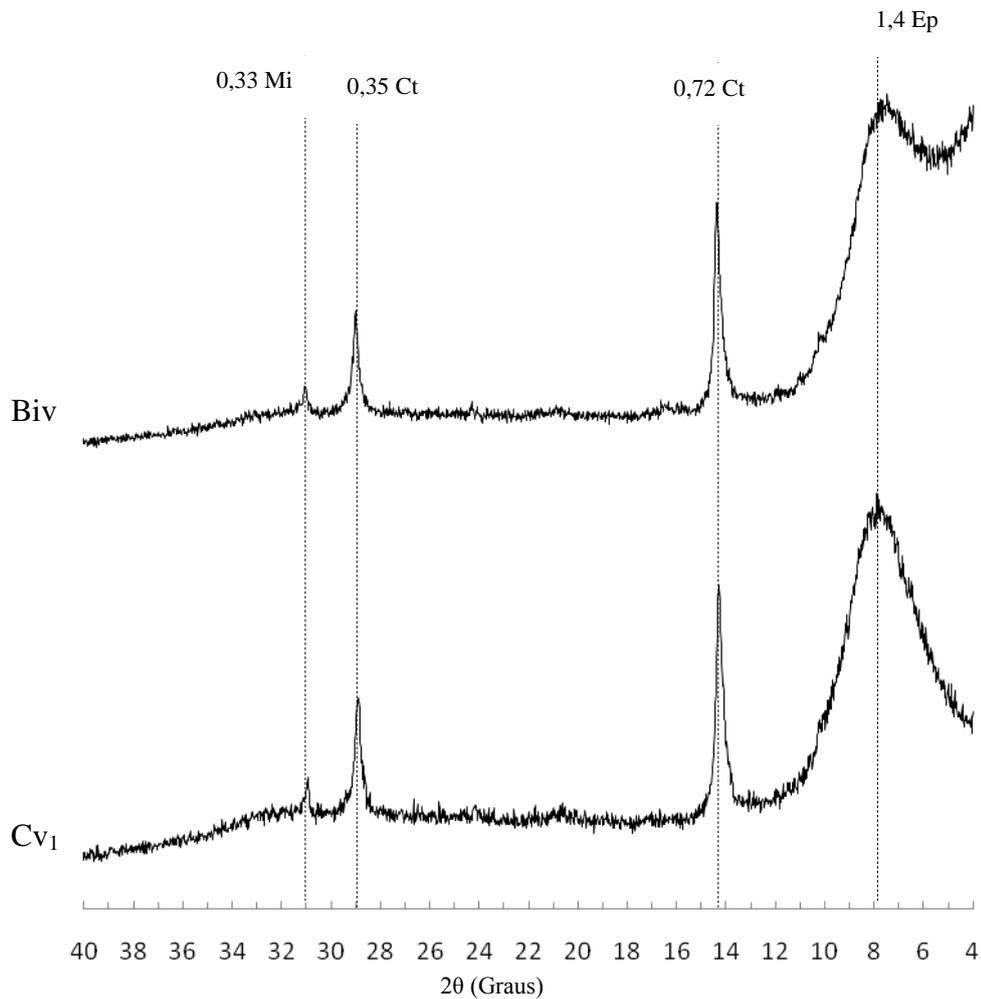


Figura 15 – Difractogramas de raios-X da fração argila do Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo). Ep: mineral 2:1 expansivo; Ct: caulinita; Mi: mica (ílitá). Números representam espaçamento d em nm.  $CoK\alpha$ .

Observa-se ainda na Figura 16 maior expressividade dos picos de moscovita nos horizontes  $Cvgn_2$  e  $2Cvgn$  do VGz, indicando transformação desse mineral, aparentemente num material expansivo em direção aos horizontes subjacentes.

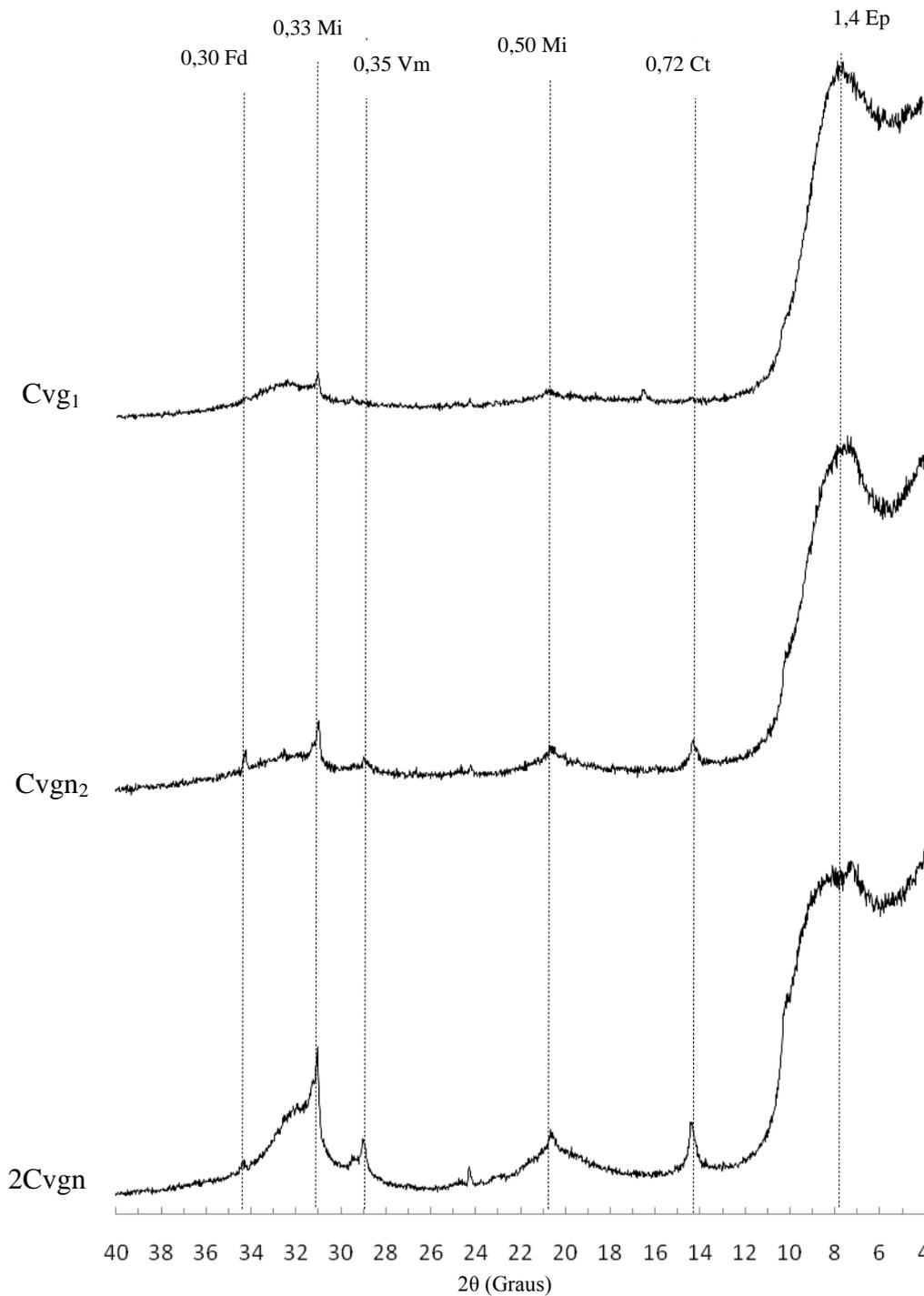


Figura 16 – Difratoformas de raios-X da fração argila do Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz). Ep: mineral 2:1 expansivo; Ct: caulinita; Mi: mica (ilita); Fd: feldspato. Números representam espaçamento d em nm. CoK $\alpha$ .

A presença de mica nos solos esta relacionada a processos de transformação e intemperismo do tipo mica  $\rightarrow$  vermiculita, mica  $\rightarrow$  VHE  $\rightarrow$  caulinita ou mica  $\rightarrow$  caulinita (VOLKOFF; MELFI, 1980).

A mineralogia mais diversificada foi observada no perfil do Luvissole (Figura 17). A sua posição no relevo, indicada pelo perfil 3 (Figura 3), favorece a deposição de materiais pelas águas do rio Jacuípe. Identificou-se a presença de mineral menos expansivo em relação aos Vertissolos, apresentando espaçamento  $d = 1,30$  nm, possivelmente trata-se de um mineral

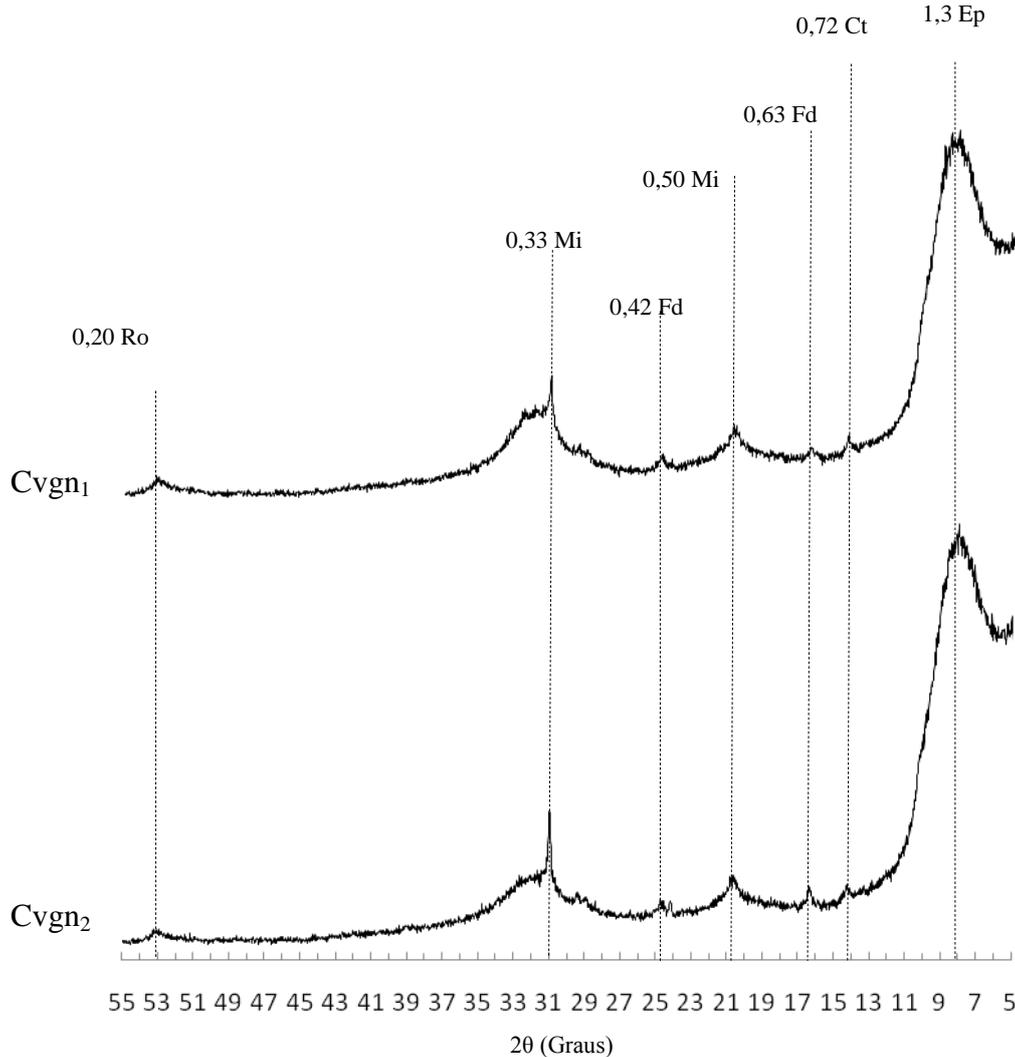


Figura 17 – Difratoogramas de raios-X da fração argila do Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo). Ep: mineral 2:1 expansivo; Ct: caulinita; Mi: mica (ilita); Fd: feldspato; Ro: rodocrosita. Números representam espaçamento  $d$  em nm.  $\text{CoK}\alpha$ .

interestratificado como clorita-vermiculita. Observa-se ainda a presença de caulinita, feldspato, mica e rodocrosita. A ocorrência de feldspato nos horizontes C do TCo e VGz possivelmente está associado aos teores mais elevados de  $\text{Na}^+$  trocável registrados nestes solos, variando entre 4,29 a 7,29  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , o que sugere a presença de plagioclásios. A

identificação de rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) confirma as observações da descrição morfológica, quanto à presença de concreções de manganês no horizonte CR do TCo.

## 4.2 TEORES PSEUDO-TOTAIS DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Os teores médios de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos nos perfis dos solos estudados estão apresentados nas Tabelas 7 e 10. Os valores máximos para todos os metais avaliados foram observados nos Vertissolos, seguido do Luvissole, com valores mínimos para o Argissolo.

### 4.2.1 Resultados obtidos para os Vertissolos

Comparando-se os dados obtidos com os valores orientadores para solos no Estado de São Paulo, definidos pela Cetesb (2005) observa-se nos Vertissolos, que os teores de Cd ultrapassaram o valor de prevenção (VP) de  $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$  atingindo, no VCo a partir de 10 cm de profundidade, valores superiores ao de intervenção (VI) de  $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , exibindo nestes solos (Tabela 7) valores mínimos e máximos de 2,03 e  $4,08 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Os teores de Co nos horizontes superficiais A e B do VCo e subsuperficiais A<sub>2</sub> e ACg do VGz também foram superiores a  $35 \text{ mg kg}^{-1}$  (VI) e estão muito próximos dos valores de 34,5 a  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  observados por Ramalho e Amaral Sobrinho (2001) em solos cultivados com cana-de-açúcar após aplicação da torta de filtro. Os teores de Cu e Ni em ambos os solos registraram valores acima do VP, correspondendo a 60 e  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Ressalta-se ainda, os elevados teores de Cr no VCo, a partir de 50 cm de profundidade, superiores ao valor de prevenção correspondente a  $75 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 7).

De acordo com os valores orientadores propostos pela Cetesb (2005) na área de estudo, os teores de Cd e Co observados nos Vertissolos podem oferecer riscos diretos ou indiretos à saúde humana, considerando o uso agrícola desses solos. A área pode ser classificada como contaminada, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco. Ressalta-se ainda a necessidade de monitoramento quanto a adição de insumos agrícolas nesses solos, uma vez que, as concentrações de Cr, Cu e Ni estão acima dos valores de prevenção, comprometendo a qualidade do solo e das águas subterrâneas.

As concentrações de Zn nos dois perfis, Cr e Pb nos horizontes superficiais do VCo e no perfil do VGz estiveram acima do valor de referência de qualidade (VRQ) de 60, 40 e  $17 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores definem um solo como limpo sendo utilizado como

Tabela 7 – Teores de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos no Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo) e Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz).

Solo	Hor.	Prof.	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
		....cm....	.....mg kg <sup>-1</sup> .....								.....g kg <sup>-1</sup> .....
<b>VCo</b>	A	0-10	2,66±0,07	46,8±0,8	72,5±1,2	66,0±0,7	1.906±16	41,4±0,2	25,8±0,1	97,4±0,8	46,4±0,4
	AB	-19	3,07±0,19	60,0±0,6	74,8±0,4	68,0±1,2	1.975±13	39,6±0,5	27,5±0,7	94,5±2,7	49,5±0,0
	Biv	-50	3,53±0,04	9,55±0,45	108±1	54,0±0,5	94,0±0,9	35,3±0,2	17,4±0,9	61,5±0,6	57,6±0,2
	Cv <sub>1</sub>	-90	3,44±0,07	11,8±0,6	106±1	60,1±0,7	75,0±2,4	39,0±0,2	17,9±1,6	64,4±1,4	60,9±0,4
	Cg <sub>2</sub>	-110 -140	4,08±0,11	11,2±0,5	101±1	81,9±0,8	62,6±2,5	39,1±1,1	16,8±0,3	63,8±1,0	64,9±0,5
	Cg <sub>3</sub>	-150	3,02±0,04	30,3±0,7	94,1±2,5	92,0±2,7	183±4	107±4	15,2±2,0	118±5	54,9±1,3
<b>VGz</b>	A <sub>1</sub>	0-10	2,42±0,05	26,5±0,4	66,2±1,0	70,6±1,0	1.062±12	35,8±0,6	20,3±0,6	99,0±12,6	41,4±0,7
	A <sub>2</sub>	-35	2,69±0,05	35,5±0,6	69,1±1,2	62,6±0,9	1.446±5	41,6±0,7	19,7±0,9	77,6±0,4	42,8±0,2
	ACg	-50	2,49±0,15	44,4±0,8	67,2±1,9	71,3±0,6	2.127±23	48,0±1,1	18,2±0,7	79,4±0,9	42,8±0,5
	Cvg <sub>1</sub>	-65 -80	2,41±0,12	21,0±0,3	73,2±2,1	48,8±1,7	435±9	34,3±1,1	21,3±0,4	65,6±0,6	43,7±0,3
	Cvgn <sub>2</sub>	-135 -145	2,35±0,07	28,3±1,0	71,5±0,9	49,6±0,8	687±25	45,9±1,1	15,5±1,1	71,4±1,6	41,4±0,4
	2Cvgn	185+	2,03±0,08	18,8±0,4	66,7±0,5	74,8±0,4	339±2	39,7±0,1	10,7±0,3	71,1±0,8	37,4±0,0

referência nas ações de prevenção da poluição do solo e de controle de áreas contaminadas. A condição intermediária entre os VRQ e VP indica a necessidade de monitoramento evitando atingir níveis superiores aos de prevenção, principalmente para o perfil VCo onde as concentrações foram mais elevadas.

Para os teores de Mn e Fe a Cetesb, em 2005, não definiu valores orientadores. Entretanto, de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001) as concentrações de Mn nos perfis dos Vertissolos estão incluídas na faixa considerada excessiva (1 500 a 3 000 mg kg<sup>-1</sup>). As concentrações desse elemento nos horizontes superficiais, de 0 a 20 cm no VCo variando de 1 906 a 1 975 mg kg<sup>-1</sup> e no VGz até a profundidade de 50 cm, com valores de 1 062 a 2 127 mg kg<sup>-1</sup> indicam provável contaminação em função do uso agrícola desses solos, decorrente das frequentes adubações com torta de filtro e vinhaça. Segundo Orlando Filho e colaboradores (1983) a concentração média de Mn na torta de filtro é na ordem de 590 a 624 mg kg<sup>-1</sup>.

Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho foram encontrados por Ramalho e Amaral Sobrinho (2001) ao observarem concentrações de Mn variando de 1 091 a 1 215 mg kg<sup>-1</sup> entre as profundidade de 0 a 30 cm em solos cultivados com cana-de-açúcar e adubado com torta de filtro durante 20 anos, na região de Campos dos Goytacazes (RJ). Ainda segundo os autores, a aplicação de vinhaça no solo promoveu aumento significativo para os teores totais de Zn enquanto a torta de filtro apresentou aumento significativo para os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb.

É importante ressaltar que os solos da área de estudo são cultivados com cana-de-açúcar desde o período colonial, recebendo frequentes adubações com torta de filtro e vinhaça, bem como os metais citados acima também apresentaram concentrações elevadas, superiores aos valores de referência de qualidade (VRQ).

Os teores de Fe variaram de 46,4 a 64,9 g kg<sup>-1</sup> no perfil VCo e de 37,4 a 43,7 g kg<sup>-1</sup> no perfil VGz. Para Melfi e colaboradores (1979) os teores encontrados são classificados como baixos (< 50 g kg<sup>-1</sup>) e médios (50 a 250 g kg<sup>-1</sup>). Segundo Malavolta (1994) o teor de Fe no solo reflete a natureza do material de origem e processos pedogenéticos, sendo as rochas sedimentares as que apresentam menores teores de Fe na ordem de 43 a 48 g kg<sup>-1</sup> para os folhelhos, material de origem da maioria dos solos estudados.

O padrão de distribuição dos metais no solo, de acordo com Berrow e Mitchell (1980), apresenta variações em função da capacidade de retenção dos constituintes do solo nos

diferentes horizontes. Nos perfis dos Vertissolos os teores de Cd, Fe e Cr apresentaram correlação média positiva  $> 0,60$  ( $P < 0,01$ ) com os teores de argila (Tabela 8), evidenciando ser este atributo um dos principais responsáveis pela retenção e variação dos teores desses elementos no perfil, justificando a presença de concentrações mais elevadas em subsuperfície. Os metais Co, Mn e Pb apresentaram padrão de distribuição semelhante ao dos teores de matéria orgânica, apresentando coeficiente de correlação moderado  $> 0,60$  ( $P < 0,05$ ) com os teores de carbono orgânico, evidenciando sua ligação com o material humificado, razão pela qual esses elementos apresentaram teores mais elevados em superfície.

Tabela 8 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais e os atributos físicos e químicos dos Vertissolos.

VAR.	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
ARG	0,695**	-0,659**	0,734**	0,079 <sup>ns</sup>	-0,669**	-0,105 <sup>ns</sup>	-0,367 <sup>ns</sup>	-0,258 <sup>ns</sup>	0,759**
C.O.	-0,274 <sup>ns</sup>	0,575*	-0,542*	-0,049 <sup>ns</sup>	0,759**	-0,125 <sup>ns</sup>	0,667**	0,432 <sup>ns</sup>	-0,381 <sup>ns</sup>
pH	-0,856***	0,110 <sup>ns</sup>	-0,670**	-0,358 <sup>ns</sup>	0,185 <sup>ns</sup>	0,104 <sup>ns</sup>	-0,300 <sup>ns</sup>	-0,218 <sup>ns</sup>	-0,867***
AI	0,889***	-0,322 <sup>ns</sup>	0,836***	0,271 <sup>ns</sup>	-0,401 <sup>ns</sup>	-0,084 <sup>ns</sup>	0,058 <sup>ns</sup>	-0,142 <sup>ns</sup>	0,954***
H+AI	0,858***	-0,177 <sup>ns</sup>	0,648*	0,379 <sup>ns</sup>	-0,211 <sup>ns</sup>	-0,109 <sup>ns</sup>	0,227 <sup>ns</sup>	0,178 <sup>ns</sup>	0,867***
SB	-0,849***	0,209 <sup>ns</sup>	-0,757**	-0,321 <sup>ns</sup>	0,308 <sup>ns</sup>	0,075 <sup>ns</sup>	-0,135 <sup>ns</sup>	0,006 <sup>ns</sup>	-0,889***
CTC <sub>E</sub>	-0,488 <sup>ns</sup>	-0,292 <sup>ns</sup>	-0,383 <sup>ns</sup>	-0,317 <sup>ns</sup>	-0,175 <sup>ns</sup>	-0,012 <sup>ns</sup>	-0,464 <sup>ns</sup>	-0,306 <sup>ns</sup>	-0,478 <sup>ns</sup>
CTC <sub>T</sub>	-0,450 <sup>ns</sup>	-0,256 <sup>ns</sup>	-0,401 <sup>ns</sup>	-0,314 <sup>ns</sup>	-0,115 <sup>ns</sup>	-0,067 <sup>ns</sup>	-0,360 <sup>ns</sup>	-0,230 <sup>ns</sup>	-0,457 <sup>ns</sup>
V%	-0,922***	0,414 <sup>ns</sup>	-0,818***	-0,308 <sup>ns</sup>	0,483 <sup>ns</sup>	0,121 <sup>ns</sup>	0,015 <sup>ns</sup>	0,074 <sup>ns</sup>	-0,971***

\*, \*\*, \*\*\* e <sup>ns</sup> significativo a  $P < 0,05$ ;  $0,01$ ;  $0,001$  e não significativo, respectivamente. ARG = argila, C.O. = carbono orgânico, pH CaCl<sub>2</sub>, SB = soma de base, CTC<sub>E</sub> = CTC efetiva, CTC<sub>T</sub> = CTC total, V = saturação por bases (%)

A tendência do Cr e Fe apresentarem maior concentração em subsuperfície e o Mn em superfície foi também observado por Carvalho (2009) em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras. Ainda segundo o autor, os teores de Fe e Cr com número de coordenação igual a 6, apresentaram correlação positiva com o teor de argila. Os resultados obtidos neste trabalho para os metais Cr e Pb concordam com os obtidos por Anderson (1977) ao observar correlação linear positiva com os teores de argila para Ca, Cu, Cr, Mn e Zn e com os teores de matéria orgânica para Pb e Cd. Segundo o autor os raios iônicos têm um papel importante nesta separação pois, durante o processo de intemperismo esses metais são aprisionados em posições octaédrais nos minerais secundários, sendo mais fortemente retido quanto menor seu tamanho.

Os elementos Cu, Ni e Zn não apresentaram correlação linear significativa com os atributos argila e carbono orgânico nos perfis dos Vertissolos. Demonstram padrões de

distribuições irregulares, possivelmente influenciados pelo material de origem e as condições de manejo do solo, apresentando valores mais elevados nos horizontes superficiais e no horizonte C, relativamente pouco afetado por processos pedogenéticos. Resultado similar foi observado por Valadares e Catani (1975) em solos do Estado de São Paulo e Souza e colaboradores (1996) em solos do estado do Paraná, confirmando ser o material de origem fator preponderante na distribuição dos teores de Cu no solo. Todavia, aplicando análise de correlação parcial entre Cu, Ni e Zn com os teores de argila e carbono orgânico, ajustado aos valores de pH, observou-se correlação moderada positiva entre Cu e teor de argila  $r = 0,6270$  e Zn com os teores de carbono orgânico  $r = 0,6108$  ( $P < 0,05$ ).

A afinidade do Cu por minerais de argila foi observada por Melo e colaboradores (2008) em estudos sobre cinética de dessorção, constatando que 70% do cobre total foi encontrado na forma residual (integrante das redes cristalinas das argilas), 25% na matéria orgânica e 2,2; 0,2 e 0,2% ligado aos carbonatos, óxidos e solúvel, respectivamente. Para Hsu (1989) a maior superfície específica dos óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos de ferro, alumínio e manganês possibilita a adsorção específica em uma larga faixa de pH do solo. Em estudos de extração fracionada de Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn em Latossolo Vermelho Amarelo húmico, Gomes e colaboradores (1997) concluíram que o Cu foi o metal que apresentou maior afinidade pelos óxidos de Fe, enquanto que com a matéria orgânica a maior afinidade foi observada para o Pb e a menor para o Ni.

A correlação positiva do zinco com carbono orgânico pode ser explicada, segundo Cunha e colaboradores (1994), pela presença da matéria orgânica controlando não apenas a retenção, mas também a especiação iônica na solução do solo, sendo a formação dos complexos solúveis o mecanismo responsável pela manutenção dos níveis de Zn em solução. Da mesma forma, Fox e Comerford (1990) relatam que compostos contendo elevadas concentrações de grupos fenólicos (ROH) e carboxílicos (-COOH), como as frações húmicas de baixo peso molecular, são mais efetivas na complexação de íons metálicos.

Observa-se ainda na Tabela 8, correlação linear negativa entre Cd, Cr e Fe e os valores de pH CaCl<sub>2</sub>, SB e V% e positiva com os valores de Al e (H + Al). O pH tem sido relacionado como um dos mais importantes fatores que exerce influência na especiação de metais como Cd, Cr e Fe e em atributos relacionados com a sua adsorção, como o balanço nas cargas de superfície dos colóides (COSTA; BIGHAM, 2009; FILIUS et al., 1998; HASSAN; GARRISSON, 1996). Segundo McBride (1989) a diminuição do pH aumenta a dessorção de Cd devido a capacidade do íon H<sup>+</sup> em deslocar o metal que se encontra adsorvido em forma

não-trocável. Pierangeli e colaboradores (2005) destacam que a adsorção de Cd varia entre os solos, observando aumento linear na adsorção de Cd com a elevação do pH, principalmente em solos com maiores valores de pH. Alcântara e Camargo (2001a) observaram no Latossolo Vermelho escuro (LVe) aumento na adsorção de Cr de 63,9 para 104,2  $\text{cm}^3 \text{kg}^{-1}$  com a elevação do pH de 4,3 para 5,5. As correlações negativas com SB e V% e positivas com Al e (H + Al) refletem o efeito indireto do pH.

As correlações entre os metais estão apresentadas na Tabela 9. Os teores de Cd apresentaram correlação moderada com Cr e alta com Fe ( $P < 0,001$ ), comportamento esperado uma vez que estes elementos também apresentaram correlação positiva com a argila. Da mesma forma, Fadigas (2002) encontrou correlação moderada entre Fe e Cd ( $r = 0,71^*$ ) e alta entre Fe e Cr ( $r = 0,90^*$ ).

Tabela 9 - Correlação entre os teores dos metais nos Vertissolos.

	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>
<b>Cd</b>	1,0								
<b>Co</b>	-0,340 <sup>ns</sup>	-							
<b>Cr</b>	0,820 <sup>***</sup>	-0,439 <sup>ns</sup>	-						
<b>Cu</b>	0,215 <sup>ns</sup>	0,114 <sup>ns</sup>	-0,072 <sup>ns</sup>	-					
<b>Mn</b>	-0,374 <sup>ns</sup>	0,910 <sup>***</sup>	-0,540 <sup>*</sup>	-0,028 <sup>ns</sup>	-				
<b>Ni</b>	-0,173 <sup>ns</sup>	0,458 <sup>ns</sup>	-0,086 <sup>ns</sup>	0,468 <sup>ns</sup>	0,285 <sup>ns</sup>	-			
<b>Pb</b>	0,086 <sup>ns</sup>	0,667 <sup>**</sup>	-0,065 <sup>ns</sup>	-0,226 <sup>ns</sup>	0,660 <sup>**</sup>	-0,183 <sup>ns</sup>	-		
<b>Zn</b>	-0,211 <sup>ns</sup>	0,600 <sup>*</sup>	-0,329 <sup>ns</sup>	0,584 <sup>*</sup>	0,388 <sup>ns</sup>	0,513 <sup>*</sup>	0,304 <sup>ns</sup>	-	
<b>Fe</b>	0,968 <sup>***</sup>	-0,411 <sup>ns</sup>	0,872 <sup>***</sup>	0,244 <sup>ns</sup>	-0,486 <sup>ns</sup>	-0,123 <sup>ns</sup>	0,006 <sup>ns</sup>	-0,167 <sup>ns</sup>	1,0

<sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup>, <sup>\*\*\*</sup> e <sup>ns</sup> significativo a  $P < 0,05$ ;  $0,01$ ;  $0,001$  e não significativo, respectivamente.

Os teores de Co correlacionaram positivamente com Mn, Pb e Zn, possivelmente por apresentarem também, correlação com a matéria orgânica. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) a estabilidade dos metais potencialmente tóxicos com os complexos organometálicos do solo varia de um elemento para outro:  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn}$ . Chamam atenção ainda os autores que a ordem de afinidade dos metais pelos ácidos húmicos é a de:  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$  e para os ácidos fúlvicos é  $\text{Pb} = \text{Cu} > \text{Zn} = \text{Ni} = \text{Mn}$ . A afinidade entre Cu e Zn e entre Zn e Ni, relatada pelo autor, possivelmente explique as correlações moderadas encontradas entre Zn com Cu e Ni. A correlação entre Ni e Zn pode também ser explicada, segundo McBride (1994), em função da interação metal-superfície do solo onde a retenção Ni e Zn é mais dependente de interações eletrostática com o sítio de troca da fase sólida.

#### 4.2.2 Resultados obtidos para o Luvissole

Neste solo os metais Cd em todo o perfil e o Ni a partir de 20 cm de profundidade exibiram concentrações superiores a 1,3 e 30 mg kg<sup>-1</sup>, respectivos valores de prevenção, com teores mínimos e máximos de 1,33 a 2,44 mg kg<sup>-1</sup> e de 20,6 a 481 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 10).

Para os metais Co, Cr, Cu e Zn concentrações mais elevadas, acima dos valores de referência de qualidade, foram observadas em subsuperfície, abaixo de 20 cm, registrando teores máximos no horizonte CR. Isto indica a influência do material de origem, exceto para o Cr que exibiu concentração máxima no horizonte Btg<sub>v</sub>. Comportamento diferenciado foi observado para o Ni e Pb apresentando nos horizontes superficiais valores superiores a 13 e 17 mg kg<sup>-1</sup>, considerados como referência de qualidade (VRQ), respectivamente.

Os teores de Mn foram 9 vezes inferiores aos observados nos Vertissolos apresentando, nos horizontes superficiais, valores de 214 a 182 mg kg<sup>-1</sup>. Estes valores estão abaixo dos teores considerados excessivos, do ponto de vista da fitotoxidez, proposto por Kabata-Pendias e Pendias (2001). Todavia, observa-se no horizonte CR desse perfil elevado teor de Mn correspondente a 5 019 mg kg<sup>-1</sup> confirmando a presença de concreções de Mn identificadas na descrição morfológica do perfil (Figura 18).



Figura 18 – Concreções de Mn retiradas do horizonte CR no perfil do Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo).

Tabela 10 - Teores de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos no Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) e Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fraginpânico espódico (PAdx).

Solo	Hor.	Prof.	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
		.. cm..	.....mg kg <sup>-1</sup> .....								...g kg <sup>-1</sup> ....
<b>TCo</b>	A	0-15	1,33±0,04	12,8±0,3	35,0±0,1	29,2±0,5	214±2	20,6±0,4	17,5±0,5	43,0±1,6	25,4±0,2
	AB	-22	1,42±0,08	12,3±0,2	36,1±0,6	31,5±0,2	182±4	21,5±0,3	17,9±0,5	43,0±1,1	25,9±0,2
	Btgv	-63 -90	2,44±0,12	19,2±0,3	61,7±0,6	51,0±1,2	117±2	49,0±0,6	15,5±1,0	71,0±1,2	42,9±0,2
	Cvgn <sub>1</sub>	-105 -140	2,25±0,07	16,8±0,4	57,9±0,7	49,6±0,4	77,8±4,9	44,39±0,4	18,5±0,6	64,9±1,1	42,3±0,1
	Cvgn <sub>2</sub>	-145 -180	2,36±0,08	25,6±0,8	57,8±0,7	52,8±2,4	75,7±1,6	63,7±0,6	15,5±1,1	85,2±1,5	41,0±0,5
CR	180+	2,14±0,13	181±2	60,0±0,7	73,8±1,4	5.019±38	481±7	22,5±0,5	199±2	39,4±0,2	
<b>PAdx</b>	A	0-27	0,32±0,05	1,78±0,17	7,04±0,59	5,76±0,25	73,7±10,4	1,96±0,41	11,6±0,9	5,55±0,79	3,74±0,37
	E	-52	0,18±0,07	1,71±0,27	6,81±0,18	2,93±0,08	94,6±4,5	1,36±0,26	7,19±0,39	4,12±0,59	4,38±0,16
	Bt <sub>1</sub>	-68	0,15±0,02	1,84±0,23	9,89±0,54	5,31±0,27	96,6±8,9	2,15±0,23	9,79±0,61	5,35±0,56	4,95±0,32
	Bthx <sub>2</sub>	-80	0,10±0,04	1,83±0,11	22,0±0,3	12,8±0,2	56,8±4,8	5,88±0,46	9,02±1,37	21,0±8,5	4,39±0,14
	Btx <sub>3</sub>	-105	0,56±0,06	2,89±0,30	32,8±4,3	9,26±0,90	95,8±17,3	15,2±1,5	11,2±1,7	32,3±2,3	14,8±1,7
	Bt <sub>4</sub>	-148 -163	0,54±0,02	3,23±0,48	28,6±0,5	7,76±0,27	88,9±1,8	13,1±0,3	9,17±0,95	34,8±0,4	12,6±0,1
	Bt <sub>5</sub>	200+	0,33±0,05	3,34±0,02	33,7±1,9	9,02±0,49	99,9±4,9	13,2±0,6	14,3±0,6	33,2±0,6	8,58±0,41

Diversos trabalhos na literatura têm relacionado os teores de Mn encontrados no solo com o material de origem, afirmando que a sua ocorrência é predominantemente pedogênica (NASCIMENTO et al., 2002; SHARMA et al., 2000). Ainda nesse horizonte percebe-se incremento significativo nos teores de Co, Cu, Ni e Zn, sugerindo que estes metais encontram-se ligados aos óxidos de Mn. Assim, as características físicas dos óxidos e hidróxidos de Mn, como tamanho pequeno dos cristais, e a grande superfície específica, de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), tem importantes implicações geoquímicas e, possivelmente, é responsável pelo alto grau de associações de concreções de Mn com alguns metais como cobalto, níquel, cobre, zinco e molibdênio.

É importante ressaltar que, apesar dos teores elevados de Mn no material de origem desse solo, os teores desse elemento em superfície não atingiram níveis tóxicos, como observado nos Vertissolos para os quais não se verificou teores elevados em profundidade, contrastando com os de superfície. Uma razão para esse fato deve-se possivelmente ao manejo do solo, uma vez que, no Luvissole aplica-se apenas adubação mineral N e K enquanto nos Vertissolos a adubação consiste de torta de filtro e vinhaça.

Os teores de Fe foram inferiores aos observados nos Vertissolos variando de 25,4 a 42,9 g kg<sup>-1</sup>, e estão de acordo com os valores observados por Melfi e colaboradores (1979) em solos caracterizados por uma diferenciação textural notável como o Luvissole. Observa-se ainda neste perfil acumulação nos teores de Fe no horizonte B textural (Btgv) a partir de 22 cm de profundidade, correspondendo a um acréscimo de 67% em relação ao horizonte A. De acordo com os autores acima citados, no processo de iluviação o ferro geralmente acompanha as argilas em sua migração dentro do perfil, seja sob a forma de hidróxidos, seja incluído nas estruturas dos argilo-minerais, apresentando uma acumulação nos horizontes iluviais e um empobrecimento nos horizontes superiores.

Os metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Zn e Fe apresentaram correlação moderada a alta com os teores de argila (Tabela 11), acompanhando o mesmo padrão de distribuição, aumentando com a profundidade, o que evidencia a forte influência do material de origem. Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho foram observados por Fadigas (2002) para os metais Cr, Co, Ni, Zn, Cd e Fe com coeficientes de correlação moderados correspondendo a 0,75; 0,60; 0,74; 0,69; 0,65 e 0,70 ( $P < 0,05$ ), respectivamente. Em Latossolos Amarelos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras, Carvalho (2009) observou correlação com argila apenas para os metais Cr (0,57), Zn (0,21) e Fe (0,59) na profundidade de 20 a 40 cm. O grau diferenciado de intemperismo entre os solos avaliados nos trabalhos acima citados determinaram a correlação entre os elementos e sua intensidade.

Observa-se ainda na Tabela 11 que os metais Co, Cr, Cu, Ni e Zn apresentaram correlação alta e positiva com os atributos SB, CTC<sub>E</sub> e CTC<sub>T</sub> e ausência de correlação com os valores de pH CaCl<sub>2</sub>, com exceção para o Cr exibindo correlação moderada apenas com a CTC<sub>T</sub>. Tal comportamento sugere a presença de ligações eletrovalentes entre esses metais e a superfície dos colóides do solo. Para vários autores os íons Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> apresentam a capacidade de reter sua esfera de hidratação interna e um grau de mobilidade rotacional elevado nos lugares de troca da esmectita, oferecendo evidências direta de que apenas forças eletrostáticas estão envolvidas na retenção (CLEMENTZ et al., 1973; McBRIDE et al., 1975; McBRIDE, 1979 *apud* CAMARGO et al., 2001).

Tabela 11 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais e os atributos físicos e químicos no Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo).

VAR.	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
ARG	0,927**	0,919**	0,979**	0,935**	-0,064 <sup>ns</sup>	0,798*	0,318 <sup>ns</sup>	0,845*	0,937**
C.O.	-0,926**	-0,860**	-0,956**	-0,889**	0,219 <sup>ns</sup>	-0,735*	-0,184 <sup>ns</sup>	-0,787*	-0,938**
pH	-0,056 <sup>ns</sup>	0,472 <sup>ns</sup>	0,037 <sup>ns</sup>	0,479 <sup>ns</sup>	0,313 <sup>ns</sup>	0,640 <sup>ns</sup>	0,577 <sup>ns</sup>	0,623 <sup>ns</sup>	-0,067 <sup>ns</sup>
Al	0,411 <sup>ns</sup>	-0,157 <sup>ns</sup>	0,334 <sup>ns</sup>	-0,134 <sup>ns</sup>	-0,398 <sup>ns</sup>	-0,359 <sup>ns</sup>	-0,460 <sup>ns</sup>	-0,327 <sup>ns</sup>	0,436 <sup>ns</sup>
H+Al	0,151 <sup>ns</sup>	-0,454 <sup>ns</sup>	0,040 <sup>ns</sup>	-0,440 <sup>ns</sup>	-0,452 <sup>ns</sup>	-0,635 <sup>ns</sup>	-0,607 <sup>ns</sup>	-0,609 <sup>ns</sup>	0,162 <sup>ns</sup>
SB	0,269 <sup>ns</sup>	0,798*	0,405 <sup>ns</sup>	0,799*	0,537 <sup>ns</sup>	0,916**	0,627 <sup>ns</sup>	0,901**	0,258 <sup>ns</sup>
CTC <sub>E</sub>	0,561 <sup>ns</sup>	0,929**	0,693 <sup>ns</sup>	0,942**	0,468 <sup>ns</sup>	0,971***	0,548 <sup>ns</sup>	0,975***	0,562 <sup>ns</sup>
CTC <sub>T</sub>	0,624 <sup>ns</sup>	0,902**	0,743*	0,918**	0,452 <sup>ns</sup>	0,916**	0,444 <sup>ns</sup>	0,925**	0,618 <sup>ns</sup>
V%	0,079 <sup>ns</sup>	0,630 <sup>ns</sup>	0,186 <sup>ns</sup>	0,611 <sup>ns</sup>	0,455 <sup>ns</sup>	0,764*	0,530 <sup>ns</sup>	0,755*	0,050 <sup>ns</sup>

\*, \*\*, \*\*\* e <sup>ns</sup> significativo a P < 0,05; 0,01; 0,001 e não significativo, respectivamente. ARG = argila, C.O. = carbono orgânico, pH CaCl<sub>2</sub>, SB = soma de base, CTC<sub>E</sub> = CTC efetiva, CTC<sub>T</sub> = CTC total, V = saturação por bases (%)

Na Tabela 12 visualiza-se os coeficientes de correlação linear de *Pearson* entre os metais estudados. Percebe-se que o Co apresentou correlação positiva, moderada a alta com todos os metais que exibiram padrão de distribuição acompanhando a variação dos teores de argila nesse perfil. Para o Mn e o Pb essa correlação não foi evidenciada possivelmente em função da distribuição irregular com a profundidade.

A afinidade de alguns metais pelos óxidos de ferro explica as correlações positivas de grau moderado a alto observadas entre os teores pseudo-totais de Fe com Cd, Co, Cr e Cu. Para Dong e colaboradores (2000) os óxidos de Fe exercem maior influência na energia de retenção de Cd, seguidos pelos óxidos de Al e Mn. Afirma também Jarvis (1984) que o comportamento químico do Co é regulado pela sua associação com os óxidos de Fe, Al e Mn, com maior influência deste último. O cromo segundo McGrath e Smith (1990) apresenta a

tendência de acompanhar os óxidos de Fe no perfil do solo. Araújo e colaboradores (2002) chamam atenção que o átomo de Cu apresenta na camada eletrônica mais externa, um elétron desemparelhado e na camada abaixo 18 elétrons, tornando-se bastante instável e capaz de compartilhar elétrons facilmente com grupos funcionais de óxidos de Fe, Al e Mn.

Tabela 12 - Correlação entre os teores dos metais no Luvissolo.

	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
Cd	-								
Co	0,733*	-							
Cr	0,978***	0,837**	-						
Cu	0,735*	0,972***	0,847*	-					
Mn	-0,373 <sup>ns</sup>	0,187 <sup>ns</sup>	-0,193 <sup>ns</sup>	0,235 <sup>ns</sup>	-				
Ni	0,518 <sup>ns</sup>	0,934**	0,665 <sup>ns</sup>	0,959**	0,452 <sup>ns</sup>	-			
Pb	-0,140 <sup>ns</sup>	0,441 <sup>ns</sup>	0,058 <sup>ns</sup>	0,514 <sup>ns</sup>	0,734*	0,683 <sup>ns</sup>	-		
Zn	0,590 <sup>ns</sup>	0,961**	0,722 <sup>ns</sup>	0,976***	0,369 <sup>ns</sup>	0,995***	0,608 <sup>ns</sup>	-	
Fe	0,990***	0,753*	0,985***	0,757*	-0,342 <sup>ns</sup>	0,543 <sup>ns</sup>	-0,05 <sup>ns</sup>	0,608 <sup>ns</sup>	-

\*, \*\*, \*\*\* e <sup>ns</sup> significativo a  $P < 0,05$ ;  $0,01$ ;  $0,001$  e não significativo, respectivamente.

Vale ressaltar que os metais Pb e Mn não apresentaram correlação com os atributos do solo e nem com os demais metais, exibindo correlação positiva moderada entre eles. Possivelmente esse comportamento pode ser explicado, segundo Araújo e colaboradores (2002), os quais, após aplicação da análise de trilha, observaram para o Pb efeito direto da fração argila sobre os parâmetros de adsorção, como também efeitos indiretos de  $Al_2O_3$  e  $Fe_d$  (extraído com ditionito) via argila, mostrando com isto que a mineralogia da argila deve ter grande influência na adsorção do Pb. A ausência de efeito direto do carbono orgânico demonstrou que este metal apresentou maior afinidade pelo grupo funcional  $OH^-$  presente na superfície da caulinita, óxidos e oxihidróxidos, hidróxidos de Fe e Al e menor afinidade pelos grupos funcionais de substâncias húmicas. Concordando com os resultados acima, Pierangeli e colaboradores (2007) atribuem aos óxidos de Mn o papel controlador na adsorção de chumbo. Afinidade esta também relatada por McKenzie (1980 *apud* ROSS, 1994) em relação a adsorção de metais pelos óxidos de Mn, na seguinte sequência:  $Pb > Cu > Mn = Co > Zn > Ni$ .

#### 4.2.3 Resultados obtidos para o Argissolo

Os teores de Co, Cr, Cu, Pb e Zn no Argissolo mantiveram-se abaixo dos valores considerados como referência de qualidade (VRQ) correspondentes a 13; 40; 35; 17 e 60 mg

kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os metais Cd e Ni apresentaram teores abaixo do VRQ de < 0,5 e 13 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, superando estes limites a partir de 80 cm de profundidade (Tabela 10). Os maiores teores de Fe nos horizontes Btx<sub>3</sub> e Bt<sub>4</sub> confirmam a identificação da linha de ferro observada na descrição morfológica, evidenciando a migração desse elemento em solução, sendo um indicativo de sua participação como agente cimentante na formação dos horizontes fragipânicos. De acordo com Melfi e colaboradores (1979) nos processos de iluviação o ferro geralmente acompanha as argilas em sua migração dentro do perfil, razão pela qual, os solos com horizonte B textural apresentam acumulação de ferro nos horizontes iluviais e um empobrecimento nos horizontes superiores. As concentrações de Mn, em todo o perfil, mantiveram-se muito abaixo da faixa considerada excessiva em relação a fitotoxidez de 1 500 a 3 000 mg kg<sup>-1</sup>, sugerida por Kabata-Pendias e Pendias (2001).

Nesse solo identificaram-se dois padrões de distribuição dos metais no perfil: aumento com a profundidade, observado para o Co, Cr, Ni e Zn os quais apresentaram coeficiente de correlação alto e positivo com os teores de argila e distribuição irregular com a profundidade para Cd, Cu, Mn, Pb e Fe. Apesar da variação irregular com a profundidade observada para Cu e Fe estes apresentaram correlação moderada e positiva com carbono orgânico e argila, respectivamente (Tabela 13).

Tabela 13 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores dos metais e os atributos físicos e químicos do Argissolo.

VAR.	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
ARG	0,636 <sup>ns</sup>	0,947 <sup>***</sup>	0,925 <sup>**</sup>	0,445 <sup>ns</sup>	0,429 <sup>ns</sup>	0,922 <sup>**</sup>	0,649 <sup>ns</sup>	0,915 <sup>**</sup>	0,744 <sup>*</sup>
C.O.	-0,366 <sup>ns</sup>	-0,249 <sup>ns</sup>	0,062 <sup>ns</sup>	0,714 <sup>*</sup>	-0,750 <sup>*</sup>	-0,083 <sup>ns</sup>	-0,118 <sup>ns</sup>	-0,003 <sup>ns</sup>	-0,180 <sup>ns</sup>
pH	0,771 <sup>*</sup>	0,768 <sup>*</sup>	0,861 <sup>**</sup>	0,460 <sup>ns</sup>	0,260 <sup>ns</sup>	0,912 <sup>**</sup>	0,167 <sup>ns</sup>	0,916 <sup>**</sup>	0,916 <sup>**</sup>
Al	-0,907 <sup>**</sup>	-0,669 <sup>ns</sup>	-0,674 <sup>*</sup>	-0,017 <sup>ns</sup>	-0,620 <sup>ns</sup>	-0,818 <sup>*</sup>	-0,212 <sup>ns</sup>	-0,728 <sup>*</sup>	-0,938 <sup>***</sup>
H+Al	-0,439 <sup>ns</sup>	-0,051 <sup>ns</sup>	0,168 <sup>ns</sup>	0,774 <sup>*</sup>	-0,660 <sup>ns</sup>	-0,167 <sup>ns</sup>	-0,058 <sup>ns</sup>	0,088 <sup>ns</sup>	-0,179 <sup>ns</sup>
SB	-0,260 <sup>ns</sup>	-0,599 <sup>ns</sup>	-0,245 <sup>ns</sup>	0,370 <sup>ns</sup>	-0,805 <sup>*</sup>	-0,311 <sup>ns</sup>	0,133 <sup>ns</sup>	-0,269 <sup>ns</sup>	-0,415 <sup>ns</sup>
CTC <sub>E</sub>	-0,765 <sup>*</sup>	-0,707 <sup>*</sup>	-0,586 <sup>ns</sup>	0,117 <sup>ns</sup>	-0,743 <sup>*</sup>	-0,716 <sup>*</sup>	-0,111 <sup>ns</sup>	-0,635 <sup>ns</sup>	-0,842 <sup>**</sup>
CTC <sub>T</sub>	-0,441 <sup>ns</sup>	-0,072 <sup>ns</sup>	0,156 <sup>ns</sup>	0,772 <sup>*</sup>	-0,675 <sup>*</sup>	-0,028 <sup>ns</sup>	-0,050 <sup>ns</sup>	0,075 <sup>ns</sup>	-0,191 <sup>ns</sup>
V%	0,067 <sup>ns</sup>	-0,612 <sup>ns</sup>	-0,418 <sup>ns</sup>	-0,283 <sup>ns</sup>	-0,245 <sup>ns</sup>	-0,333 <sup>ns</sup>	0,244 <sup>ns</sup>	-0,403 <sup>ns</sup>	-0,305 <sup>ns</sup>

<sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup>, <sup>\*\*\*</sup> e <sup>ns</sup> significativo a P < 0,05; 0,01; 0,001 e não significativo, respectivamente. ARG = argila, C.O. = carbono orgânico, pH CaCl<sub>2</sub>, SB = soma de base, CTC<sub>E</sub> = CTC efetiva, CTC<sub>T</sub> = CTC total, V = saturação por bases (%)

A maior concentração de Cu (12,8 mg kg<sup>-1</sup>) foi observada no horizonte Bthx<sub>2</sub> no qual o teor de carbono orgânico foi 3,4 vezes superior ao horizonte subjacente. A correlação do Cu com carbono orgânico foi também observada por Carvalho (2009) em amostras superficiais de um Latossolo Amarelo originado da Formação Barreiras, material de origem do solo

estudado. Nascimento e Fontes (2004) e Araújo e colaboradores (2002) também chamam atenção da afinidade do cobre em compartilhar elétrons com grupos funcionais carboxila e OH fenólico, formando complexos de esfera interna.

A distribuição irregular do Fe observada nesse perfil deve ser compreendida em função da distribuição dos teores de argila, conforme explicação de Melfi e colaboradores (1979) anteriormente comentada e da matéria orgânica. Observando o comportamento desses atributos percebe-se uma acumulação dos teores de Fe nos horizontes Btx<sub>3</sub> e Bt<sub>4</sub> e de matéria orgânica no Bthx<sub>2</sub>, bem como incremento nos teores de argila a partir do Bt<sub>1</sub> (Tabelas 5 e 6). Esse comportamento sugere a possibilidade do Fe ter formado quelatos orgânicos e migrado no perfil até o horizonte Bthx<sub>2</sub>, ocorrendo a dissociação do quelato com retenção do material orgânico e liberação do Fe com acúmulo no horizonte posterior, originando a linha de ferro descrita no perfil (Figura 19). Oaeds (1963) já relatava que em Argissolos a formação de complexos de Fe com polifenóis, ácidos alifáticos e ácidos fúlvicos da camada superior favorecia a mobilização deste elemento de horizontes superficiais e sua deposição nas camadas mais profundas.



Figura 19 – Presença de linha de ferro no perfil do Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx).

Nesse solo o pH CaCl<sub>2</sub> apresentou correlação positiva moderada a alta com os metais, exceção observada para Cu, Mn e Pb. O grau de intemperismo mais elevado em comparação aos Vertissolos e Luvissoles, responsável pelo predomínio de minerais de argila 1:1 como a caulinita e óxidos de Fe e Al, com predomínio de cargas dependentes, pode justificar a influência do pH, uma vez que, a adsorção aumenta com a elevação deste, devido a desprotonação do grupamento hidroxila das superfícies de troca e a consequente geração de

cargas negativas. Resultados semelhantes foram confirmados em diversas literaturas (ARIAS et al., 2005; ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001b; DIAS et al., 2001; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; KRISHNAMURTI, 2003; MELIS et al., 2004; NAIDU, 2003).

Observa-se ainda na Tabela 13 correlação moderada negativa entre os teores de carbono orgânico e Mn o que não era esperado em função da sua afinidade com a matéria orgânica. Entretanto, chama atenção os resultados obtidos por Anjos e Mattiazzo (2001) ao avaliarem a eficiência de extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Amarelo Distrófico (LAd) tratados com biossólido e cultivados com milho, constatando que a utilização de água régia em forno de microondas não resultou na extração de teores correspondentes a uma recuperação de 100%, considerando-se o teor total original do solo mais o adicionado via resíduo. Nos tratamentos LVd + lodo houve uma recuperação de 78% para Cu, 84% para Ni, 63% para Mn e 80% para Zn, enquanto que nos tratamento LAd + lodo a recuperação foi menor: 46% para Cu e Zn, 66% para Mn e 59% para Ni. Sugerem os autores que as menores quantidades de Mn recuperadas foram devidas à precipitação ou co-precipitação deste elemento em função do pH do solo a valores acima de 7,0 pela adição do resíduo. Nas condições de acidez do solo em estudo e da correlação acima apresentada, a possibilidade de formação de precipitados com sulfato, sulfito e carbonato, segundo Camargo e colaboradores (2001) parece ser o mais provável.

Os coeficientes de correlação entre os metais são apresentados na Tabela 14. Observa-se que o Cr, Ni e Zn apresentaram correlação com a maioria dos metais e entre si. Tal comportamento pode ser explicado em função da afinidade desses metais com a fração argila do solo evidenciada pelos elevados coeficientes de correlação exibidos na Tabela 13.

Tabela 14 - Correlação entre os teores dos metais no Argissolo

	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>
<b>Cd</b>	1,0								
<b>Co</b>	0,451 <sup>ns</sup>	1,0							
<b>Cr</b>	0,619 <sup>ns</sup>	0,878 <sup>**</sup>	1,0						
<b>Cu</b>	0,097 <sup>ns</sup>	0,411 <sup>ns</sup>	0,691 <sup>*</sup>	1,0					
<b>Mn</b>	0,379 <sup>ns</sup>	0,489 <sup>ns</sup>	0,192 <sup>ns</sup>	-0,516 <sup>ns</sup>	1,0				
<b>Ni</b>	0,785 <sup>**</sup>	0,840 <sup>**</sup>	0,971 <sup>***</sup>	0,547 <sup>ns</sup>	0,379 <sup>ns</sup>	1,0			
<b>Pb</b>	0,325 <sup>ns</sup>	0,481 <sup>ns</sup>	0,507 <sup>ns</sup>	0,311 <sup>ns</sup>	0,237 <sup>ns</sup>	0,483 <sup>ns</sup>	1,0		
<b>Zn</b>	0,688 <sup>*</sup>	0,854 <sup>**</sup>	0,982 <sup>***</sup>	0,658 <sup>ns</sup>	0,153 <sup>ns</sup>	0,973 <sup>***</sup>	0,434 <sup>ns</sup>	1,0	
<b>Fe</b>	0,901 <sup>**</sup>	0,666 <sup>ns</sup>	0,806 <sup>*</sup>	0,297 <sup>ns</sup>	0,435 <sup>ns</sup>	0,914 <sup>**</sup>	0,252 <sup>ns</sup>	0,830 <sup>*</sup>	1,0

<sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup>, <sup>\*\*\*</sup> e <sup>ns</sup> significativo a P < 0,05; 0,01; 0,001 e não significativo, respectivamente.

Os elementos Mn e Pb não apresentaram correlação com os demais, a possibilidade de formação de precipitados pode ser um dos fatores responsáveis por este comportamento. Em relação ao Pb convém ainda ressaltar que após a aplicação de 23 a 27 mg kg<sup>-1</sup> desse metal, via biossólido em um LAd e LVd, os teores extraídos por água régia encontrava-se abaixo do limite de detecção do método empregado (ANJOS; MATTIAZZO, 2001). Chama ainda atenção McBride (1994) que em solos com valores de pH baixo ou próximo da neutralidade, o Pb pode formar sulfato, à medida que o pH se eleva e em solos alcalinos esse metal tenderia a associar-se aos carbonatos, hidróxidos ou fosfatos de baixa solubilidade.

### 4.3 TEORES FITODISPONÍVEIS DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

A avaliação dos teores pseudo-totais de metais potencialmente tóxicos nos solos estudados demonstra que os teores de Cr, Pb e Zn nos Vertissolos, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no Luvissole e Cd e Ni no Argissolo estão acima do valor de referência de qualidade. Os metais Cr, Cu e Ni nos Vertissolos, Cd e Ni no Luvissole ultrapassaram os valores de prevenção, ressaltando ainda que os teores de Cd e Co foram superiores aos valores de intervenção proposto pela Cetesb (2005). Os teores de Mn nos horizontes superficiais dos Vertissolos, segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) estiveram na faixa considerada excessiva do ponto de vista da fitotoxidez. Tais ocorrências são preocupantes pois segundo Chaney (1980) metais como Cd, Co, Mo e Se são considerados de alto risco por prejudicarem a saúde humana e/ou animal, devido a possibilidade de acúmulo na cadeia trófica.

Entretanto, os teores pseudo-totais não permitem mensurar os níveis de contaminação do solo, por não corresponderem aos teores efetivamente disponíveis para serem absorvidos pelas plantas, principal via de entrada na cadeia alimentar. Desta forma, a avaliação da fitodisponibilidade é essencial para avaliar o risco ambiental decorrente do uso agrícola desses solos.

#### 4.3.1 Resultados obtidos para os Vertissolos

As medidas de posição (média) e de dispersão (coeficiente de variação e erro padrão da média) dos atributos do solo e teores disponíveis dos metais potencialmente tóxicos, por diferentes métodos de extração estão apresentadas nas Tabelas 15 e 16.

Na avaliação dos teores médios utilizou-se como base os limites de interpretação propostos por Rajj e colaboradores (1996) e a Comissão de Fertilidade do Solo do Rio Grande do Sul - CFSRS/SC (1994) para extração com DTPA e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para os métodos de extração com ácidos orgânicos e Mehlich-3, como ainda não foram editadas tabelas com classes de interpretação, optou-se por utilizar para este último, a tabela proposta por Alvarez e colaboradores (1999) para extração com Mehlich-1. De acordo com os limites propostos, os teores dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn nos Vertissolos foram classificados como alto para todos os extratores avaliados.

Pesquisas realizadas em solos do Estado da Bahia (LIMA, 2005; PONTES, 2000; SACRAMENTO, 2004), sob diferentes condições de manejo, registraram teores de Cu, Fe, Mn e Zn extraídos com DTPA variando de 0,16 a 2,37; 20,70 a 119,10; 0,5 a 114,80 e 0,17 a 7,70 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Observando as Tabelas 15 e 16 percebe-se que com o mesmo extrator, os solos estudados registraram teores mais altos de Cu (2,73 a 4,84 mg kg<sup>-1</sup>) e muito superior aos relatados para o Mn (154 a 222 mg kg<sup>-1</sup>). Os teores de Fe (32,8 a 72,7 mg kg<sup>-1</sup>) e Zn (0,94 a 7,11 mg kg<sup>-1</sup>) mantiveram-se dentro da faixa observada pelos autores acima citados.

Os teores de Zn extraídos com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com exceção dos lotes adubados com vinhaça, apresentaram valores inferiores a 5,6 mg dm<sup>-3</sup> observado por Bortolon e Gianello (2009) em um Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico (VEo) no Sul do Brasil.

Embora os teores dos micronutrientes tenham sido classificados como altos, atenção especial deve ser dada aos valores de Cu e Mn que foram muito superiores aos encontrados na literatura regional, possivelmente em razão dos teores pseudo-totais atingirem o limite superior ao valor de prevenção para o Cu e a faixa de toxidez para o Mn.

As médias dos teores disponíveis de Cd extraídos com HCl e DTPA variaram de 0,02 a 0,17 mg kg<sup>-1</sup> e de 0,04 a 0,12 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, estando de acordo com os valores observados por Mattiazo-Prezotto (1994) empregando os mesmos extratores em solos paulistas. Para o Co as médias dos teores apresentaram valores superiores a faixa de 0,01 a 1,07 mg kg<sup>-1</sup> observada por Lopes (1984) em solos do Estado de São Paulo, exceto para os valores extraídos por Mehlich-3 em todos os tratamentos e DTPA nos lotes adubados com N + K e T + N + P, os quais encontram-se nesta faixa. As médias dos teores de Pb variaram de 1,88 a 4,07 mg kg<sup>-1</sup> e 0,27 a 1,05 mg kg<sup>-1</sup> para extração com Mehlich-3 e DTPA, respectivamente, sendo estes valores inferiores a 8,00 mg kg<sup>-1</sup> (Mehlich-3) e 1,7 mg kg<sup>-1</sup> (DTPA) registrados por Abreu e colaboradores (1995) avaliando a disponibilidade de metais em Latossolos e Argissolos no Estado de São Paulo.

Assim como observado para Mn e Cu, os valores de Ni (2,43 a 7,68 mg kg<sup>-1</sup>) estiveram muito acima dos registrados na literatura (< 0,5 mg kg<sup>-1</sup>) por Rovers e colaboradores (1983) e Borges e Coutinho (2004), possivelmente em função dos valores pseudo-totais de Ni estarem acima do valor de prevenção.

Tabela 15 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo).

	Prof. (cm)	T + N			V + N			T + N + P								
		Média	±	DPM	CV%	Média	±	DPM	CV%	Média	±	DPM	CV%			
<b>pHCaCl<sub>2</sub></b>	0 a 20	4,79	±	0,09	A b	4,46	5,14	±	0,09	A a	3,99	5,38	±	0,11	A a	4,78
	20 a 40	4,72	±	0,09	A b	4,64	5,01	±	0,14	A ab	6,01	5,10	±	0,11	A a	4,84
<b>C org.</b>	0 a 20	23,8	±	0,8	A a	7,74	24,1	±	0,8	A a	7,84	26,7	±	1,0	A a	8,38
	20 a 40	18,5	±	0,9	B a	11,4	16,5	±	0,8	B a	11,4	18,8	±	0,9	B a	11,8
<b>Argila</b>	0 a 20	695	±	6	A a	1,83	558	±	11	B c	4,58	636	±	6	A b	2,17
	20 a 40	715	±	9	A a	2,76	636	±	15	A b	5,45	650	±	6	A b	2,06
<b>Areia</b>	0 a 20	68,3	±	5,4	A b	17,8	168	±	14	A a	19,3	53,1	±	3,5	A c	14,9
	20 a 40	86,3	±	5,7	A b	14,8	134	±	13	A a	21,3	43,0	±	3,6	A c	18,8
<b>Silte</b>	0 a 20	236	±	6	A b	5,35	274	±	17	A ab	14,2	310	±	4	A a	2,90
	20 a 40	198	±	4	B c	5,13	230	±	8	A b	7,97	306	±	3	A a	2,41
<b>Cádmio</b>																
<b>HCl</b>	0 a 20	0,07	±	0,01	A a	33,9	0,08	±	0,01	A a	31,3	0,08	±	0,01	A a	17,8
	20 a 40	0,02	±	0,00	A b	17,6	0,02	±	0,00	B b	23,8	0,04	±	0,00	B a	16,3
<b>M-3</b>	0 a 20	< LQ					< LQ					< LQ				
	20 a 40	< LQ					< LQ					< LQ				
<b>DTPA</b>	0 a 20	0,06	±	0,00	A b	13,6	0,10	±	0,01	A a	21,3	0,11	±	0,01	A a	17,8
	20 a 40	0,04	±	0,00	B b	12,4	0,05	±	0,01	B ab	34,3	0,07	±	0,01	B a	32,8
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	< LQ					0,20	±	0,01	A a	6,24	0,20	±	0,01	A a	6,51
	20 a 40	< LQ					0,15	±	0,01	B a	13,9	0,18	±	0,01	A a	12,9
<b>Cobalto</b>																
<b>HCl</b>	0 a 20	1,26	±	0,24	A b	38,0	2,13	±	0,20	A a	20,5	1,30	±	0,13	A b	22,9
	20 a 40	1,27	±	0,25	A a	39,4	1,88	±	0,27	A a	31,8	1,21	±	0,18	A a	33,6
<b>M-3</b>	0 a 20	0,30	±	0,05	A a	31,9	0,40	±	0,05	A a	28,2	0,27	±	0,008	A a	6,87
	20 a 40	0,34	±	0,06	A a	34,2	0,46	±	0,05	A a	26,85	0,32	±	0,03	A a	23,5
<b>DTPA</b>	0 a 20	1,19	±	0,15	A a	25,4	1,35	±	0,22	A a	35,8	1,03	±	0,14	A a	31,4
	20 a 40	1,17	±	0,16	A a	27,1	1,16	±	0,18	A a	35,4	1,02	±	0,17	A a	37,9
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	17,8	±	2,3	A b	25,8	28,3	±	1,8	A a	13,9	27,0	±	0,2	A a	1,75
	20 a 40	18,9	±	2,7	A b	28,5	27,5	±	1,6	A a	13,3	27,8	±	0,3	A a	2,19

Tabela 15 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo).

	Prof. (cm)	T + N			V + N			T + N + P					
		Média	± DPM	CV%	Média	± DPM	CV%	Média	± DPM	CV%			
<b>Cobre</b>													
HCl	0 a 20	2,52	± 0,28	A b	24,7	5,51	± 0,47	A a	18,9	2,83	± 0,24	A b	19,3
	20 a 40	2,67	± 0,28	A b	23,4	4,86	± 0,35	A a	15,9	2,61	± 0,24	A b	20,3
M-3	0 a 20	5,68	± 0,20	A a	7,72	6,36	± 0,39	A a	13,8	6,46	± 0,49	A a	16,8
	20 a 40	5,13	± 0,16	A a	7,14	5,46	± 0,27	A a	11,2	5,52	± 0,32	A a	12,9
DTPA	0 a 20	3,40	± 0,38	A b	25,3	4,84	± 0,35	A a	16,3	4,81	± 0,40	A a	18,5
	20 a 40	2,73	± 0,37	A b	30,6	3,71	± 0,44	A ab	26,8	4,03	± 0,26	A a	14,7
Ác. Org.	0 a 20	5,66	± 0,30	A b	11,8	9,10	± 0,43	A a	10,6	7,03	± 0,56	A b	17,8
	20 a 40	5,65	± 0,34	A b	13,6	8,16	± 0,34	A a	9,40	6,11	± 0,35	A b	13,0
<b>Ferro</b>													
HCl	0 a 20	11,9	± 2,1	A b	38,8	32,8	± 2,7	A a	14,2	8,23	± 0,65	A b	13,6
	20 a 40	11,8	± 1,7	A b	32,2	23,0	± 1,8	B a	13,2	7,27	± 0,77	A b	18,3
M-3	0 a 20	130	± 1	B a	2,27	159	± 16	A a	22,1	149	± 12	A a	17,9
	20 a 40	153	± 4	A b	5,83	222	± 24	A a	24,3	168	± 13	A ab	17,9
DTPA	0 a 20	43,2	± 2,6	A a	13,5	72,7	± 11	A a	35,3	55,1	± 6,5	A a	26,5
	20 a 40	32,8	± 1,4	B b	9,70	40,1	± 6,5	B ab	36,2	40,6	± 2,9	A a	16,1
Ác. Org.	0 a 20	4149	± 384	A b	20,7	6372	± 182	A a	6,38	4298	± 340	A b	17,7
	20 a 40	3543	± 323	A b	20,4	5312	± 301	B a	12,6	3838	± 302	A b	17,5
<b>Manganês</b>													
HCl	0 a 20	175	± 30	A a	34,9	206	± 21	A a	20,3	170	± 12	A a	15,8
	20 a 40	173	± 27	A a	35,4	169	± 21	A a	25,8	147	± 11	A a	17,5
M-3	0 a 20	319	± 48	A a	34,2	302	± 44	A a	32,9	250	± 15	A a	13,8
	20 a 40	306	± 49	A a	36,4	309	± 50	A a	36,6	245	± 20	A a	18,7
DTPA	0 a 20	186	± 16	A a	19,6	208	± 29	A a	31,3	180	± 17	A a	21,2
	20 a 40	154	± 15	A a	22,2	158	± 22	A a	32,1	154	± 9	A a	13,7
Ác. Org.	0 a 20	301	± 60	A b	34,7	799	± 92	A a	25,7	368	± 48	A b	29,2
	20 a 40	268	± 44	A b	28,7	643	± 87	A a	30,5	355	± 61	A b	38,8

Tabela 15 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo).

	Prof. (cm)	T + N			V + N			T + N + P					
		Média	± DPM	CV%	Média	± DPM	CV%	Média	± DPM	CV%			
<b>Níquel</b>													
<b>HCl</b>	0 a 20	6,22	± 0,89	A a	32,0	6,43	± 0,97	A a	30,2	4,08	± 0,17	A a	9,05
	20 a 40	5,50	± 0,75	A a	30,6	5,12	± 0,92	A a	35,9	3,73	± 0,07	A a	4,20
<b>M-3</b>	0 a 20	7,68	± 0,94	A a	27,3	6,14	± 1,00	A ab	32,5	4,93	± 0,29	A b	13,4
	20 a 40	6,98	± 0,88	A a	28,3	5,42	± 0,92	A a	34,1	4,89	± 0,14	A a	6,37
<b>DTPA</b>	0 a 20	3,88	± 0,29	A a	17,0	4,29	± 0,65	A a	30,3	3,19	± 0,18	A a	12,8
	20 a 40	3,14	± 0,23	A a	17,0	2,93	± 0,48	A a	32,5	2,96	± 0,13	A a	9,73
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	2,97	± 0,10	A a	6,12	2,67	± 0,53	A a	34,6	2,94	± 0,08	A a	6,06
	20 a 40	2,86	± 0,12	A a	7,60	2,43	± 0,51	A a	36,0	2,91	± 0,09	A a	6,99
<b>Chumbo</b>													
<b>HCl</b>	0 a 20	0,37	± 0,03	A b	15,8	0,84	± 0,08	A a	18,4	0,47	± 0,05	A b	24,1
	20 a 40	0,37	± 0,07	A b	32,1	0,79	± 0,08	A a	19,3	0,49	± 0,06	A b	30,8
<b>M-3</b>	0 a 20	1,90	± 0,10	A c	12,2	2,34	± 0,13	A b	11,1	2,81	± 0,13	A a	10,2
	20 a 40	1,88	± 0,09	A c	11,6	2,23	± 0,09	A b	8,63	2,64	± 0,09	A a	8,06
<b>DTPA</b>	0 a 20	0,30	± 0,03	A c	17,3	0,56	± 0,04	A b	11,4	1,05	± 0,08	A a	16,7
	20 a 40	0,27	± 0,02	A b	10,5	0,39	± 0,05	A b	21,6	0,86	± 0,09	A a	24,3
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	1,40	± 0,17	A c	27,8	2,61	± 0,14	A a	11,8	1,97	± 0,05	A b	5,37
	20 a 40	1,31	± 0,17	A b	29,7	1,98	± 0,11	B a	12,2	1,78	± 0,12	A a	16,2
<b>Zinco</b>													
<b>HCl</b>	0 a 20	2,62	± 0,39	A b	33,6	13,0	± 1,5	A a	19,8	3,19	± 0,35	A b	18,9
	20 a 40	2,02	± 0,33	A b	36,4	7,23	± 0,73	B a	17,4	2,46	± 0,15	A b	12,0
<b>M-3</b>	0 a 20	3,30	± 0,39	A b	26,2	11,3	± 1,3	A a	19,9	2,92	± 0,34	A b	20,3
	20 a 40	2,56	± 0,34	A b	29,8	6,14	± 0,55	B a	15,6	2,22	± 0,16	A b	14,2
<b>DTPA</b>	0 a 20	1,46	± 0,07	A b	11,6	7,11	± 0,76	A a	18,4	1,67	± 0,10	A b	10,3
	20 a 40	0,94	± 0,05	B b	12,4	3,46	± 0,50	B a	25,0	1,16	± 0,11	B b	18,9
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	7,97	± 0,84	A b	23,6	28,6	± 3,1	A a	19,0	7,82	± 0,78	A b	17,2
	20 a 40	6,73	± 0,75	A b	24,9	17,8	± 0,8	B a	7,96	6,13	± 0,40	A b	13,1

DPM = Desvio padrão da média; Médias seguidas da mesma letra maiúscula na vertical (por profundidade) e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente ( $P < 0,05$ ) pelo teste "t".

Tabela 16 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz).

	Prof. (cm)	N + K			
		Média	± DPM	CV%	
<b>pHCaCl<sub>2</sub></b>	0 a 20	4,95	± 0,05	A	2,47
	20 a 40	4,99	± 0,05	A	2,52
<b>C org.</b>	0 a 20	31,9	± 1,0	A	7,04
	20 a 40	20,5	± 1,5	B	16,4
<b>Argila</b>	0 a 20	621	± 8	A	2,61
	20 a 40	670	± 11	B	3,42
<b>Areia</b>	0 a 20	45,5	± 5,7	A	24,9
	20 a 40	35,9	± 3,2	A	17,5
<b>Silte</b>	0 a 20	334	± 9	A	5,52
	20 a 40	294	± 14	A	9,35
<b>Cádmio</b>					
<b>HCl</b>	0 a 20	0,17	± 0,01	A	16,2
	20 a 40	0,11	± 0,01	B	25,0
<b>M-3</b>	0 a 20	< LQ		-	-
	20 a 40	< LQ		-	-
<b>DTPA</b>	0 a 20	0,12	± 0,01	A	20,9
	20 a 40	0,07	± 0,01	B	31,3
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	< LQ		-	-
	20 a 40	< LQ		-	-
<b>Cobalto</b>					
<b>HCl</b>	0 a 20	1,18	± 0,14	A	26,6
	20 a 40	0,99	± 0,10	A	23,3
<b>M-3</b>	0 a 20	0,26	± 0,02	A	18,0
	20 a 40	0,28	± 0,03	A	24,1
<b>DTPA</b>	0 a 20	1,07	± 0,09	A	18,2
	20 a 40	0,89	± 0,06	A	14,4
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	6,37	± 1,14	A	35,6
	20 a 40	5,91	± 0,59	A	20,0
<b>Cobre</b>					
<b>HCl</b>	0 a 20	2,78	± 0,18	A	14,8
	20 a 40	2,58	± 0,16	A	13,4
<b>M-3</b>	0 a 20	5,86	± 0,31	A	11,9
	20 a 40	4,73	± 0,17	B	8,26
<b>DTPA</b>	0 a 20	3,93	± 0,19	A	11,0
	20 a 40	3,30	± 0,22	A	15,2
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	6,92	± 0,47	A	15,1
	20 a 40	6,04	± 0,43	A	15,8

Tabela 16 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Vertissolo Hidromórfico Sáfico solódico (VGz).

	Prof. (cm)	N + K			
		Média	± DPM		CV%
<b>Ferro</b>					
<b>HCl</b>	0 a 20	11,3	± 1,1	A	17,5
	20 a 40	10,3	± 1,4	A	24,8
<b>M-3</b>	0 a 20	123	± 8	B	13,5
	20 a 40	155	± 10	A	17,7
<b>DTPA</b>	0 a 20	57,7	± 3,2	A	22,2
	20 a 40	38,2	± 3,6	B	19,0
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	4154	± 251	A	13,5
	20 a 40	3618	± 176	A	10,8
<b>Manganês</b>					
<b>HCl</b>	0 a 20	180	± 15	A	19,0
	20 a 40	148	± 17	A	25,5
<b>M-3</b>	0 a 20	310	± 20	A	14,1
	20 a 40	284	± 29	A	22,6
<b>DTPA</b>	0 a 20	222	± 15	A	15,5
	20 a 40	172	± 20	A	25,7
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	367	± 7	A	3,14
	20 a 40	278	± 2	B	1,48
<b>Níquel</b>					
<b>HCl</b>	0 a 20	4,80	± 0,35	A	16,2
	20 a 40	4,23	± 0,31	A	16,2
<b>M-3</b>	0 a 20	6,68	± 0,33	A	10,9
	20 a 40	6,14	± 0,19	A	6,83
<b>DTPA</b>	0 a 20	3,68	± 0,21	A	12,6
	20 a 40	3,42	± 0,20	A	13,3
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	2,71	± 0,11	A	6,78
	20 a 40	2,50	± 0,12	A	8,30
<b>Chumbo</b>					
<b>HCl</b>	0 a 20	0,54	± 0,04	A	16,8
	20 a 40	0,58	± 0,02	A	7,78
<b>M-3</b>	0 a 20	4,07	± 0,09	A	5,24
	20 a 40	3,88	± 0,04	A	2,26
<b>DTPA</b>	0 a 20	0,72	± 0,05	A	16,1
	20 a 40	0,65	± 0,04	A	12,8
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	1,98	± 0,12	A	13,9
	20 a 40	1,67	± 0,12	A	15,9

Tabela 16 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Vertissolo Hidromórfico Sílico solódico (VGz).

	Prof. (cm)	N + K			
		Média	± DPM		CV%
		<b>Zinco</b>			
<b>HCl</b>	0 a 20	3,27	± 0,18	A	9,73
	20 a 40	2,13	± 0,28	B	26,7
<b>M-3</b>	0 a 20	3,73	± 0,25	A	11,6
	20 a 40	1,98	± 0,16	B	13,6
<b>DTPA</b>	0 a 20	2,16	± 0,26	A	20,8
	20 a 40	1,24	± 0,18	B	29,8
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	9,30	± 0,36	A	6,66
	20 a 40	5,75	± 0,45	B	13,6

DPM = Desvio padrão da média; Médias seguidas da mesma letra maiúscula na vertical (por profundidade) e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente ( $P < 0,05$ ) pelo teste “t”.

Em relação ao tratamento e manejo utilizado pela usina identificou-se no VCo três sistemas de adubação: Torta de filtro + nitrogênio (T + N), vinhaça + nitrogênio (V + N) e torta de filtro + nitrogênio + fósforo (T + N + P). No VGz apenas um tratamento (N + K) foi considerado.

Dos atributos avaliados o carbono orgânico em ambos os solos, argila no VGz e VCo (V + N) e silte no VCo (T + N) apresentaram médias significativamente diferentes entre as profundidades, com maiores valores de 0 a 20 cm, exceto para a argila (Tabelas 15 e 16). Entre os metais este comportamento foi observado para Pb no VCo (V + N), Cu e Mn no VGz e Cd, Fe e Zn em ambos os solos, exibindo teores mais elevados na profundidade de 0 a 20 cm, exceto para o Fe extraído com Mehlich-3 o qual acompanhou o comportamento da argila.

Nos demais sistemas de manejo do VCo (T + N) e (T + N + P) observa-se na Tabela 15 variações significativas com a profundidade apenas para os metais Cd (HCl e DTPA) e Zn (DTPA) em ambos os tratamentos e Fe (Mehlich-3 e DTPA) no tratamento (T + N). A ausência de efeitos significativos com a profundidade para os teores fitodisponíveis dos demais metais, em solos adubados com torta de filtro deve-se, possivelmente, ao maior revolvimento do mesmo quando da aplicação do resíduo. A aplicação da vinhaça por aspersão associada aos mais elevados teores de carbono orgânico observados na camada superficial do solo podem estar contribuindo para o incremento desses metais na profundidade de 0 a 20 cm. Canellas e colaboradores (2003) destacaram que a aplicação de vinhaça em Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar promoveu acréscimos significativos da CTC na camada

superficial, em função do aumento nos teores de matéria orgânica, favorecendo a retenção de cátions e diminuindo as perdas por lixiviação.

Pode-se ainda observar nas Tabelas 15 e 16 que os teores de metais extraídos pela solução DTPA foram os que mais diferiram significativamente com a profundidade, seguido do ácido clorídrico, ácidos orgânicos e Mehlich-3.

A tendência desses metais no solo acompanharem o mesmo comportamento da matéria orgânica é registrada na literatura devido às maiores adsorções na camada superficial em função do maior teor de carbono orgânico. Diversos autores ressaltam que a matéria orgânica é o principal sítio de adsorção desses metais, principalmente em seus grupos carboxílicos e fenólicos. A aplicação da análise de trilha tem demonstrado que o carbono orgânico é a variável que mais influencia a adsorção, apresentando os maiores valores de efeito direto. É comum relatos de perfis de solo com ocorrência da diminuição desses metais com o aumento da profundidade indicando que o teor de matéria orgânica foi o fator responsável por tais decréscimos (ARAÚJO et al., 2002; BORGES; COUTINHO, 2004; DIAS et al., 2001; NASCIMENTO; FONTES, 2004; STEVENSON, 1991; VALADARES; CAMARGO, 1983). De acordo com McBride (1989) a afinidade dos metais com a matéria orgânica obedece a seguinte ordem  $Cu > Ni > Pb > Co > Ca > Zn > Mn > Mg$ .

Os maiores valores de Fe extraídos pelo Mehlich-3 na profundidade de 20 a 40 cm podem ser explicados segundo Abreu e colaboradores (2004) pela maior capacidade das soluções ácidas (Mehlich-1) e mistas (ácida/quelante – Mehlich-3) em solubilizar o Fe ligado aos óxidos, quando comparada às quelantes DTPA e ácidos orgânicos.

Comparando os teores médios dos atributos do solo entre os diversos tratamentos observou-se diferença significativa para os valores de argila e areia em ambas as profundidades, pH de 0 a 20 cm e silte de 20 a 40 cm entre os tratamentos (T + N) e (V + N) com maiores valores observados em solos adubados com vinhaça, exceto para argila em ambas as profundidades. Os maiores valores de pH encontrados no tratamento (V + N) pode ser explicado em razão do aumento de bases trocáveis, principalmente o  $K^+$ , incorporado pelas aplicações da vinhaça nas camadas mais superficiais (CAMARGO et al., 1984, NUNES et al., 1981, SANTOS et al., 1981).

Os menores valores de argila observados no tratamento (V + N) deve-se provavelmente ao incremento de cátions flocculantes, como  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  presentes na vinhaça, uma vez que, Camargo e colaboradores (1988) verificaram redução nos teores de argila

dispersa em solos que receberam vinhaça. Afirmam ainda os autores que o aumento da concentração salina no solo promovida pela vinhaça, reduz a espessura da dupla elétrica, com conseqüente aproximação das partículas, favorecendo a floculação. Outra possível razão, segundo Lopes e colaboradores (1986), deve-se a maior atividade microbiológica em solos que receberam vinhaça, podendo com isso influenciar na redução da dispersão da argila, devido à produção de mucilagem, que favorece a agregação do solo.

Entre os tratamentos (T + N) e (T + N + P) observou-se diferença significativa para pH, argila, silte e areia em ambas as profundidades, quando comparado os tratamento (V + N) e (T + N + P) as diferenças foram observadas para argila de 0 a 20 cm, areia em ambas as profundidades e silte de 20 a 40 cm. Para os teores de carbono orgânico não houve diferença significativa entre os tratamentos. Entretanto, observa-se na Tabela 15 um discreto aumento desses teores nos solos que receberam torta de filtro, possivelmente pela maior concentração de matéria orgânica neste resíduo (DEMATTE, 1992, MALAVOLTA, 1994).

Os teores médios dos metais Cu, Fe e Pb extraídos com HCl e ácidos orgânicos, Zn para todos os extratores e Mn com ácidos orgânicos, em ambas as profundidades apresentaram diferenças significativas, exibindo maiores valores no tratamento (V + N) quando comparado com os tratamentos (T + N) e (T + N + P). O incremento nos teores desses metais no tratamento que recebeu vinhaça, deve-se possivelmente a sua presença na composição química deste resíduo que, segundo Demattê (1992) variam de 3 a 9; 52 a 120; 7 a 11 e 3 a 4 g L<sup>-1</sup> para Cu, Fe, Mn e Zn, respectivamente. Os resultados encontrados neste trabalho concordam com os obtidos por Canellas e colaboradores (2003) que verificaram acréscimos significativos nos teores de Cu, Zn, Mn e Fe em um Cambissolo Háplico Ta Eutrófico vértico cultivado com cana-de-açúcar e adubados com vinhaça durante 35 anos, na região de Campos dos Goytacazes, RJ. Resultado diferente foi obtido por Ramalho e Amaral Sobrinho (2001) que encontraram acréscimo significativo apenas nos teores totais de Zn em solos Gley pouco húmico e Cambissolos cultivados com cana e adubados com vinhaça por mais de 10 anos.

Entre os tratamentos (T + N) e (T + N + P) os teores médios de Cu e Cd extraídos com DTPA, Co com ácidos orgânicos e Pb quando extraídos com Mehlich-3, DTPA e ácidos orgânicos, apresentaram diferenças significativas, em ambas as profundidades, com maiores valores para o tratamento que recebeu adubação fosfatada. Esta possível contribuição da adubação fosfatada vem sendo ressaltada na literatura destacando a presença de Cd, Pb, Ni, Cu e Zn em alguns materiais usados na melhoria das condições químicas e físicas do solo

(KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Segundo Alloway (1990) as faixas de concentrações típicas de Cd, Pb, Ni, Cu e Zn, em fertilizantes fosfatados são de 0,1-170; 7-225; 7-30; 1-300 e 50-1450 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

A contaminação do solo por metais potencialmente tóxicos provocada pela aplicação de fertilizantes, principalmente os fosfatados, tem incrementado as quantidades de Cd em solos e plantas, causando impactos ao ambiente devido a sua alta toxicidade e preocupando vários pesquisadores (LOGANATHAN et al., 1997; RAVEN; LOEPPERT, 1997). A situação é tão preocupante que o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2005) propôs um limite máximo de Cd em fertilizantes minerais fosfatados de 0,75 mg kg<sup>-1</sup> por ponto percentual (%) de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Tal problemática é passível de ocorrência na área de estudo, uma vez que, esses solos vêm recebendo insumos agrícolas sob cultivo intenso de cana-de-açúcar desde a época imperial.

#### 4.3.2 Resultados obtidos para o Luvissole

As medidas de posição e dispersão dos atributos do solo e teores fitodisponíveis dos metais observados no Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) estão apresentadas na Tabela 17.

Assim como observado nos Vertissolos, os teores fitodisponíveis dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn foram classificados como altos, em ambas as profundidades, para todos os métodos de extração avaliados. Vale ressaltar que os teores de Cu, Fe e Mn estão muito acima do valor considerado alto por Alvarez e colaboradores (1999), Rajj e colaboradores (1996) e CFSRS/SC (1994).

Os teores médios dos micronutrientes no Luvissole, pelos diferentes métodos de extração, variaram de 2,59 a 5,96; 57,7 a 5 551; 46,5 a 168 e 1,10 a 6,39 mg kg<sup>-1</sup> para Cu, Fe, Mn e Zn, respectivamente, estando os valores de Cu acima e os de Fe, Mn e Zn na faixa dos valores encontrados em Latossolos, Argissolos, Cambissolos e Vertissolos do Estado da Bahia (LIMA, 2005; PONTES, 2000; SACRAMENTO, 2004). Convém destacar que os teores pseudo-totais de Cu e Zn, no perfil desse solo, foram superiores aos valores de referência de qualidade proposto pela Cetesb (2005), sendo portanto um indicativo da necessidade de ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas.

A extração de Cd com HCl e DTPA apresentou teores médios disponíveis de 0,07 e 0,04 mg kg<sup>-1</sup> na profundidade de 0 a 20 cm e de 0,05 e 0,01 mg kg<sup>-1</sup> na profundidade de 20 a 40 cm, respectivamente (Tabela 17). Os resultados obtidos para extração em HCl, como observado nos Vertissolos, encontram-se na faixa dos teores obtidos por Matiazzi-Prezotto (1994) em solos do Estado de São Paulo. Quando extraídos com DTPA os valores mantiveram-se abaixo da faixa de 0,08 a 0,46 mg kg<sup>-1</sup> observada por Borges (2002) em quinze amostras de solos, predominantemente Latossolos e Argissolos.

Os teores médios de Co variaram de 0,24 a 1,91 mg kg<sup>-1</sup>, apresentando menores valores para extração com Mehlich-3, os quais encontram-se na faixa proposta por Malavolta (1994) de 0,02 a 0,3 mg kg<sup>-1</sup>, considerada como nível crítico para deficiência em leguminosas. Para os outros métodos de extração utilizados, conforme Tabela 17, os valores fitodisponíveis estão acima do nível crítico proposto e dos valores registrados na literatura para solos do Estado de São Paulo variando entre 0,01 e 1,07 (LOPES, 1984).

Os teores pseudo-totais de Ni acima do valor de referência de qualidade, assim como observado para o Cu, também influenciaram os teores disponíveis mais elevados, variando de 1,02 a 2,46 mg kg<sup>-1</sup>, muito acima dos encontrados por Revoredo e Melo (2006) de 0,14; 0,21 e 0,38 mg kg<sup>-1</sup>, extraídos com DTPA, HCl e Mehlich-3, respectivamente, em Latossolo Vermelho Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo.

Observa-se na Tabela 17 que os teores médios fitodisponíveis de Pb variaram de 1,45 a 5,03 mg kg<sup>-1</sup> e que os maiores valores foram obtidos quando extraídos por Mehlich-3, concordando com os resultados observados por Abreu e colaboradores (1995).

Os altos teores observados para Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn evidenciam a necessidade de monitorar a aplicação de corretivos e fertilizantes capazes de introduzir cargas poluentes no solo. Essa observação é importante uma vez que a área de estudo vem recebendo, por vários anos, adubação mineral sob cultivo intenso, prática que tem despertado a preocupação de vários pesquisadores (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 2001; LOGANATHAN et al., 1997; RAVEN; LOEPPERT, 1997).

Avaliando o efeito da profundidade nos atributos físicos e químicos do solo, visualiza-se na Tabela 17 que apenas o carbono orgânico variou significativamente com a profundidade, apresentando maiores teores de 0 a 20 cm. Entre os metais esse comportamento foi observado para Cd extraído com HCl e DTPA, Cu extraído com HCl, DTPA e ácidos

Tabela 17 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo).

	Prof. (cm)	N + K			
		Média	$\pm$ DPM	CV%	
pH $\text{CaCl}_2$	0 a 20	4,18	$\pm$ 0,07	A	3,59
	20 a 40	4,17	$\pm$ 0,06	A	3,43
C org.	0 a 20	16,3	$\pm$ 0,7	A	10,0
	20 a 40	12,4	$\pm$ 0,7	B	12,7
Argila	0 a 20	381	$\pm$ 29	A	17,2
	20 a 40	431	$\pm$ 21	A	11,1
Areia	0 a 20	311	$\pm$ 18	A	13,1
	20 a 40	281	$\pm$ 15	A	12,5
Silte	0 a 20	308	$\pm$ 12	A	8,92
	20 a 40	287	$\pm$ 10	A	8,2
<b>Cádmio</b>					
HCl	0 a 20	0,07	$\pm$ 0,00	A	9,57
	20 a 40	0,05	$\pm$ 0,00	B	12,7
M-3	0 a 20	< LQ			
	20 a 40	< LQ			
DTPA	0 a 20	0,04	$\pm$ 0,00	A	21,0
	20 a 40	0,01	$\pm$ 0,00	B	18,8
Ác. Org.	0 a 20	< LQ			
	20 a 40	< LQ			
<b>Cobalto</b>					
HCl	0 a 20	1,89	$\pm$ 0,26	A	30,8
	20 a 40	1,71	$\pm$ 0,24	A	31,8
M-3	0 a 20	0,25	$\pm$ 0,03	A	32,2
	20 a 40	0,24	$\pm$ 0,07	A	30,8
DTPA	0 a 20	1,87	$\pm$ 0,28	A	33,5
	20 a 40	1,60	$\pm$ 0,18	A	25,3
Ác. Org.	0 a 20	1,91	$\pm$ 0,22	A	26,1
	20 a 40	1,64	$\pm$ 0,18	A	25,6
<b>Cobre</b>					
HCl	0 a 20	3,76	$\pm$ 0,14	A	8,30
	20 a 40	3,13	$\pm$ 0,18	B	12,5
M-3	0 a 20	4,14	$\pm$ 0,13	A	7,10
	20 a 40	3,67	$\pm$ 0,16	A	9,55
DTPA	0 a 20	3,59	$\pm$ 0,14	A	8,61
	20 a 40	2,59	$\pm$ 0,18	B	16,0
Ác. Org.	0 a 20	5,96	$\pm$ 0,20	A	7,50
	20 a 40	5,08	$\pm$ 0,21	B	9,27

Tabela 17 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo). (Continua)

	Prof. (cm)	N + K			
		Média	$\pm$ DPM	CV%	
<b>Ferro</b>					
HCl	0 a 20	92,6	$\pm$ 10,7	A	25,8
	20 a 40	57,7	$\pm$ 5,2	B	20,2
M-3	0 a 20	182	$\pm$ 7	B	9,58
	20 a 40	236	$\pm$ 18	A	17,2
DTPA	0 a 20	98,7	$\pm$ 6,9	A	15,7
	20 a 40	57,7	$\pm$ 2,1	B	7,99
Ác. Org.	0 a 20	5551	$\pm$ 701	A	28,2
	20 a 40	5448	$\pm$ 152	A	6,27
<b>Manganês</b>					
HCl	0 a 20	78,1	$\pm$ 8,6	A	24,6
	20 a 40	58,1	$\pm$ 7,6	A	23,9
M-3	0 a 20	104	$\pm$ 13	A	28,5
	20 a 40	83,5	$\pm$ 12,4	A	33,3
DTPA	0 a 20	85,5	$\pm$ 11,1	A	29,1
	20 a 40	52,8	$\pm$ 8,9	A	38,0
Ác. Org.	0 a 20	168	$\pm$ 11	A	11,9
	20 a 40	46,5	$\pm$ 1,4	B	5,11
<b>Níquel</b>					
HCl	0 a 20	1,49	$\pm$ 0,10	A	15,5
	20 a 40	1,40	$\pm$ 0,11	A	17,3
M-3	0 a 20	2,45	$\pm$ 0,12	A	11,3
	20 a 40	2,46	$\pm$ 0,13	A	11,6
DTPA	0 a 20	1,46	$\pm$ 0,09	A	13,6
	20 a 40	1,27	$\pm$ 0,06	A	10,2
Ác. Org.	0 a 20	1,06	$\pm$ 0,07	A	15,8
	20 a 40	1,02	$\pm$ 0,06	A	13,9
<b>Chumbo</b>					
HCl	0 a 20	2,32	$\pm$ 0,09	A	9,02
	20 a 40	2,29	$\pm$ 0,12	A	11,4
M-3	0 a 20	4,90	$\pm$ 0,08	A	3,76
	20 a 40	5,03	$\pm$ 0,07	A	3,24
DTPA	0 a 20	1,99	$\pm$ 0,16	A	17,5
	20 a 40	1,45	$\pm$ 0,22	A	33,7
Ác. Org.	0 a 20	3,05	$\pm$ 0,42	A	23,6
	20 a 40	2,82	$\pm$ 0,20	A	15,7

Tabela 17 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico (TCo). (Continua)

	Prof. (cm)	N + K			
		Média	$\pm$ DPM	CV%	
<b>Zinco</b>					
<b>HCl</b>	0 a 20	2,35	$\pm$ 0,23	A	21,9
	20 a 40	1,58	$\pm$ 0,23	B	32,3
<b>M-3</b>	0 a 20	2,46	$\pm$ 0,28	A	25,8
	20 a 40	1,61	$\pm$ 0,21	B	29,7
<b>DTPA</b>	0 a 20	1,96	$\pm$ 0,20	A	23,0
	20 a 40	1,10	$\pm$ 0,07	B	14,3
<b>Ác. Org.</b>	0 a 20	6,39	$\pm$ 0,49	A	17,0
	20 a 40	3,99	$\pm$ 0,28	B	15,6

DPM = Desvio padrão da média; Médias seguidas da mesma letra maiúscula na vertical (por profundidade) e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente ( $P < 0,05$ ) pelo teste “t”.

orgânicos, Fe extraído com HCl, Mehlich-3 e DTPA, Mn-ácidos orgânicos e Zn para todos os extratores. Exceção foi observada para os teores de Fe extraídos com Mehlich-3, exibindo maiores valores na profundidade de 20 a 40 cm, acompanhado também por um incremento nos teores de argila nesta profundidade. Este comportamento diferenciado do ferro foi também observado nos Vertissolos e as possíveis razões são as mesmas já relatadas.

#### 4.3.3 Resultados obtidos para o Argissolo

Observa-se na Tabela 18 as médias, desvio padrão e coeficiente de variação dos atributos físicos, químicos e teores disponíveis de metais potencialmente tóxicos no Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx).

De acordo com as classes de interpretação propostas por Alvarez e colaboradores (1999), Raij e colaboradores (1996) e a CFSRS/SC (1994), as médias dos teores fitodisponíveis dos micronutrientes foram classificadas como baixas para Cu e Zn e alta para Fe quando o método de extração utilizado foi Mehlich-3 e DTPA. Os teores de Cu e Zn extraídos com HCl foram considerados de médio a alto e médio, respectivamente. Para o Mn os teores fitodisponíveis extraídos com Mehlich-3 foram considerados baixos e com DTPA baixo a médio.

É importante chamar atenção para a variação da classe de interpretação encontrada em função dos diferentes métodos de extração, podendo incorrer em erros como superestimar ou subestimar a disponibilidades desses micronutrientes, reforçando com isso a necessidade de definir o melhor extrator para os solos estudados.

Os teores baixos observados no Argissolo em relação aos teores altos dos Vertissolos devem-se possivelmente ao maior grau de intemperismo e a presença de material de origem oriundo dos sedimentos Barreiras. A baixa disponibilidade de metais nesse solo está coerente com a ocorrência dos mais baixos teores pseudo-totais observados no perfil.

Os teores médios dos micronutrientes estudados estão próximos ao limite inferior das faixas observadas por diversos autores em solos do Estado da Bahia, com exceção do Cu na profundidade de 20 a 40 cm (LIMA, 2005; PONTES, 2000; SACRAMENTO, 2004).

Verifica-se, na Tabela 18, que os teores médios fitodisponíveis de Cd variaram de 0,01 a 0,19 mg kg<sup>-1</sup> para os diferentes métodos de extração, estando os valores extraídos por Mehlich-3 e DTPA abaixo dos observados por Borges (2002) avaliando a extratibilidade do Cd em quinze amostras de solos, predominantemente Latossolos e Argissolos, utilizando os mesmos métodos de extração. Para o Co os teores médios variaram de 0,01 a 0,13 mg kg<sup>-1</sup> estando próximo do limite inferior da faixa de 0,01 a 1,07 mg kg<sup>-1</sup> observada por Furlani e colaboradores (1977) em vinte e oito perfis pertencentes a quatorze unidades representativas de solos do Estado de São Paulo.

Observa-se ainda na Tabela 18 que os teores médios de Pb no Argissolo variaram de 1,39 a 4,05 mg kg<sup>-1</sup> pelos diferentes métodos de extração. Valores disponíveis mais baixos foram obtidos por Borges e Coutinho (2004) em Latossolo Vermelho de 0,51; 0,37 e 0,77 mg kg<sup>-1</sup> extraídos com DTPA, HCl e Mehlich-3, nesta sequência. No entanto, Abreu e colaboradores (1995) em trinta e uma amostras superficiais de Latossolos e Argissolos, no Estado de São Paulo encontraram valores médios de 8,0 e 1,7 mg kg<sup>-1</sup> extraídos com Mehlich-3 e DTPA, estando estes valores acima e na faixa dos observados neste trabalho, respectivamente.

Embora os teores pseudo-totais de Ni nesse solo tenham ultrapassado o valor de referência de qualidade, os teores disponíveis variaram de 0,03 a 0,52 mg kg<sup>-1</sup> corroborando

Tabela 18 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PADx).

	Prof.	N + K			T + N + K		
		Média	DPM	CV%	Média	DPM	CV%
pH $\text{CaCl}_2$	0 a 20	4,45 $\pm$ 0,16	A a	7,84	4,24 $\pm$ 0,15	A a	7,81
	20 a 40	3,99 $\pm$ 0,03	B a	2,20	4,02 $\pm$ 0,06	A a	3,58
C org.	0 a 20	20,7 $\pm$ 1,5	A a	16,7	21,6 $\pm$ 1,4	A a	15,1
	20 a 40	15,0 $\pm$ 0,9	B a	14,1	17,2 $\pm$ 1,8	A a	23,8
Argila	0 a 20	151 $\pm$ 9	A a	14,7	145 $\pm$ 3	A a	5,19
	20 a 40	225 $\pm$ 19	B a	19,0	187 $\pm$ 4	B a	5,51
Areia	0 a 20	791 $\pm$ 10	A a	2,86	803 $\pm$ 8	A a	2,36
	20 a 40	708 $\pm$ 49	B a	6,91	761 $\pm$ 7	B a	2,34
Silte	0 a 20	57,1 $\pm$ 2,5	A a	9,77	52,5 $\pm$ 7,1	A a	30,6
	20 a 40	66,4 $\pm$ 3,3	A a	11,3	52,7 $\pm$ 4,0	A b	17,0
<b>Cádmio</b>							
HCl	0 a 20	0,06 $\pm$ 0,00	A a	4,49	0,05 $\pm$ 0,00	A b	13,8
	20 a 40	0,05 $\pm$ 0,00	B a	7,14	0,05 $\pm$ 0,00	A a	15,0
M-3	0 a 20	0,03 $\pm$ 0,00	A	26,1	< LQ		
	20 a 40	0,02 $\pm$ 0,00	A	20,2	< LQ		
DTPA	0 a 20	0,03 $\pm$ 0,00	A a	8,93	0,02 $\pm$ 0,00	A b	26,3
	20 a 40	0,02 $\pm$ 0,00	B a	14,7	0,01 $\pm$ 0,00	A b	12,4
Ác. Org.	0 a 20	0,19 $\pm$ 0,01	A	10,2	< LQ		
	20 a 40	0,17 $\pm$ 0,01	A	14,1	< LQ		
<b>Cobalto</b>							
HCl	0 a 20	0,04 $\pm$ 0,00	A a	9,68	0,02 $\pm$ 0,00	A b	28,7
	20 a 40	0,03 $\pm$ 0,00	A a	21,6	0,02 $\pm$ 0,00	A b	30,1
M-3	0 a 20	0,02 $\pm$ 0,00	A b	10,6	0,03 $\pm$ 0,00	A a	16,8
	20 a 40	0,02 $\pm$ 0,00	A b	11,5	0,03 $\pm$ 0,00	A a	8,88
DTPA	0 a 20	0,01 $\pm$ 0,00	A b	34,0	0,02 $\pm$ 0,00	A a	5,28
	20 a 40	0,01 $\pm$ 0,00	A b	27,3	0,02 $\pm$ 0,00	A a	8,88
Ác. Org.	0 a 20	0,10 $\pm$ 0,01	A b	12,7	0,13 $\pm$ 0,00	A a	5,34
	20 a 40	0,11 $\pm$ 0,01	A b	13,8	0,13 $\pm$ 0,00	A a	4,01
<b>Cobre</b>							
HCl	0 a 20	0,40 $\pm$ 0,00	A a	8,89	0,40 $\pm$ 0,03	A a	14,6
	20 a 40	0,18 $\pm$ 0,02	B a	19,6	0,21 $\pm$ 0,03	B a	27,4
M-3	0 a 20	0,36 $\pm$ 0,00	A a	1,94	0,44 $\pm$ 0,04	A a	18,7
	20 a 40	0,09 $\pm$ 0,01	B b	26,40	0,21 $\pm$ 0,02	B a	14,5
DTPA	0 a 20	0,18 $\pm$ 0,00	A a	18,2	0,23 $\pm$ 0,02	A a	13,3
	20 a 40	0,06 $\pm$ 0,01	B a	20,7	0,06 $\pm$ 0,01	B a	35,9
Ác. Org.	0 a 20	0,93 $\pm$ 0,11	A a	27,3	0,81 $\pm$ 0,05	A a	13,5
	20 a 40	0,36 $\pm$ 0,06	B a	31,9	0,39 $\pm$ 0,04	B a	19,2
<b>Ferro</b>							
HCl	0 a 20	46,6 $\pm$ 4,2	A a	20,1	49,0 $\pm$ 0,9	A a	3,65
	20 a 40	60,2 $\pm$ 5,1	A a	19,1	48,9 $\pm$ 5,6	A a	23,0
M-3	0 a 20	202 $\pm$ 12	A a	13,4	171 $\pm$ 7	A a	8,76
	20 a 40	177 $\pm$ 6	A a	7,57	185 $\pm$ 8	A a	9,57
DTPA	0 a 20	58,6 $\pm$ 8,5	A a	8,52	57,9 $\pm$ 5,2	A a	17,8
	20 a 40	74,2 $\pm$ 8,9	A a	26,9	61,2 $\pm$ 5,8	A a	19,0
Ác. Org.	0 a 20	590 $\pm$ 35	A a	13,3	638 $\pm$ 49	A a	17,3
	20 a 40	874 $\pm$ 80	B a	20,6	827 $\pm$ 31	B a	8,62

Tabela 18 - Médias de carbono orgânico, argila, areia, silte ( $\text{g kg}^{-1}$ ), pH e metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por diferentes métodos de extração, nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm no Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PADx).

	Prof.	N + K			T + N + K		
		Média	DPM	CV%	Média	DPM	CV%
<b>Manganês</b>							
HCl	0 a 20	2,14 ± 0,30	A a	24,3	1,77 ± 0,24	A a	26,5
	20 a 40	0,94 ± 0,14	B a	24,9	0,91 ± 0,10	B a	22,2
M-3	0 a 20	2,14 ± 0,32	A a	25,2	1,93 ± 0,25	A a	26,3
	20 a 40	1,09 ± 0,11	B a	17,4	1,14 ± 0,11	B a	19,8
DTPA	0 a 20	1,20 ± 0,21	A a	30,4	0,96 ± 0,03	A a	5,90
	20 a 40	0,71 ± 0,09	A a	22,6	0,59 ± 0,07	B a	21,5
Ác. Org.	0 a 20	6,43 ± 0,34	A a	9,09	4,29 ± 0,44	A b	17,7
	20 a 40	2,69 ± 0,18	B a	11,3	2,27 ± 0,16	B a	12,4
<b>Níquel</b>							
HCl	0 a 20	< LQ			< LQ		
	20 a 40	< LQ			< LQ		
M-3	0 a 20	0,27 ± 0,02	A b	19,6	0,50 ± 0,02	A a	9,59
	20 a 40	0,30 ± 0,03	A b	19,2	0,52 ± 0,02	A a	8,55
DTPA	0 a 20	0,03 ± 0,01	A b	34,5	0,05 ± 0,00	A a	16,5
	20 a 40	0,03 ± 0,00	A b	20,0	0,04 ± 0,00	A a	14,0
Ác. Org.	0 a 20	0,13 ± 0,01	A b	8,08	0,15 ± 0,00	A a	3,11
	20 a 40	0,13 ± 0,01	A a	10,5	0,15 ± 0,01	A a	10,6
<b>Chumbo</b>							
HCl	0 a 20	2,61 ± 0,03	A a	2,23	2,59 ± 0,11	A a	9,19
	20 a 40	1,76 ± 0,13	B a	16,4	1,98 ± 0,03	B a	3,49
M-3	0 a 20	3,64 ± 0,12	A a	7,45	4,05 ± 0,18	A a	9,96
	20 a 40	2,83 ± 0,20	B b	15,7	3,40 ± 0,03	B a	2,08
DTPA	0 a 20	1,86 ± 0,09	A a	10,5	1,88 ± 0,12	A a	14,7
	20 a 40	1,60 ± 0,15	A a	20,6	1,79 ± 0,04	A a	5,25
Ác. Org.	0 a 20	1,85 ± 0,08	A a	9,08	1,83 ± 0,22	A a	27,2
	20 a 40	1,39 ± 0,06	B a	9,40	1,44 ± 0,05	A a	7,23
<b>Zinco</b>							
HCl	0 a 20	0,41 ± 0,10	A a	48,9	0,40 ± 0,03	A a	17,4
	20 a 40	0,21 ± 0,05	A a	40,4	0,31 ± 0,04	A a	24,9
M-3	0 a 20	0,83 ± 0,17	A a	41,6	0,69 ± 0,07	A a	24,4
	20 a 40	0,49 ± 0,05	A a	20,7	0,48 ± 0,02	B a	11,2
DTPA	0 a 20	0,41 ± 0,05	A a	28,1	0,40 ± 0,04	A a	20,0
	20 a 40	0,29 ± 0,08	A a	28,6	0,30 ± 0,01	B a	5,12
Ác. Org.	0 a 20	1,72 ± 0,33	A a	38,6	1,42 ± 0,16	A a	22,6
	20 a 40	0,92 ± 0,13	A a	29,2	0,85 ± 0,07	B a	16,3

DPM = Desvio padrão da média; Médias seguidas da mesma letra maiúscula na vertical (por profundidade) e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente ( $P < 0,05$ ) pelo teste "t".

com o baixo teor de Ni solúvel em DTPA,  $< 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , obtido por Rovers e colaboradores (1983). Valores baixos de 0,06; 0,20 e 0,20  $\text{mg kg}^{-1}$  também foram encontrados por Borges e Coutinho (2004) em Latossolo Vermelho Eutroférico argiloso, extraídos com as soluções DTPA, HCl e Mehlich-3, respectivamente.

Dos atributos do solo avaliados apenas os teores de argila e areia diferiram significativamente em profundidade para ambos os tratamentos, apresentando maiores valores de 20 a 40 cm e de 0 a 20 cm, respectivamente (Tabela 18). De acordo com a UFV (1984) essa translocação de argila pode ser evidenciada pelos gradientes texturais em função da remoção preferencial das partículas finas, conferidas pela estabilidade natural das paisagens nos solos dos Tabuleiros Costeiros. Os valores médios de pH e carbono orgânico apresentaram diferença significativa com a profundidade, exibindo maiores valores na camada de 0 a 20 cm, no tratamento que recebeu adubação N + K. A ausência de diferença significativa para pH e carbono orgânico no tratamento que recebeu torta de filtro (T + N + K) deve-se possivelmente ao efeito da incorporação desse resíduo orgânico que contribui com 56 a 82% da CTC em regiões tropicais (RAIJ, 1981), favorecendo a retenção de cátions e diminuindo as perdas por lixiviação. Nos solos de mineralogia predominantemente 1:1 como os Argissolos a matéria orgânica comanda o desenvolvimento de cargas na superfície, proporcionando maior capacidade de troca nestas áreas que apresentam maior aporte de matéria orgânica. Independente da natureza, a adição do resíduo orgânico ao solo causa o abaixamento do ponto de carga protônica líquida zero (PCPLZ) em profundidade, gerando cargas negativas no solo e aumentando o poder tampão do mesmo.

Observa-se ainda na Tabela 18 que os metais Cd (HCl e DTPA) e Pb (ácidos orgânicos) no tratamento (N + K), Zn (Mehlich-3, DTPA e ácidos orgânicos) e Mn (DTPA) no tratamento (T + N + K) e Cu (todos extratores), Fe (ácidos orgânicos), Mn (HCl, Mehlich-3 e ácidos orgânicos) e Pb (HCl e Mehlich-3) em ambos os tratamentos, apresentaram variação significativa com a profundidade, exibindo maiores valores de 0 a 20 cm acompanhando o comportamento do carbono orgânico. Embora os teores médios de carbono orgânico no tratamento (T + N + K) não tenham apresentado diferença significativa em função da profundidade, pode-se observar, na Tabela 18, um pequeno incremento destes teores na profundidade de 0 a 20 cm. Para o Fe os maiores valores foram observados na profundidade de 20 a 40 cm apresentando distribuição coerente com os teores de argila, em ambos os tratamentos. Esses comportamentos foram também evidenciados nos Vertissolos, ressaltando a afinidade desses metais com os ligantes orgânicos e do Fe com a fração mineral.

Avaliando os efeitos dos tratamentos empregados na Usina, observa-se que os metais Co e Ni, em ambas as profundidades, apresentaram teores médios mais elevados em solos adubados com torta de filtro (T + N + K) em relação aos que receberam apenas (N + K). Estes maiores teores possivelmente ocorreu em razão do uso da torta de filtro, uma vez que, Cerri e

colaboradores (1988) e IAA-Planalsucar (1980) chamam atenção das maiores concentrações de metais potencialmente tóxicos presentes na torta de filtro. Semelhantemente Ramalho e Amaral Sobrinho (2001) encontraram aumentos estatisticamente significativos nos teores de Co, Ni e Pb em todas as profundidades em um Cambissolo adubado com torta de filtro, quando comparados com a área controle.

Os teores médios de Cd apresentaram diferença significativa entre os tratamentos na profundidade de 0 a 20 cm, exibindo concentrações mais elevadas em solos adubados com (N + K). Esta possível contribuição da adubação mineral no incremento de metais em solos cultivados já vem sendo relatada na literatura (KABATA- PENDIAS; PENDIAS, 2001).

#### **4.3.4 Modelos para predição da fitodisponibilidade**

Para predição dos teores fitodisponíveis dos metais pelos diversos métodos de extração aplicou-se a análise de regressão linear múltipla, definindo como variáveis independentes argila, silte, carbono orgânico e pH. A contribuição de cada variável na elaboração do modelo foi avaliada utilizando os parâmetros da regressão, tomando como base o valor de T e considerando como a de maior contribuição aquela que apresentasse maior valor. A aplicação desse estudo deve contribuir para o monitoramento da disponibilidade dos metais nos solos estudados e em condições semelhantes, em função dos altos teores discutidos na seção anterior. Os modelos matemáticos obtidos estão apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21.

Para os elementos Ni nos Vertissolos, Cd e Fe nos Vertissolos e Luvisolo, o carbono orgânico foi o atributo, de acordo com o valor de T, que mais contribuiu na definição dos modelos, seguido da argila, pH e silte (Tabelas 19 e 20). A maior contribuição do carbono orgânico também foi observada por Dias e colaboradores (2001) ressaltando que a matéria orgânica foi o principal sítio de adsorção do Cd, principalmente em seus grupos carboxílicos e fenólicos. Da mesma forma, Araújo e colaboradores (2002) aplicando análise de trilha em estudos sobre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil, evidenciaram que os atributos argila, carbono orgânico, CTC e pH foram os principais responsáveis pela adsorção de Cd, sendo o carbono orgânico a variável que mais influenciou a adsorção, apresentando os maiores valores de efeito direto.

Tabela 19 - Equações para estimativa dos teores disponíveis de Cd, Pb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), extraídos por diferentes métodos, em função dos atributos argila, carbono orgânico ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e valores de pH, nos Vertissolos.

Extrator	Equação de regressão	R <sup>2</sup>
<b>Cádmio</b>		
DTPA	$\hat{Y} = -0,210 - 0,000071 \text{ Arg} + 0,00473 \text{ CO} + 0,0454 \text{ pH}$	0,931 ***
HCl	$\hat{Y} = 0,027 - 0,000009 \text{ Arg} + 0,000565 \text{ Silte} + 0,00677 \text{ CO} - 0,0513 \text{ pH}$	0,705 ***
<b>Chumbo</b>		
DTPA	$\hat{Y} = -3,95 + 0,000523 \text{ Arg} + 0,000715 \text{ Silte} + 0,00335 \text{ CO} + 0,801 \text{ pH}$	0,659 ***
Ác. Org.	$\hat{Y} = 5,19 - 0,00473 \text{ Arg} - 0,00025 \text{ Silte} + 0,0111 \text{ CO} - 0,110 \text{ pH}$	0,584 ***
<b>Cobalto</b>		
DTPA	$\hat{Y} = 9,03 - 0,00300 \text{ Arg} + 0,00086 \text{ CO} - 1,19 \text{ pH}$	0,341 ***
Mehlich - 3	$\hat{Y} = \text{COMJ} = 24,2 - 0,0126 \text{ Arg} - 0,0754 \text{ CO} - 2,92 \text{ pH}$	0,356 ***
HCl	$\hat{Y} = 14,9 - 0,00731 \text{ Arg} - 0,0192 \text{ CO} - 1,67 \text{ pH}$	0,402 ***
<b>Cobre</b>		
DTPA	$\hat{Y} = 5,379 - 0,0052 \text{ Arg} + 0,014 \text{ CO} + 1,468 \text{ cos pH}$	0,4537 ***
Ác. Org.	$\hat{Y} = 1,634 - 0,0009 \text{ Arg} - 0,0006 \text{ Silte} + 0,0023 \text{ CO} - 0,053 \text{ cos pH}$	0,5612 ***
HCl	$\hat{Y} = 6,817 - 0,0049 \text{ Arg} - 0,0044 \text{ Silte} + 0,005 \text{ CO} - 0,649 \text{ cos pH}$	0,5926 ***
<b>Ferro</b>		
DTPA	$\hat{Y} = 18,8 - 0,0716 \text{ Arg} - 0,0676 \text{ Silte} + 1,19 \text{ CO} + 12,5 \text{ pH}$	0,705 ***
Mehlich - 3	$\hat{Y} = 442 - 0,142 \text{ Arg} - 0,102 \text{ Silte} - 2,87 \text{ CO} - 22,0 \text{ pH}$	0,356 ***
Ác. Org.	$\hat{Y} = 21883 - 15,6 \text{ Arg} - 8,67 \text{ Silte} + 16,4 \text{ CO} - 1110 \text{ pH}$	0,542 ***
<b>Manganês</b>		
DTPA	$\hat{Y} = 693 - 0,365 \text{ Arg} + 0,004 \text{ Silte} + 4,73 \text{ CO} - 76,3 \text{ pH}$	0,578 ***
Mehlich - 3	$\hat{Y} = 1992 - 0,782 \text{ Arg} - 0,294 \text{ Silte} + 3,69 \text{ CO} - 237 \text{ pH}$	0,396 ***
Ác. Org. <sub>(D)</sub>	$\hat{Y} = 21,9 - 0,0169 \text{ Arg} - 0,00934 \text{ Silte} + 0,0596 \text{ CO} - 1,96 \text{ pH}$	0,457 ***
HCl	$\hat{Y} = 1231 - 0,631 \text{ Arg} - 0,255 \text{ Silte} + 2,39 \text{ CO} - 126 \text{ pH}$	0,528 ***
<b>Níquel</b>		
DTPA	$\hat{Y} = -1,34 + 0,00213 \text{ Arg} - 0,00477 \text{ Silte} + 0,0829 \text{ CO} + 0,545 \text{ pH}$	0,337 ***
Mehlich - 3	$\hat{Y} = 22,8 - 0,00493 \text{ Arg} - 0,0130 \text{ Silte} + 0,136 \text{ CO} - 2,62 \text{ pH}$	0,549 ***
HCl	$\hat{Y} = 18,1 - 0,00654 \text{ Arg} - 0,0119 \text{ Silte} + 0,105 \text{ CO} - 1,69 \text{ pH}$	0,499 ***
<b>Zinco</b>		
DTPA	$\hat{Y} = 5,736 - 0,0069 \text{ Arg} - 0,0041 \text{ Silte} + 0,0541 \text{ CO} + 0,206 \text{ cos pH}$	0,8441 ***
Mehlich - 3	$\hat{Y} = 2,181 - 0,0022 \text{ Arg} - 0,0016 \text{ Silte} + 0,015 \text{ CO} - 0,0192 \text{ cos pH}$	0,8394 ***
Ác. Org.	$\hat{Y} = 2,933 - 0,0023 \text{ Arg} - 0,0021 \text{ Silte} + 0,0027 \text{ CO} - 0,067 \text{ cos pH}$	0,5034 ***
HCl	$\hat{Y} = 6,042 - 0,0069 \text{ Arg} - 0,0045 \text{ Silte} + 0,0378 \text{ CO} + 0,055 \text{ cos pH}$	0,8132 ***

\*\* e \*\*\* significativo a  $P < 0,01$  e  $0,001$ , respectivamente.

CO = carbono orgânico, Arg = argila

Os efeitos positivos do carbono orgânico observados na predição da disponibilidade de Cd e Ni, para todos os métodos de extração, sugerem a formação de complexos com ácidos fúlvicos, originando complexos solúveis, aumentando sua disponibilidade para as plantas (STEVENSON, 1991). Ainda segundo o autor, a matéria orgânica pode também apresentar efeitos negativos na disponibilidade de Ni em função da formação de complexos insolúveis com ácidos húmicos.

Tabela 20 - Equações para estimativa dos teores disponíveis de Cd e Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), extraídos por diferentes métodos, em função dos atributos argila, carbono orgânico ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e valores de pH, no Luvissole.

Extrator	Equação de regressão	R <sup>2</sup>
<b>Cádmio</b>		
DTPA	$\hat{Y} = -0,0158 - 0,000050 \text{ Arg} + 0,00398 \text{ CO} + 0,00604 \text{ pH}_i$	0,710 *
<b>Ferro</b>		
DTPA	$\hat{Y} = 99,6 - 0,240 \text{ Arg} + 5,29 \text{ CO} - 3,30 \text{ pH}_i$	0,782 *
Ácidos Orgânicos	$\hat{Y} = -611 + 10,9 \text{ Arg} + 120 \text{ CO} - 1246 \text{ pH}_i$	0,796 *
HCl	$\hat{Y} = 178 - 0,342 \text{ Arg} + 2,50 \text{ CO} - 4,55 \text{ pH}_i$	0,857 **

\* e \*\* significativo a  $P < 0,05$  e  $0,01$ , respectivamente

$\text{pH}_{(\text{Johnson SU})} = -0,697758 + 0,357362 * \text{Asenh}((X - 4,08609) / 0,00426476)$

CO = carbono orgânico, Arg = argila

A maior contribuição do carbono orgânico na disponibilidade de Fe nestes solos deve-se a sua afinidade em formar complexos e quelatos orgânicos, responsáveis pela migração desse elemento no perfil e seu fornecimento às plantas. Além disso, chama atenção Goodman (1985) que a ligação do ferro com a matéria orgânica evita sua precipitação em valores de pH nos quais normalmente aconteceria este processo. Correlação entre os teores de Fe e matéria orgânica foi também observada por Castro e colaboradores (1992) em Latossolos sob plantio direto e convencional, ressaltando o papel primordial deste componente no controle da disponibilidade de ferro.

Relatos na literatura têm evidenciado o pH como principal contribuinte na disponibilidade desses metais (MELLIS et al., 2004; UREN, 1992). A ausência dos maiores efeitos deste atributo nos Vertissolos e Luvissole deve-se possivelmente ao predomínio de cargas permanentes, em função da presença de minerais de argila do tipo 2:1, que funcionam como tamponantes do solo.

Tabela 21 - Equações para estimativa dos teores disponíveis de Cd, Pb, Co, Cu, Fe, Mn e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), extraídos por diferentes métodos, em função dos atributos argila, carbono orgânico ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e valores de pH, no Argissolo.

Extrator	Equação de regressão	R <sup>2</sup>	
<b>Cádmio</b>			
DTPA	$\hat{Y} = -0,126 + 0,000116 \text{ Arg} + 0,000840 \text{ CO} + 0,0270 \text{ pH}$	0,550	*
HCl	$\hat{Y} = -0,0948 + 0,000059 \text{ Arg} + 0,000949 \text{ CO} + 0,0288 \text{ pH}$	0,616	**
<b>Chumbo</b>			
DTPA	$\hat{Y} = 5,52 - 0,00344 \text{ Arg} + 0,0303 \text{ CO} - 0,892 \text{ pH}$	0,595	**
Mehlich - 3	$\hat{Y} = 8,22 - 0,00860 \text{ Arg} - 0,00674 \text{ Silte} + 0,0434 \text{ CO} - 0,889 \text{ pH}$	0,800	**
Ác. Org.	$\hat{Y} = 3,72 - 0,00672 \text{ Arg} + 0,0414 \text{ CO} - 0,402 \text{ pH}$	0,782	***
HCl	$\hat{Y} = 4,85 - 0,00924 \text{ Arg} + 0,00350 \text{ Silte} + 0,0410 \text{ CO} - 0,476 \text{ pH}$	0,734	**
<b>Cobalto</b>			
DTPA	$\hat{Y} = 0,0997 - 0,000027 \text{ Arg} - 0,000322 \text{ Silte} + 0,000331 \text{ CO} - 0,0156 \text{ pH}$	0,560	*
HCl	$\hat{Y} = -0,174 + 0,000116 \text{ Arg} + 0,000233 \text{ Silte} - 0,000002 \text{ CO} + 0,0395 \text{ pH}$	0,527	*
<b>Cobre</b>			
DTPA	$\hat{Y} = -0,281 - 0,00128 \text{ Arg} - 0,00074 \text{ CO} + 0,163 \text{ pH}$	0,575	**
Mehlich- 3	$\hat{Y} = -0,707 - 0,00269 \text{ Arg} + 0,00659 \text{ CO} + 0,339 \text{ pH}$	0,826	***
Ác. Org.	$\hat{Y} = -1,87 - 0,00402 \text{ Arg} + 0,00348 \text{ Silte} + 0,0129 \text{ CO} + 0,683 \text{ pH}$	0,828	***
HCl	$\hat{Y} = -1,28 - 0,00237 \text{ Arg} + 0,00466 \text{ Silte} + 0,00292 \text{ CO} + 0,424 \text{ pH}$	0,806	***
<b>Ferro</b>			
DTPA	$\hat{Y} = 385 - 0,046 \text{ Arg} + 0,903 \text{ CO} - 79,2 \text{ pH}$	0,647	**
Ác. Org.	$\hat{Y} = 573 + 3,23 \text{ Arg} - 5,59 \text{ CO} - 78 \text{ pH}$	0,762	***
HCl	$\hat{Y} = 281 - 0,0550 \text{ Arg} - 0,277 \text{ CO} - 51,6 \text{ pH}$	0,623	**
<b>Manganês</b>			
DTPA	$\hat{Y} = -8,33 - 0,00285 \text{ Arg} + 0,0170 \text{ Silte} + 0,0232 \text{ CO} + 2,12 \text{ pH}$	0,639	*
Mehlich - 3	$\hat{Y} = -11,7 - 0,00620 \text{ Arg} + 0,0117 \text{ Silte} + 0,0407 \text{ CO} + 2,75 \text{ pH}$	0,632	*
Ác. Org.	$\hat{Y} = -41,8 - 0,0120 \text{ Arg} + 0,0738 \text{ Silte} - 0,020 \text{ CO} + 11,1 \text{ pH}$	0,557	*
HCl	$\hat{Y} = -15,8 - 0,0054 \text{ Arg} + 0,0250 \text{ Silte} + 0,0365 \text{ CO} + 4,04 \text{ pH}$	0,676	*
<b>Zinco</b>			
DTPA	$\hat{Y} = 0,606 - 0,0021 \text{ Arg} + 0,004 \text{ Silte} + 0,0006 \text{ CO} - 0,03 \text{ pH}$	0,5512	*
Mehlich - 3	$\hat{Y} = 0,945 - 0,0004 \text{ Arg} + 0,0006 \text{ Silte} + 0,0005 \text{ CO} + 0,007 \text{ pH}$	0,5894	**
Ác. Org.	$\hat{Y} = -0,696 - 0,121 \text{ Arg} + 0,032 \text{ Silte} + 0,0057 \text{ CO} + 0,569 \text{ pH}$	0,5800	**
HCl	$\hat{Y} = 0,158 - 0,0038 \text{ Arg} + 0,009 \text{ Silte} + 0,0014 \text{ CO} + 0,087 \text{ pH}$	0,5843	**

\*, \*\* e \*\*\* significativo a  $P < 0,05$ ,  $0,01$  e  $0,001$ , respectivamente  
CO = carbono orgânico, Arg = argila

O valor T da análise de regressão, demonstrou que entre os atributos estudados a argila foi o que apresentou maior efeito sobre a disponibilidade de Co, Cu, Pb e Zn nos Vertissolos e Argissolo, apresentando nos modelos coeficientes negativos (Tabelas 19 e 21). Semelhantemente, Araújo e colaboradores (2002) estudando a adsorção de metais em doze classes de solos do Brasil, observaram para o Cu efeito direto da fração argila e matéria orgânica e para o Pb apenas da fração argila sobre os parâmetros de adsorção  $K_F$  e  $K_{LB}$ , demonstrando ser estes atributos os responsáveis pela adsorção desses metais. Ressalta ainda os autores ser a formação de complexos de esfera interna o principal mecanismo de adsorção. A afinidade da argila na adsorção do Zn em relação à matéria orgânica tem sido confirmada por diversos autores (ANDRE et al., 2003, CUNHA et al., 1994, NASCIMENTO; FONTES, 2004).

O comportamento do Co nestes solos concorda com os resultados obtidos por Furlani e colaboradores (1977) ao observarem correlação positiva entre os teores de Co solúvel e  $Fe_2O_3$  ( $r = 0,48^{**}$ ), não obtendo correlação significativa com a matéria orgânica. Segundo Jarvis (1984) o comportamento químico do cobalto e sua disponibilidade às plantas são regulados por sua associação com óxidos de Mn, Al e Fe, tendo maior afinidade com o primeiro.

A maior contribuição da variável pH na definição dos modelos foi observada na predição dos teores disponíveis de  $CO_{DTPA}$  e Mn nos Vertissolos, Cd,  $CO_{HCl}$ , Fe e Mn no Argissolo e Fe no Luvisolo (Tabelas 19, 20 e 21).

Visualiza-se na Tabela 19 que nos Vertissolos o pH apresentou efeito negativo na disponibilidade de Mn, enquanto no Argissolo esse efeito foi positivo. A relação inversa entre os teores de Mn e os valores de pH é justificado pela afirmação de Lyndsay (1972) de que a elevação de uma unidade de pH causa uma diminuição de 100 vezes na concentração de  $Mn^{2+}$  na solução do solo. O efeito positivo no Argissolo pode ser explicado segundo Borkert (1991) ao afirmar que essa relação não é verdadeira para todos os solos, pois assim sendo, solos com elevado pH seriam deficientes em Mn. Para o autor, ou esta relação de solubilidade não controla a concentração do  $Mn^{2+}$  ou outro fator como a solubilização dos complexos orgânicos aumenta a disponibilidade desse nutriente no solo.

Entre os fatores que influenciam na disponibilidade de Cd, o pH tem sido relacionado como um dos mais importantes (FILIUS, et al., 1998, SALAM; HELMKE, 1998) por influenciar no balanço das cargas na superfície dos colóides. A afirmação dos autores vem de encontro ao observado no Argissolo, uma vez que, predominam as cargas dependentes de pH.

A interferência do pH na disponibilidade do Fe é clássica na literatura, por ser esta controlada por reações químicas de dissolução, complexação e precipitação dos óxidos de Fe. Costa e Bigham (2009) chamam atenção que as reações de dissolução dependem da condição do meio, principalmente do pH e do potencial de oxirredução (pe).

Na definição dos modelos para estimar teores disponíveis dos metais nos solos, considerando os diferentes métodos de extração, os maiores coeficientes de determinação ( $R^2$ ) em relação aos atributos químicos e físicos do solo, foram observados nos Vertissolos para Cd, Pb, Fe, Mn e Zn extraídos com DTPA; Ni extraído com Mehlich-3 e Co e Cu para HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Tabela 19). No Luvissole apenas o DTPA apresentou modelo significativo, considerando os atributos do solo na estimativa dos teores de Cd, enquanto para o Fe a extração com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi a que apresentou melhor ajuste (Tabela 20). Para o Argissolo a extração com DTPA apresentou os maiores coeficientes de determinação para o Co; Mehlich-3 para Pb e Zn; ácidos orgânicos para Cu e Fe e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para Cd e Mn.

Nos modelos para estimativa dos teores de Zn nos Vertissolos e Argissolo a extração com DTPA, Mehlich-3, ácidos orgânicos e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> apresentaram coeficientes de determinação semelhantes, com exceção para os ácidos orgânicos nos Vertissolos (Tabelas 19 e 21).

#### 4.4 CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR

As médias das concentrações dos metais nas folhas e no caldo da cana-de-açúcar, juntamente com o desvio padrão da média e coeficientes de variação, obtidos nas unidades de amostragem, estão apresentadas nas Tabelas 22, 23, 24 e 25.

A interpretação dos teores no tecido foliar foi realizada com base nas faixas propostas por Bowen (1979), Malavolta (1989), Embrapa (1999), Kabata-Pendias e Pendias (2001) e McNichol e Beckett (1985).

Os teores disponíveis dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn nos Vertissolos e Luvissoles foram classificados como alto para todos os métodos de extração avaliados. Entretanto, a interpretação da concentração desses metais no tecido foliar, conforme citado acima, demonstra que apesar dos teores se encontrarem altos nos solos, na planta estes se distribuem como normal, abaixo do normal e acima do normal.

No Argissolo os teores médios fitodisponíveis dos micronutrientes foram classificados como baixos para Cu e Zn e alto para Fe quando o método de extração utilizado foi Mehlich-3 e DTPA. Os teores de Cu e Zn extraídos com HCl foram considerados de médio a alto e alto, respectivamente. Para o Mn os teores fitodisponíveis extraídos com Mehlich-3 foram considerados baixos e com DTPA baixo a médio.

Percebe-se na Tabela 22 que os teores médios foliares de Cu ( $47,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) no VCo tratamento (T + N) estiveram acima do limite superior da faixa considerada normal, correspondente a 8 - 10 e 6 - 15  $\text{mg kg}^{-1}$  de acordo com Malavolta (1989) e Embrapa (1999), respectivamente. E, abaixo do normal no tratamento V + N ( $4,76 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Em plantas cultivadas no VGz e TCo os teores médios desse metal no tecido foliar foi de 4,90 e 4,2  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente (Tabelas 23 e 24), exibindo no PAdx valores de 4,72 e 4,93  $\text{mg kg}^{-1}$  (Tabela 25), os quais foram classificados abaixo do normal. Os valores observados no VGz, VCo (V + N), TCo e PAdx concordam com os resultados obtidos por Oliveira e colaboradores (2002a) em plantas de cana-de-açúcar cultivadas em Latossolo Amarelo Distrófico, cujos valores variaram de 5,04 a 6,72  $\text{mg kg}^{-1}$  e 4,59 a 4,99  $\text{mg kg}^{-1}$  nos anos agrícola 1996/97 e 1997/98, respectivamente. A concentração média foliar de Cu acima da faixa normal, observada no VCo (T + N) foi também encontrada por Segura-Muñoz e colaboradores (2006) correspondendo a 67,7  $\text{mg kg}^{-1}$  em áreas contaminadas cultivadas com cana-de-açúcar.

Tabela 22 - Concentração média de metais no tecido foliar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e no caldo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cana-de-açúcar cultivada no VCo.

	T + N		V + N	
	Média	CV%	Média	CV%
	<b>Cádmio</b>			
<b>Folha</b>	0,19 ± 0,01 a	15,2	0,18 ± 0,00 a	3,27
<b>Caldo</b>	0,01 ± 0,00 a	8,20	0,01 ± 0,00 a	20,5
	<b>Chumbo</b>			
<b>Folha</b>	3,53 ± 0,08 a	4,93	3,10 ± 0,15 b	11,0
<b>Caldo</b>	0,07 ± 0,01 a	26,6	0,06 ± 0,00 a	8,69
	<b>Cobalto</b>			
<b>Folha</b>	0,72 ± 0,03 a	8,71	0,64 ± 0,05 a	16,6
<b>Caldo</b>	0,06 ± 0,00 b	5,64	0,08 ± 0,01 a	16,2
	<b>Cobre</b>			
<b>Folha</b>	47,2 ± 1,9 a	9,35	4,76 ± 0,04 b	2,01
<b>Caldo</b>	0,45 ± 0,03 a	13,48	0,32 ± 0,01 b	4,81
	<b>Ferro</b>			
<b>Folha</b>	73,0 ± 1,2 a	3,84	60,0 ± 5,9 a	22,2
<b>Caldo</b>	6,57 ± 0,47 a	15,8	3,53 ± 0,44 b	28,0
	<b>Manganês</b>			
<b>Folha</b>	526 ± 6 b	2,61	2982 ± 127 a	9,56
<b>Caldo</b>	10,1 ± 0,3 a	6,28	7,13 ± 0,23 b	7,29
	<b>Níquel</b>			
<b>Folha</b>	4,80 ± 0,10 a	4,53	0,01 ± 0,00 b	7,85
<b>Caldo</b>	0,06 ± 0,00 a	15,5	0,01 ± 0,00 b	29,4
	<b>Zinco</b>			
<b>Folha</b>	24,3 ± 1,2 a	11,1	22,6 ± 1,6 a	16,4
<b>Caldo</b>	1,72 ± 0,01 b	1,88	2,14 ± 0,07 a	7,64

Médias seguidas de letras iguais na horizontal não diferem estatisticamente ( $P < 0,05$ ) pelo Teste “t”.

Deve-se ainda salientar que, avaliando a tolerância da cana-de-açúcar a metais, Sereno (2004) observou inibição de crescimento de 48% quando o teor foliar apresentava um acúmulo de Cu de  $31 \text{ mg kg}^{-1}$ . Considerando que este valor encontra-se na faixa dos observados no VCo em lotes adubadas com T + N, supõem-se a possibilidade de diminuição de crescimento na área de estudo e conseqüente redução da produtividade. Considerando que os teores disponíveis desse elemento foram altos e que os pseudo totais ultrapassaram o valor de prevenção (CETESB, 2005) reforça-se a necessidade de disciplinar a introdução de

Tabela 23 - Concentração média de metais no tecido foliar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e no caldo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cana-de-açúcar cultivada no VGz.

		N + K		
		Média		CV
		<b>Cádmio</b>		
<b>Folha</b>		0,13	± 0,00	3,46
<b>Caldo</b>		0,03	± 0,00	8,73
		<b>Chumbo</b>		
<b>Folha</b>		2,45	± 0,16	11,6
<b>Caldo</b>		0,07	± 0,00	1,59
		<b>Cobalto</b>		
<b>Folha</b>		1,17	± 0,01	1,93
<b>Caldo</b>		0,10	± 0,00	4,43
		<b>Cobre</b>		
<b>Folha</b>		4,90	± 0,27	9,45
<b>Caldo</b>		0,46	± 0,00	1,1
		<b>Ferro</b>		
<b>Folha</b>		100	± 2	3,60
<b>Caldo</b>		1,94	± 0,25	22,0
		<b>Manganês</b>		
<b>Folha</b>		2.494	± 31	2,13
<b>Caldo</b>		10,2	± 0,03	4,71
		<b>Níquel</b>		
<b>Folha</b>		0,31	± 0,02	8,94
<b>Caldo</b>		0,06	± 0,00	1,72
		<b>Zinco</b>		
<b>Folha</b>		31,0	± 1,0	5,68
<b>Caldo</b>		3,18	± 0,09	4,80

insumos e resíduos agrícolas nesse solo e proceder ao monitoramento dos impactos decorrentes.

As concentrações de Fe no tecido foliar correspondentes a 73 e 60,0  $\text{mg kg}^{-1}$  no VCo; 100  $\text{mg kg}^{-1}$  no VGz; 68,5  $\text{mg kg}^{-1}$  no TCo; 60,3 e 137  $\text{mg kg}^{-1}$  no PAdx Tabelas 22, 23, 24 e 25, foram classificadas como normal de acordo com a Embrapa (1999) e abaixo do normal para Malavolta (1989). É importante chamar atenção que, altas concentrações de cátions como Ca, Mg, Cu, Zn e principalmente Mn no solo podem inibir competitivamente a absorção de Fe (MALAVOLTA, 1980).

Tabela 24 - Concentração média de metais no tecido foliar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e no caldo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cana-de-açúcar cultivada no TCo.

		N + K		
		Média		CV%
		<b>Cádmio</b>		
<b>Folha</b>		0,10	± 0,01	13,2
<b>Caldo</b>		0,01	± 0,00	12,6
		<b>Chumbo</b>		
<b>Folha</b>		1,99	± 0,05	6,05
<b>Caldo</b>		0,09	± 0,01	23,2
		<b>Cobalto</b>		
<b>Folha</b>		1,10	± 0,06	11,2
<b>Caldo</b>		0,10	± 0,01	17,7
		<b>Cobre</b>		
<b>Folha</b>		4,20	± 0,07	3,87
<b>Caldo</b>		0,47	± 0,02	9,15
		<b>Ferro</b>		
<b>Folha</b>		68,5	± 2,9	9,65
<b>Caldo</b>		5,13	± 0,32	14,0
		<b>Manganês</b>		
<b>Folha</b>		3.245	± 144	9,94
<b>Caldo</b>		5,16	± 0,28	12,0
		<b>Níquel</b>		
<b>Folha</b>		1,36	± 0,10	16,3
<b>Caldo</b>		0,06	± 0,00	8,13
		<b>Zinco</b>		
<b>Folha</b>		19,8	± 0,2	2,74
<b>Caldo</b>		1,50	± 0,04	6,28

Esse fenômeno pode estar ocorrendo nos solos estudados ao se verificar que no tratamento V + N no VCo, os teores disponíveis de Mn apresentaram correlação linear negativa com os teores foliares de Fe, com coeficiente de correlação de  $-0,5537^*$  e  $-0,6280^*$  quando extraído com ácidos orgânicos e HCl, respectivamente. No tratamento T + N no mesmo solo a correlação de  $-0,9238^*$  foi observada apenas para o Mn extraído com HCl. No TCo esse efeito foi observado entre os teores disponíveis de Cu e Fe foliar, apresentando correlação de  $-0,6282^*$  e  $-0,5633^*$  para extração com Mehlich-3 e ácidos orgânicos, nesta ordem.

Tabela 25 - Concentração média de metais no tecido foliar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e no caldo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cana-de-açúcar cultivada no PAdx.

	N + K			CV%	(T + N + K)			CV%
	Média				Média			
	<b>Cádmio</b>							
Folha	0,07 ± 0,00	b		9,29	0,09 ± 0,01	a		14,9
Caldo	0,01 ± 0,00	a		22,7	0,01 ± 0,00	b		18,3
	<b>Chumbo</b>							
Folha	1,61 ± 0,06	b		8,34	2,15 ± 0,08	a		7,91
Caldo	0,11 ± 0,00	a		5,85	0,09 ± 0,00	b		9,14
	<b>Cobalto</b>							
Folha	0,59 ± 0,03	b		12,2	0,73 ± 0,03	a		6,91
Caldo	0,01 ± 0,00	a		12,1	0,06 ± 0,00	a		5,76
	<b>Cobre</b>							
Folha	4,72 ± 0,22	a		10,3	4,93 ± 0,17	a		7,59
Caldo	0,41 ± 0,01	a		3,27	0,28 ± 0,02	b		16,5
	<b>Ferro</b>							
Folha	60,3 ± 1,59	b		5,91	137 ± 0,39	a		0,64
Caldo	4,28 ± 0,10	a		5,07	3,78 ± 0,38	a		22,4
	<b>Manganês</b>							
Folha	165 ± 6	a		7,85	174 ± 7	a		9,24
Caldo	1,93 ± 0,05	a		5,71	0,56 ± 0,03	b		13,8
	<b>Níquel</b>							
Folha	0,75 ± 0,07	a		20,7	0,82 ± 0,07	a		19,0
Caldo	0,05 ± 0,01	a		34,0	0,03 ± 0,00	a		10,7
	<b>Zinco</b>							
Folha	17,4 ± 0,6	b		8,19	22,1 ± 0,4	a		4,9
Caldo	0,67 ± 0,03	a		11,2	0,42 ± 0,04	b		20,8

Médias seguidas de letras iguais na horizontal não diferem estatisticamente ( $P < 0,05$ ) pelo Teste "t".

As concentrações médias de Mn no tecido foliar foram de 526 e 2 982  $\text{mg kg}^{-1}$  no VCo; 2 494  $\text{mg kg}^{-1}$  no VGz e de 3 245  $\text{mg kg}^{-1}$  no TCo (Tabelas 22, 23 e 24). Esses valores estão muito acima do limite superior da faixa considerada normal segundo Malavolta (1989) e Embrapa (1999). No PAdx os teores médios foliares de Mn correspondentes a 165 e 174  $\text{mg kg}^{-1}$  foram considerados normais. Para Foy (1984) o Mn e o Fe estão intimamente relacionados na nutrição de plantas, utilizando-se portanto a relação Fe/Mn como um indicador da toxidez de Mn. Razão pela qual, Vitti e Luz (1998) observaram que em áreas com deficiência de Mn a relação foliar era de 2:1. Em áreas sem problemas visuais a relação era de 1:1. Pelas Tabelas 22, 23 e 24 nota-se que nas plantas cultivadas nos solos estudados

essa relação foi de 0,02:1 e 0,14:1 no VCo, 0,04:1 no VGz e 0,02:1 no TCo, estando esses valores muito abaixo dos sugeridos pelos autores acima citados, confirmando possível toxidez de Mn. Vale chamar atenção que, concentração foliar de Mn correspondendo a 283,3 mg kg<sup>-1</sup> foi considerada tóxica por Segura-Muñoz e colaboradores (2006) em plantas de cana-de-açúcar cultivadas em áreas contaminadas, e quando cultivada na área controle a concentração de 27,7 mg kg<sup>-1</sup> foi considerada adequada.

As maiores relações Fe/Mn foram observadas no Argissolo correspondendo a 0,36:1 e 0,78:1. Embora estejam estes valores abaixo da relação considerada ideal (1:1) pelos autores acima citados, observa-se na Tabela 25 que os teores foliares de Mn foram considerados normais e estão abaixo da concentração considerada tóxica por Segura-Muñoz e colaboradores (2006).

Em relação ao Zn os teores foliares de 24,3 e 22,6 mg kg<sup>-1</sup> no VCo (Tabela 22) 19,8 mg kg<sup>-1</sup> no TCo (Tabela 23) e 17,4 e 22,1 mg kg<sup>-1</sup> no PAdx (Tabela 25) foram classificados como abaixo do normal e normal de acordo com Malavolta (1989) e Embrapa (1999), respectivamente. No VGz o teor médio foi de 31,0 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 24) sendo classificado como normal para ambos os autores.

É importante ressaltar que embora os teores pseudo-totais de Zn no VCo, VGz e TCo estejam acima do valor de referência de qualidade (CETESB, 2005) e os disponíveis altos (CFSRS/SC, 1994; RAIJ et al., 1996), de acordo com a classificação dos teores foliares anteriormente citada, não houve acúmulo na parte aérea. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) as raízes das plantas contêm muito mais zinco que a parte aérea.

Apesar dos teores pseudo-totais de Cd, Ni e Pb nos Vertissolos estarem acima do valor de intervenção, prevenção e referência de qualidade, respectivamente; e nos Luvisolos os teores de Cd acima do valor de prevenção e os de Ni e Pb acima dos de referência de qualidade. Além dos teores disponíveis de Ni acima dos registrados na literatura. As médias dos teores foliares (mg kg<sup>-1</sup>) de Cd (0,19 e 0,18), Pb (3,53 e 3,10) e Ni (4,80 e 0,01) no VCo (Tabela 22); de Cd (0,13), Pb (2,45) e Ni (0,31) no VGz (Tabela 23) e Cd (0,10), Pb (1,99), Ni (1,36) no TCo (Tabela 24) encontram-se segundo Bowen (1979) na faixa normal. Para as plantas cultivadas no Argissolo os teores foliares de Pb (1,61 e 2,15) e Ni (0,75 e 0,82) estiveram na faixa normal e os teores de Cd (0,07 e 0,09) abaixo da faixa considerada normal por Bowen (1979).

Convém ressaltar que os teores foliares de Cd e Pb encontrados nos Vertissolos e Luvisolo estão próximos dos observados por Segura-Muñoz e colaboradores (2006) em

plantas de cana-de-açúcar cultivadas em Latossolo, próximo a estação de tratamento de esgoto no município de Ribeirão Preto, SP, onde obtiveram teores foliares de 0,13 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e 2,09 mg kg<sup>-1</sup> para Pb. Na área controle os referidos autores encontraram concentrações de 0,012 e 1,84 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e Pb, respectivamente.

Visualiza-se nas Tabelas 22 e 23 que os teores foliares de Ni no VCo que recebeu adubação com torta de filtro são muito superiores aos teores observados nos tratamentos que receberam vinhaça e no VGz, ultrapassando também os teores de 1,7 mg kg<sup>-1</sup> observados por Camilotti e colaboradores (2007) em Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico argiloso tratado com vinhaça.

Observando as Tabelas 22 e 25 percebe-se que os tratamentos com torta de filtro exibiram teores médios foliares significativamente ( $P < 0,05$ ) mais elevados de Pb, Cu e Ni, no VCo e de Cd, Pb, Co, Fe e Zn no PAdx quando comparado com os valores apresentados nos tratamentos (V + N) no VCo e (N + K) no PAdx.

O conhecimento das concentrações de metais no caldo de cana é de grande importância devido ao seu consumo *in natura*, agindo diretamente na cadeia trófica. Com esta preocupação o Ministério da Saúde através do Decreto n.º 55.871, de 26 de março de 1965 e Portaria n.º 685, de 27 de agosto de 1996 estabeleceu os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos. Na ausência de indicação específica para caldo de cana, utilizou-se como parâmetro os limites referentes aos sucos de frutas e xaropes naturais. De acordo com estas normas os limites para Cd, Cu, Ni, Pb e Zn correspondem a 0,50; 30,0; 3,0; 0,3 e 25 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (BRASIL, 1965, 1998). Observando as Tabelas 22, 23, 24 e 25 percebe-se que a concentração desses metais no caldo de cana na área de estudo encontra-se muito abaixo dos limites máximos permitidos, sugerindo ausência de riscos de contaminação. Entretanto, em trabalhos desenvolvidos pelo Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação NEPA/UNICAMP (2006) os teores médios dos metais Mn, Fe, Cu e Zn obtidos em caldo de cana nas cinco regiões geopolíticas do Brasil correspondem a 2,1; 8,0; 0,1 e 1,0 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Comparando com os teores da média nacional, os resultados obtidos para Mn, Cu e Zn nos Vertissolos e Luvisolo e Cu no Argissolo estão acima das referidas médias. Convém ainda ressaltar que, os teores foliares de Cu no VCo e Mn nos Vertissolos e Luvisolo estiveram acima da faixa considerada normal para Malavolta (1989) e Embrapa (1999).

Embora seja o Mn um elemento essencial, condições de carência e excesso podem causar efeitos adversos ao organismo. A intoxicação por Mn pode provocar distúrbios

neurológicos, sendo a ingestão máxima de 11 mg/dia recomendada pela Organização Mundial de Saúde - OMS (2010). Observa-se que a concentração de 10,1 e 10,2 mg L<sup>-1</sup> obtida no caldo de canas cultivadas no VCo e VGz corresponde a 92% e 92,8% , respectivamente, da quantidade máxima a ser ingerida diariamente. Estas observações são importantes uma vez que, o consumo de caldo de cana *in natura* no mercado informal, nos diversos municípios do Recôncavo, constitui prática comum. Para o Cu e o Zn a dose máxima recomendada para ingestão diária é de 10 mg e 15 a 20 mg, respectivamente (OMS, 2010). As concentrações desses metais nas amostras de caldo de cana, mostradas nas Tabelas 21, 22, 23 e 24 estão muito abaixo, não oferecendo riscos ao consumo *in natura* do mesmo.

## 4.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS EXTRATORES

Considera-se que um bom extrator deve ser calibrado sobre condições de campo para atender diferentes tipos de solos, como também, ao maior número de fatores do ambiente que reconhecidamente influenciam no acúmulo de metais nas culturas. Neste estudo, a eficiência dos extratores é avaliada em conjunto para todas as classes de solos estudadas.

### 4.5.1 Comparação entre os métodos de extração

Os teores mínimos, máximos e médios dos metais extraídos por diferentes métodos estão apresentados na Tabela 26. Percebe-se pelos valores máximos que os ácidos orgânicos apresentaram maior capacidade de extração para todos os metais. Entretanto, considerando-se as médias dos teores, observa-se que para o Ni e Pb esses valores foram mais elevados quando extraídos com HCl e Mehlich-3, respectivamente.

A maior capacidade de extração dos ácidos orgânicos pode ser explicada, segundo Marschner (1995), por serem estes mais efetivos na solubilização de metais ligados a fração mineral do solo, formando complexos solúveis. Considerando que os solos estudados, principalmente os Vertissolos possuem altos teores de argila, é possível que isso esteja acontecendo.

A capacidade dos métodos em extrair Cu, Fe e Mn atendeu a seguinte ordem: ácidos orgânicos > Mehlich-3 > DTPA > HCl; para Cd e Co: ácidos orgânicos > HCl > DTPA > Mehlich-3; para Zn: ácidos orgânicos > Mehlich-3 = HCl > DTPA; para Ni: HCl > Mehlich-3 > ácidos orgânicos > DTPA e para Pb: Mehlich-3 > ácidos orgânicos > HCl > DTPA.

A ausência da superioridade dos ácidos orgânicos na extração de Pb segundo Pires (2003) pode ser explicada em função da concentração da solução extratora, ao observar em estudo de cinética de solubilização de metais, que a quantidade de Pb extraída pela solução de 0,05 mol L<sup>-1</sup> foi superior ao da solução de 0,10 mol L<sup>-1</sup>, sugerindo a ocorrência de alguma interação entre esse metal, minerais de argila, ácidos orgânicos e outras espécies químicas presentes no meio, resultando no menor teor solúvel de Pb na solução mais concentrada de ácidos orgânicos. Concordantemente, McBride (1994) afirma que quando a relação entre a concentração de ligantes, como ácidos orgânicos e a concentração de metais catiônicos se

aproxima de 1 pode ocorrer aumento na adsorção, devido a formação de complexos entre o ligante, o metal e a superfície adsorvente do solo, denominados complexos ternários.

A redução na capacidade de extração de Pb pelos ácidos orgânicos em relação aos métodos utilizados foi mais pronunciada no Argissolo o qual apresentou a seguinte ordem por quantidade do metal extraído: Mehlich-3 > HCl > DTPA > ácidos orgânicos. Nos Vertissolos e Luvisolos a sequência foi Mehlich-3 > ácidos orgânicos > HCl > DTPA. Possivelmente, os mais baixos teores de argila e valores pseudo-totais de Pb registrados no perfil do PAdx, estejam favorecendo a formação de complexos ternários acima citados, aumentando a adsorção do Pb e conseqüentemente reduzindo a sua disponibilidade.

É importante chamar atenção quanto ao tempo de agitação das amostras para extração com ácidos orgânicos, uma vez que, em estudos anteriores Pires (2003) observou que para Cr, Ni e Pb foram necessárias entre 6 e 8 horas para solubilizar quantidades correspondentes a 75-90% do total dissolvido, enquanto para Cu e Zn esta percentagem de solubilização foi obtida nas primeiras duas horas. Os menores teores de Pb e Ni extraídos pelos ácidos orgânicos no presente trabalho, confirmam esta observação, considerando que o tempo de agitação empregado foi de seis horas.

Observando ainda a Tabela 26 percebe-se que as soluções ácidas (Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>) extraíram quantidades maiores de Cu, Fe, Mn, Cd, Co, Zn, Ni e Pb que o DTPA. O Mehlich-3 apresentou maior capacidade de extração para os metais Cu, Fe, Mn, Zn e Pb, enquanto que o HCl foi superior na extração de Cd, Co e Ni. Resultados semelhantes foram observados por Oliveira e Mattiazo (2001) estudando a eficiência de extratores para predição da disponibilidade de metais em Latossolo Amarelo Distrófico, cultivado com cana-de-açúcar ao observarem que as soluções ácidas (Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>) extraíram quantidades maiores de Cu, Ni e Zn que DTPA. Dentre as soluções ácidas a de Mehlich-3 apresentou maior capacidade de extração para Cu e Zn enquanto que HCl foi superior na extração de Ni. Segundo os autores os ácidos acético, nítrico e fluorídrico e o complexante EDTA presentes na solução do Mehlich-3 pode ter aumentado a extração de Cu e Zn em relação ao HCl. Os ácidos dissolvem parcialmente as estruturas que contêm os metais e o EDTA extrai, preferencialmente, os metais complexados a matéria orgânica. Ratificando esse comportamento Galvão (1995) chama atenção da maior capacidade de extração de soluções ácidas solubilizando formas de Zn no solo que o DTPA por apresentar reação alcalina (pH 7,3) não solubiliza.

Tabela 26 - Teores mínimos, máximos e médias <sup>(1)</sup> (mg kg<sup>-1</sup>) dos metais extraídos pelas diferentes soluções extratoras em todos os solos estudados.

Metais	DTPA			Mehlich-3			Ácidos orgânicos			HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>		
	Min.	Max.	Média	Min.	Max.	Média	Min.	Max.	Média	Min.	Max.	Média
<b>Cd</b>	0,01	0,15	0,07 c	0,01	0,04	0,03 d	0,04	0,28	0,18 a	0,02	0,20	0,09 b
<b>Co</b>	0,01	2,85	1,06 b	0,02	0,74	0,25 c	0,09	32,8	10,1 a	0,01	3,68	1,29 b
<b>Cu</b>	0,08	6,13	3,00 c	0,34	7,93	4,28 b	0,69	10,1	5,26 a	0,35	6,88	2,64 c
<b>Fe</b>	34,5	79,9	62,7 c	102	264	158 b	503	6.868	3842 a	6,29	119	39,3 d
<b>Mn</b>	0,78	276	140 c	1,63	441	206 b	3,46	1.047	370 a	1,36	250	125 c
<b>Ni</b>	0,02	5,95	2,38 b	0,20	10,3	4,12 a	0,11	10,0	2,65 b	1,26	8,86	4,38 a
<b>Pb</b>	0,25	2,92	1,23 c	1,55	6,43	3,47 a	0,04	8,04	2,16 b	0,11	3,58	1,40 c
<b>Zn</b>	0,25	8,10	2,26 c	0,45	13,4	3,77 b	1,17	31,9	8,66 a	0,24	14,7	3,71 b

<sup>(1)</sup> Teores médios obtidos a partir de 40 amostras na camada de 0 a 20 cm.

<sup>(2)</sup> Médias seguidas da mesma letra na horizontal não diferem estatisticamente (P <0,05) pelo teste t.

Da mesma forma, Abreu e colaboradores (2004), avaliando a disponibilidade de Mn e Fe concluíram que as soluções ácidas (Mehlich-1) e mistas (ácida/quelante – Mehlich-3) extraíram mais Mn que as quelantes (AB-DTPA e DTPA). Para os autores a maior extração pelas soluções ácidas e mistas, pode ser devido a sua maior capacidade em solubilizar o Mn ligado aos óxidos de Fe.

Os resultados apresentados evidenciam as diferenças na capacidade de extração dos métodos empregados. Entretanto, a aplicação do teste “t” para comparação das médias demonstra que para os elementos Co, Cu, Mn e Pb não houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os teores extraídos pelas soluções DTPA e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com Ni extraído com DTPA e ácidos orgânicos, bem como para Zn quando extraído com Mehlich-3 e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Para os metais Cd e Fe os teores médios diferiram estatisticamente ( $P < 0,05$ ) entre todos os métodos utilizados.

Observa-se na Tabela 27 que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos da análise de regressão entre os diferentes métodos utilizados foram significativos para todos os metais, com exceção para Fe e Pb extraídos com ácidos orgânicos e as regressões entre  $Cd_{(AO)} \times Cd_{(HCl)}$ ,  $Cd_{(M-3)} \times Cd_{(HCl)}$ ,  $Cd_{(M-3)} \times Cd_{(DTPA)}$ .

Para os elementos Co, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, os maiores coeficientes de determinação foram observados entre as soluções Mehlich-3 com HCl; Mehlich-3 com DTPA e HCl com DTPA. Os resultados obtidos concordam com os observados por Oliveira e Mattiazo (2001) ao verificarem correlações significativas entre os teores de Cu e Zn extraídos pelas soluções acima citadas. A similaridade evidenciada entre os métodos pode ser explicada em função das características ácidas do Mehlich-3 e HCl e da afinidade do Mehlich-3 e DTPA pela presença do complexante EDTA.

O coeficiente de determinação mais elevado para Cd foi obtido entre as soluções de ácidos orgânicos e Mehlich-3 e para o Ni as correlações entre todos os pares de extratores apresentaram altos coeficientes. Resultados semelhantes aos de Ni em relação a comparação dos métodos Mehlich-3, DTPA e HCl, foram também encontrados por Abreu e colaboradores (1995) em diferentes classes de solos do Estado de São Paulo, predominantemente Latossolos e Argissolo e por Oliveira e Mattiazo (2001) em Latossolo Amarelo Distrófico.

Tabela 27 - Declividades e interceptos da regressão linear ( $Y = b_0 + b_1X$ ) estimados entre os quatro extratores.

Y	X	$b_0$	$b_1$	$R^2$
Cd <sub>(AO)</sub>	x Cd <sub>(M-3)</sub>	0,0822	2,9803	0,9885 <sup>**</sup>
Cd <sub>(AO)</sub>	x Cd <sub>(HCl)</sub>	0,2996	-0,1498	0,0301 <sup>ns</sup>
Cd <sub>(AO)</sub>	x Cd <sub>(DTPA)</sub>	0,1050	1,2580	0,4734 <sup>**</sup>
Cd <sub>(M-3)</sub>	x Cd <sub>(HCl)</sub>	0,1633	-0,1712	0,0463 <sup>ns</sup>
Cd <sub>(M-3)</sub>	x Cd <sub>(DTPA)</sub>	0,1780	-5,1204	0,2694 <sup>ns</sup>
Cd <sub>(HCl)</sub>	x Cd <sub>(DTPA)</sub>	0,6047	3,9189	0,3988 <sup>***</sup>
Co <sub>(AO)</sub>	x Co <sub>(M-3)</sub>	-1,9142	48,1046	0,6277 <sup>**</sup>
Co <sub>(AO)</sub>	x Co <sub>(HCl)</sub>	0,5181	7,4613	0,4619 <sup>***</sup>
Co <sub>(AO)</sub>	x Co <sub>(DTPA)</sub>	3,2900	6,4273	0,2433 <sup>***</sup>
Co <sub>(M-3)</sub>	x Co <sub>(HCl)</sub>	0,0294	0,1715	0,9005 <sup>***</sup>
Co <sub>(M-3)</sub>	x Co <sub>(DTPA)</sub>	0,0510	0,1874	0,7626 <sup>***</sup>
Co <sub>(HCl)</sub>	x Co <sub>(DTPA)</sub>	0,0902	1,1263	0,9004 <sup>***</sup>
Cu <sub>(AO)</sub>	x Cu <sub>(M-3)</sub>	0,5283	1,1048	0,8772 <sup>***</sup>
Cu <sub>(AO)</sub>	x Cu <sub>(HCl)</sub>	1,2408	1,5185	0,8462 <sup>***</sup>
Cu <sub>(AO)</sub>	x Cu <sub>(DTPA)</sub>	0,9065	1,4491	0,8699 <sup>***</sup>
Cu <sub>(M-3)</sub>	x Cu <sub>(HCl)</sub>	1,4089	1,0856	0,6018 <sup>***</sup>
Cu <sub>(M-3)</sub>	x Cu <sub>(DTPA)</sub>	0,4674	1,2699	0,9253 <sup>***</sup>
Cu <sub>(HCl)</sub>	x Cu <sub>(DTPA)</sub>	0,3347	0,7694	0,6653 <sup>***</sup>
Fe <sub>(AO)</sub>	x Fe <sub>(M-3)</sub>	5690,29	-11,73	0,0461 <sup>ns</sup>
Fe <sub>(AO)</sub>	x Fe <sub>(HCl)</sub>	4205,69	-254,744	0,0022 <sup>ns</sup>
Fe <sub>(AO)</sub>	x Fe <sub>(DTPA)</sub>	-779,242	2608,45	0,0329 <sup>ns</sup>
Fe <sub>(M-3)</sub>	x Fe <sub>(HCl)</sub>	44,8466	78,9995	0,6491 <sup>***</sup>
Fe <sub>(M-3)</sub>	x Fe <sub>(DTPA)</sub>	-140,504	168,224	0,4089 <sup>***</sup>
Fe <sub>(HCl)</sub>	x Fe <sub>(DTPA)</sub>	-2,1933	2,0431	0,5799 <sup>***</sup>
Mn <sub>(AO)</sub>	x Mn <sub>(M-3)</sub>	-11,0811	1,8500	0,7778 <sup>***</sup>
Mn <sub>(AO)</sub>	x Mn <sub>(HCl)</sub>	-38,8515	3,0484	0,8221 <sup>***</sup>
Mn <sub>(AO)</sub>	x Mn <sub>(DTPA)</sub>	-36,4806	2,9053	0,7949 <sup>***</sup>
Mn <sub>(M-3)</sub>	x Mn <sub>(HCl)</sub>	-8,2498	1,6265	0,9627 <sup>***</sup>
Mn <sub>(M-3)</sub>	x Mn <sub>(DTPA)</sub>	-6,3418	1,5177	0,9545 <sup>***</sup>
Mn <sub>(HCl)</sub>	x Mn <sub>(DTPA)</sub>	4,8729	0,8964	0,9462 <sup>***</sup>
Ni <sub>(AO)</sub>	x Ni <sub>(M-3)</sub>	0,0606	0,0984	0,8870 <sup>***</sup>
Ni <sub>(AO)</sub>	x Ni <sub>(HCl)</sub>	0,1788	0,0966	0,8780 <sup>***</sup>
Ni <sub>(AO)</sub>	x Ni <sub>(DTPA)</sub>	0,0681	0,1672	0,9035 <sup>***</sup>
Ni <sub>(M-3)</sub>	x Ni <sub>(HCl)</sub>	1,0458	0,9866	0,8783 <sup>***</sup>
Ni <sub>(M-3)</sub>	x Ni <sub>(DTPA)</sub>	0,3954	1,5646	0,8644 <sup>***</sup>
Ni <sub>(HCl)</sub>	x Ni <sub>(DTPA)</sub>	-0,4788	1,5365	0,7721 <sup>***</sup>
Pb <sub>(AO)</sub>	x Pb <sub>(M-3)</sub>	0,4014	0,0221	0,0339 <sup>ns</sup>
Pb <sub>(AO)</sub>	x Pb <sub>(HCl)</sub>	0,4497	0,0830	0,0128 <sup>ns</sup>
Pb <sub>(AO)</sub>	x Pb <sub>(DTPA)</sub>	0,4275	0,1538	0,0224 <sup>ns</sup>
Pb <sub>(M-3)</sub>	x Pb <sub>(HCl)</sub>	2,0420	4,1917	0,4711 <sup>***</sup>
Pb <sub>(M-3)</sub>	x Pb <sub>(DTPA)</sub>	1,4292	6,2185	0,5264 <sup>***</sup>
Pb <sub>(HCl)</sub>	x Pb <sub>(DTPA)</sub>	-0,0692	1,2494	0,7925 <sup>***</sup>
Zn <sub>(AO)</sub>	x Zn <sub>(M-3)</sub>	0,2771	0,9863	0,6302 <sup>***</sup>
Zn <sub>(AO)</sub>	x Zn <sub>(HCl)</sub>	0,3459	0,9101	0,6599 <sup>***</sup>
Zn <sub>(AO)</sub>	x Zn <sub>(DTPA)</sub>	0,3735	1,0988	0,5884 <sup>***</sup>
Zn <sub>(M-3)</sub>	x Zn <sub>(HCl)</sub>	0,0856	0,8951	0,9856 <sup>***</sup>
Zn <sub>(M-3)</sub>	x Zn <sub>(DTPA)</sub>	0,0948	1,1206	0,9447 <sup>***</sup>
Zn <sub>(HCl)</sub>	x Zn <sub>(DTPA)</sub>	0,0122	1,2474	0,9518 <sup>***</sup>

\*\*\*, \*\* e <sup>ns</sup> indicam significância a  $P < 0,001$ ,  $P < 0,01$  e não significativas, respectivamente. (AO) e (M-3) correspondem a extração com ácidos orgânicos e Mehlich-3, respectivamente.

Visualiza-se ainda na Tabela 27, para os metais Co, Cu, Mn valores de declividade acima de 1,0 e, no caso do Zn, intercepto acima de 0,0 para os pares de extratores em que os ácidos orgânicos é uma das variáveis, confirmando a maior capacidade de extração desse método em relação às soluções Mehlich-3, HCl e DTPA.

#### 4.5.2 Correlação entre os teores de metais no solo e na planta

A concentração dos metais no tecido foliar constitui importante índice para avaliação de sua disponibilidade no solo. Desta forma, para testar a eficiência das soluções extratoras utilizadas procedeu-se a análise de correlação linear simples entre os teores dos metais Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn no solo e seu acúmulo na parte aérea das plantas de cana-de-açúcar. Os coeficientes de correlação obtidos estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Coeficientes de correlação linear entre a concentração dos metais em folhas “+1” de cana-de-açúcar e os teores disponíveis no solo por diferentes extratores.

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
DTPA	0,597 <sup>***</sup>	0,175 <sup>ns</sup>	0,210 <sup>ns</sup>	-0,244 <sup>ns</sup>	0,894 <sup>***</sup>	0,188 <sup>ns</sup>	-0,670 <sup>***</sup>	0,256 <sup>ns</sup>
Mehlich-3	-0,084 <sup>ns</sup>	-0,081 <sup>ns</sup>	0,459 <sup>**</sup>	-0,235 <sup>ns</sup>	0,895 <sup>***</sup>	0,216 <sup>ns</sup>	-0,625 <sup>***</sup>	0,345 <sup>*</sup>
Ac. Org.	0,742 <sup>**</sup>	-0,371 <sup>*</sup>	0,036 <sup>ns</sup>	-0,285 <sup>*</sup>	0,842 <sup>***</sup>	0,079 <sup>ns</sup>	0,041 <sup>ns</sup>	0,362 <sup>*</sup>
HCl	-0,102 <sup>ns</sup>	0,051 <sup>ns</sup>	-0,123 <sup>ns</sup>	-0,286 <sup>*</sup>	0,871 <sup>***</sup>	0,055 <sup>ns</sup>	-0,768 <sup>***</sup>	0,315 <sup>*</sup>

\*\*\*, \*\*, \* e <sup>ns</sup> indicam que as correlações foram significativas a  $P < 0,001$ ,  $P < 0,01$ ,  $P < 0,05$  e não significativas, respectivamente.

Os teores de Cd acumulados na parte aérea das plantas de cana-de-açúcar relacionaram-se com os teores desse elemento extraídos pelas soluções de ácidos orgânicos e DTPA ao nível de significância ( $P < 0,01$ ) e ( $P < 0,001$ ), respectivamente. A ausência de correlação significativa observada para os teores extraídos pelas soluções Mehlich-3 e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi também observada por Abreu e colaboradores (1995) e Anjos e Mattiazo (2001). Contraditoriamente a este trabalho, os referidos autores afirmam ainda a não eficiência do extrator DTPA na previsão da disponibilidade de Cd. Entretanto, o coeficiente de correlação ( $r = 0,597$ ) observado para DTPA encontra respaldo em Abreu e colaboradores (2001) ao afirmarem que agentes quelantes presentes em sua composição tem sido mais

eficientes em prever a absorção de Cd, Cr, Ni e Pb pelas plantas em solos ácidos e enriquecidos com esses metais.

A eficiência do extrator ácidos orgânicos em avaliar os teores fitodisponíveis de Cd foi também observada por Pires e colaboradores (2004) utilizando como planta teste o café, cultivado em Latossolo Vermelho Distrófico tratado com lodo de esgoto, obtendo modelo linear  $Y = -0,11 + 0,9572^{**} X$  com  $r = 0,89$ .

Os teores foliares de cobalto apresentaram correlação negativa significativa ( $P < 0,05$ ) apenas com os teores extraídos pelos ácidos orgânicos. Essa correlação negativa pode ser explicada segundo Raskin e Ensley (2000) pelo fato de que em baixas concentrações de metais no solo, a absorção pelas plantas ocorre geralmente de forma proporcional. No entanto, em altas concentrações esse comportamento não é observado. Na análise dessa correlação por solo observou-se nos Vertissolos a mesma correlação negativa com  $r = -0,5638$  significativo ( $P < 0,01$ ), com teores disponíveis médio de  $15,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto que no Argissolo esta correlação é positiva embora não significativa, apresentando nesse caso, baixos teores disponíveis, correspondentes a  $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Na avaliação dos teores disponíveis de Cu apenas a solução Mehlich-3 apresentou correlação linear significativa ( $P < 0,01$ ) com os teores foliares desse metal. Resultados semelhantes foram observados por vários autores em plantas de milho cultivadas em Latossolos (ANJOS; MATTIAZZO, 2001, BORTOLON; GIANELLO, 2009). Nos registros da literatura a avaliação da disponibilidade de Cu pelos diversos extratores apresenta resultados controversos. Coeficientes significativos entre os teores de Cu na planta e os extraídos no solo pelas soluções DTPA, HCl e Mehlich-3 foram relatados por diversos autores (ANJOS, 1999, BORGES; COUTINHO, 2004, MULCHI et al., 1991, OLIVEIRA; MATIAZZO, 2001, SIMONETE; KIEHL, 2002). É importante chamar atenção que Galvão (1999) verificou os mais baixos coeficientes de correlação com os rendimentos de grãos de soja e os teores de Cu extraídos com DTPA quando comparado com os obtidos pelas soluções HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e Mehlich-1. Razão pela qual, Lindsay e Norvell (1978) relatam a incerteza quanto a eficiência do método DTPA na avaliação da disponibilidade de Cu, chamando atenção que as correlações significativas entre os teores disponíveis e quantidades absorvidas por milho somente foram obtidas quando o conjunto de dados utilizados para o cálculo apresentavam ampla variação de teores no solo.

Visualiza-se na Tabela 28 que os teores foliares de Fe apresentaram correlação linear negativa significativa ( $P < 0,05$ ) com os teores no solo extraídos pelas soluções ácidos

orgânicos e HCl, com baixos coeficientes. Essa ineficiência dos extratores em avaliar a disponibilidade de ferro para as culturas também foi encontrada por Abreu e colaboradores (2004) em plantas de milho e soja. Discordando dos resultados acima, Simonete e Kiehl (2002) estudando a extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto em um Argissolo Vermelho Amarelo Eutrófico, utilizando as soluções extratoras HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Mehlich-3 e DTPA concluíram que todos os extratores foram eficientes na previsão da fitodisponibilidade de Fe às plantas de milho, apresentando coeficiente de correlação linear simples significativos ( $P < 0,05$ ) para Fe com HCl ( $r = 0,78$ ) e DTPA ( $r = 0,72$ ) e Mehlich-3 (0,68). Em função dos altos teores de Fe encontrados nos solos brasileiros a ocorrência de toxidez é mais frequente e são raríssimos os casos de deficiência, razão pela qual são poucos os estudos para avaliação da disponibilidade desse elemento.

Na avaliação dos teores fitodisponíveis de Mn todos os extratores utilizados apresentaram coeficientes de correlação linear significativos ( $P < 0,001$ ) com os teores desse elemento acumulados nas folhas de cana-de-açúcar. Embora os teores disponíveis de Mn extraídos pelos diferentes extratores, tenham apresentado médias estatisticamente diferentes pelo teste “t” ( $P < 0,05$ ) Tabela 26, exceto para DTPA e HCl, os coeficientes de correlação foram semelhantes, com mesmo nível de significância, indicando capacidade equivalente na predição dos teores disponíveis de Mn nos solos estudados. A eficiência das soluções extratoras DTPA, Mehlich-3 e HCl na predição dos teores disponíveis de Mn foi também encontrada por diversos autores, utilizando como planta teste soja, milho e alface (ABREU et al., 2004, BORGES; COUTINHO, 2004, MANTOVANI et al., 2004, SIMONETE; KIEHL, 2002). Contraditoriamente, Oliveira (1995) e Anjos (1999) trabalhando com a cultura do milho observaram que nenhum dos extratores acima citados foram eficientes na previsão de quantidades fitodisponíveis de manganês.

Para o níquel nenhuma das soluções extratoras utilizadas foram eficientes para avaliação da disponibilidade desse metal para a cultura da cana-de-açúcar nas condições dos solos avaliados. Abreu e colaboradores (1995) na cultura do trigo e Mantovani e colaboradores (2004) para a cultura do alface cultivado em solos arenosos confirmaram a não eficiência dos extratores Mehlich-3 e DTPA na avaliação da fitodisponibilidade do Ni. Todavia, os mesmos autores trabalhando com a cultura do feijão e com solo argiloso, respectivamente, obtiveram correlações significativas e positivas. Além dessas controvérsias, registros na literatura evidenciam teores desse metal no solo e em plantas, abaixo do limite de determinação do método analítico, utilizando espectrometria de absorção atômica

convencional com chama ar/acetileno (OLIVEIRA; MATIAZZO, 2001, OLIVEIRA et al., 2002a, SIMONETE, KIEHL, 2002). Alto coeficiente entre Ni-solo e Ni-planta foi observado por Pires e colaboradores (2004) em plantas de banana, utilizando solução extratora de ácidos orgânicos. Segundo os autores, o caráter complexante dos ácidos orgânicos deve ter contribuído para que o método fosse eficiente em estimar teores fitodisponíveis dos metais estudados.

Os teores disponíveis de chumbo no solo, extraídos pelas soluções de DTPA, Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> apresentaram coeficientes de correlação linear negativos significativos ( $P < 0,001$ ) com os teores desse elemento nas folhas de cana-de-açúcar. Esse comportamento inversamente proporcional entre os teores de Pb-solo e Pb-folha, evidenciado pelas três soluções extratoras, possivelmente pode ser explicado, segundo Raskin e Ensley (2000) assim como foi para o Co, que a absorção pelas plantas em baixa concentração no solo ocorre de forma proporcional, enquanto que em alta concentração esse comportamento não é observado. A explicação acima, parece estar coerente com os valores de Pb fitodisponíveis, totais e absorvidos pelas plantas de cana-de-açúcar. Uma vez que, os solos com os mais elevados teores pseudo-totais registraram as mais baixas concentrações disponíveis desse elemento (Tabelas 15, 16, 17 e 18) e os mais altos teores foliares (Tabelas 22, 23, 24 e 25). Convém ressaltar que os teores de argila foram inversamente proporcionais aos teores fitodisponíveis e diretamente proporcionais aos valores de pH. Razão pela qual o TCo com maior acidez registrou os maiores valores fitodisponíveis.

Uma outra explicação refere-se a baixa mobilidade desse metal na planta fazendo com que seja pouco transportado para a parte aérea, concentrando-se nas raízes (ADRIANO, 1986, SEGURA-MUÑOZ et al., 2006). Reforça ainda o primeiro autor que o movimento no apoplasto diminui o transporte de Pb no xilema, complexando-o na forma de compostos insolúveis na parede celular, contribuindo para diminuir seu efeito tóxico para as plantas.

Resultados demonstrando a ineficiência dos extratores Mehlich-3 e DTPA na previsão da disponibilidade de Pb, com coeficientes de correlação negativos, para a cultura do trigo e do feijão foi também encontrado por Abreu e colaboradores (1995) e para cultura do milho por Rangel (2003).

A eficiência dos extratores DTPA e HCl em Latossolo e Mehlich-3 no Neossolo para avaliação da disponibilidade de Pb foi observada por Borges e Coutinho (2004) em plantas de milho. Nas mesmas classes de solo, empregando solução extratora de ácidos orgânicos Pires e colaboradores (2004) atestaram a eficiência do método para predição da disponibilidade de Pb

na cultura da pupunha, banana e café. Em diversos trabalhos realizados os teores foliares desse metal encontra-se abaixo do limite de determinação do método analítico, não sendo possível a avaliação da eficiência dos extratores na previsão de sua disponibilidade no solo (ANJOS; MATTIAZZO, 2001, MANTOVANI et al., 2004, OLIVEIRA et al., 2002a, OLIVEIRA; MATIAZZO, 2001, SIMONETE; KIEHL, 2002).

Os coeficientes de correlação linear obtidos para zinco foram baixos e significativos para as soluções Mehlich-3, ácidos orgânicos e HCl. A não eficiência dos extratores DTPA, HCl e Mehlich-3 na previsão da disponibilidade de zinco para a cultura da cana-de-açúcar foi também atestada por Oliveira e colaboradores (2002a) no ano agrícola 1996/97. Esses resultados contrapõem os observados na literatura por diversos autores em cultura de milho e cana-de-açúcar (ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005, OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001, RANGEL, 2003). Como também para a cultura da banana, pupunha e café obtendo altos coeficientes de correlação 0,87; 0,80 e 0,89, respectivamente, utilizando extratores ácidos orgânicos (PIRES et al., 2005).

#### 4.5.3 Modelos para predição dos teores foliares

Com o objetivo de aumentar a capacidade de predição da concentração dos metais Cd, Co, Cu, Mn, Pb e Zn na parte aérea da cana-de-açúcar, elaborou-se modelos de regressão linear múltipla, incluindo como variáveis independentes além dos teores disponíveis dos metais, atributos físicos e químicos do solo como: teor de argila, carbono orgânico e pH. Os modelos de regressão para estimativa dos teores foliares dos metais estão apresentados na Tabela 29.

Nas equações de regressão múltipla para predição dos teores foliares de Cd, Co e Pb extraído com Mehlich-3, a argila foi entre os atributos do solo avaliado o que mais contribui na elaboração do modelo. Para o Cd todos os atributos do solo foram significativos quando os teores disponíveis foram extraídos com DTPA e HCl, na extração com ácidos orgânicos apenas a argila foi significativa, com valores de  $R^2$  passando de 0,4873\*\* para 0,8853\*\*\*. A inclusão dos atributos carbono orgânico e pH promoveram acréscimos mínimos com  $R^2$  passando para 0,9027\*\*\*.

Para o Co apesar dos baixos valores de  $R^2$  observou-se efeitos significativos para argila e carbono orgânico, apenas quando os teores disponíveis foram extraídos com ácidos orgânicos.

Tabela 29 – Equações para estimativa das concentrações foliares de Cd, Co, Cu, Mn, Pb e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em função dos teores disponíveis, extraídos pelos diferentes extratores ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e os atributos argila, carbono orgânico e pH.

Regressão múltipla	$R^2$
$\hat{Y}_{\text{Cd}} = -0,096367 - 0,029424\text{Cd}_{\text{DTPA}} - 0,0028187\text{CO} + 0,0001538\text{Arg} + 0,048318\text{pH}$	0,7585 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Cd}} = -0,068072 - 0,053907\text{LogCd}_{\text{HCl}} - 0,001208\text{CO} + 0,0001526\text{Arg} + 0,044095\text{pH}$	0,8042 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Cd}} = 0,009528 + 0,686564\text{Cd}_{\text{AO}}$	0,4873 <sup>**</sup>
$\hat{Y}_{\text{Cd}} = 0,018838 + 0,143372\text{Cd}_{\text{AO}} + 0,000248\text{Arg}$	0,8853 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Cd}} = 0,007638 + 0,070640\text{Cd}_{\text{AO}} - 0,002543\text{CO} + 0,0002326\text{Arg} + 0,017238\text{pH}$	0,9027 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Log Co}} = 0,455481 - 0,0077274\text{Co}_{\text{AO}} - 0,0076593\text{CO} + 0,0003711\text{Arg}$	0,3838 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Log Cu}} = 0,116428 - 0,032659\text{Cu}_{\text{M-3}} - 0,043581\text{CO} + 0,001429\text{Arg} + 0,288389\text{pH}$	0,4492 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Mn}} = 66,7762 + 1,48602\text{Mn}_{\text{DTPA}} + 10,0314\text{CO} - 24,6654\text{pH}$	0,8446 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Mn}} = -43,2374 + 0,820850\text{Mn}_{\text{M-3}} + 6,20857\text{CO} + 20,5070\text{pH}$	0,8231 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Mn}} = -106,138 + 0,499995\text{Mn}_{\text{AO}} + 8,28042\text{CO} + 26,8288\text{pH}$	0,7468 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Mn}} = 22,3937 + 1,39637\text{Mn}_{\text{HCl}} + 7,42538\text{CO} - 1,16197\text{pH}$	0,7854 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Pb}} = 4,03250 - 3,98444\text{LogPb}_{\text{DTPA}}$	0,4491 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Pb}} = 0,835486 - 2,06807\text{LogPb}_{\text{DTPA}} - 0,064595\text{CO} + 0,001451\text{Arg} + 0,710996\text{pH}$	0,7244 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Pb}} = 4,17882 - 0,428898\text{Pb}_{\text{M-3}}$	0,3906 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Pb}} = 0,912800 - 0,189319\text{Pb}_{\text{M-3}} - 0,050567\text{CO} + 0,0021014\text{Arg} + 0,558208\text{pH}$	0,7429 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Pb}} = 2,52155 - 3,08997\text{LogPb}_{\text{HCl}} - 0,0594162\text{CO} + 0,550965\text{pH}$	0,7105 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Log Zn}} = 1,08722 - 0,040913\text{LogZn}_{\text{M-3}} + 0,010106\text{CO} + 0,000221\text{Arg}$	0,5592 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Log Zn}} = 1,09310 - 0,033346\text{LogZn}_{\text{AO}} + 0,010067\text{CO} + 0,000223\text{Arg}$	0,5587 <sup>***</sup>
$\hat{Y}_{\text{Log Zn}} = 1,08470 - 0,030375\text{LogZn}_{\text{HCl}} + 0,010045\text{CO} + 0,000215\text{Arg}$	0,5575 <sup>***</sup>

CO = carbono orgânico ( $\text{g kg}^{-1}$ ); Arg = argila total ( $\text{g kg}^{-1}$ ) AO = ácidos orgânicos; M-3 = Mehlich-3;

A inclusão dos atributos argila, carbono orgânico e pH melhorou significativamente a relação entre os teores de Pb acumulado na parte aérea da cana-de-açúcar e o determinado por meio dos extratores DTPA e Mehlich-3, elevando os valores de  $R^2$  de 0,4491 para 0,7244 e de 0,3906 para 0,7429, respectivamente. Na extração com HCl a argila não foi significativa e o

atributo que mais contribuiu foi o carbono orgânico, seguido do pH, apresentando  $R^2$  de  $0,7105^{***}$ .

A maior contribuição observada para a argila nos modelos de regressão para predição dos teores foliares de Cd, Co e  $Pb_{M-3}$  deve-se a afinidade entre estes e a fração mineral do solo, indicando sua considerável contribuição nas ligações eletrostáticas com os metais no solo.

A inclusão dos valores de pH no modelo de regressão para aumentar a capacidade de predição dos teores foliares de Zn não foi significativa para nenhuma das soluções extratoras utilizadas na avaliação de sua fitodisponibilidade. Acréscimos nos valores de  $R^2$  só foram observados quando incluídas as variáveis argila e carbono orgânico, com maior contribuição deste último.

O modelo de regressão para estimativa dos teores foliares de cobre indicou efeito significativo das variáveis argila, carbono orgânico e pH, evidenciando maior contribuição do carbono orgânico. A afinidade do cobre com o carbono orgânico do solo é amplamente relatada na literatura (ARAÚJO et al., 2002, NASCIMENTO; FONTES, 2004). Desse modo, apenas a solução mista Mehlich-3 (ácida/quelante) pode ter sido sensível a essa afinidade do Cu pelos ligantes orgânicos e a fração mineral dos solos.

As variáveis que contribuíram na predição dos teores foliares de Mn foram o pH e o carbono orgânico para todos os extratores utilizados, apresentando pouca variação entre os coeficientes de determinação, com valores máximo e mínimo de  $0,8446^{***}$  e  $0,7468^{***}$  para extração com DTPA e ácidos orgânicos, respectivamente. A influência do pH nos teores foliares de Mn foi também observada por Borges e Coutinho (2004) em plantas de soja cultivada no Latossolo Vermelho Eutroférico argiloso, para os teores disponíveis extraídos com DTPA, HCl, Mehlich-1 e Mehlich-3. No Neossolo Quartzarênico Órtico típico só identificaram contribuição do pH nos teores disponíveis de Mn extraídos com DTPA e Mehlich-3. Da mesma forma, Abreu e colaboradores (1994) relataram que os extratores DTPA, Mehlich-1 e HCl só foram eficazes em avaliar o Mn disponível para as plantas de soja quando a interpretação foi acompanhada com o valor de pH.

A contribuição positiva do carbono orgânico deve-se, possivelmente à adsorção do  $Mn^{2+}$  na forma de complexos de esfera externa, em baixos valores de pH, enquanto com aumento deste e da temperatura, grande parte pode estar como complexo de esfera interna, na forma de quelatos, conforme observado por Senesi (1990).

#### 4.6 SEÇÕES GEOELÉTRICAS EM VERTISSOLOS E ARGISSOLO

As sondagens elétricas verticais (SEVs) dos perfis 1 a 4 foram realizadas no Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo) sob cultivo contínuo de cana-de-açúcar. As leituras dos perfis 1 e 2 foram obtidas em lotes que receberam adubação com torta de filtro, resíduo proveniente do bagaço da cana. Os perfis 3 e 4 referem-se a lotes adubados com vinhaça. A Figura 20 representa o modelo da superfície do terreno e a distribuição espacial dos centros das sondagens realizadas nos perfis 1 e 2.

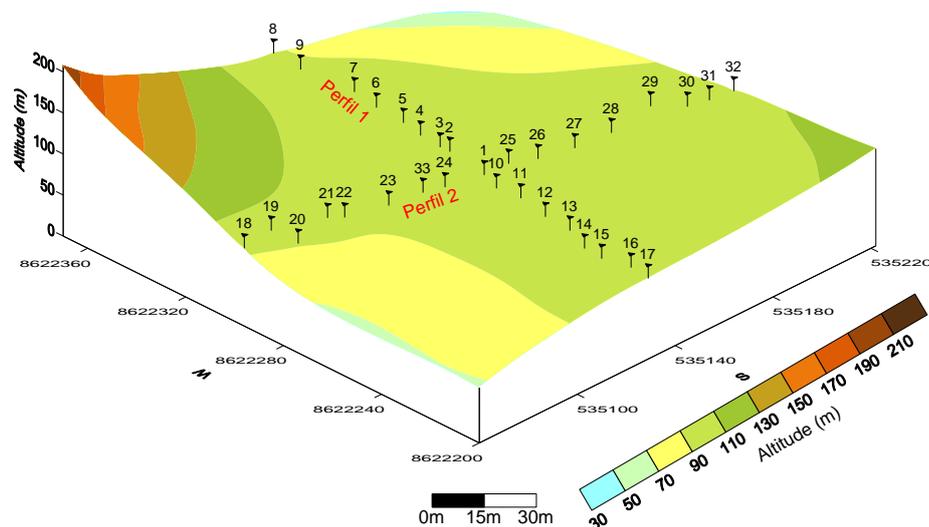


Figura 20 - Centros das SEVs realizadas nos perfis 1 e 2.

A seção geoeletrica do perfil 1 (Figura 21a) mostra, nitidamente, uma zona de baixa resistividade ( $< 2,5 \text{ ohm.m}$ ) em direção ao sul, entre as estações de 80 a 160 m, a partir de 80 cm de profundidade. Ela se associa aos mais baixos valores de cargabilidade ( $< 4 \text{ mV V}^{-1}$ ) os quais tendem a reduzir com a elevação da concentração salina da água subterrânea. Considerando que a umidade do solo nas profundidades de 0 a 20, 20 a 40, 40 a 60 e 60 a 80 cm (Tabela 30), em cinco pontos de SEVs deste perfil apresentaram variação mínima, a anomalia observada deve estar associada ao aumento da concentração salina da água subterrânea, proveniente do acúmulo de torta de filtro nas depressões do terreno, como

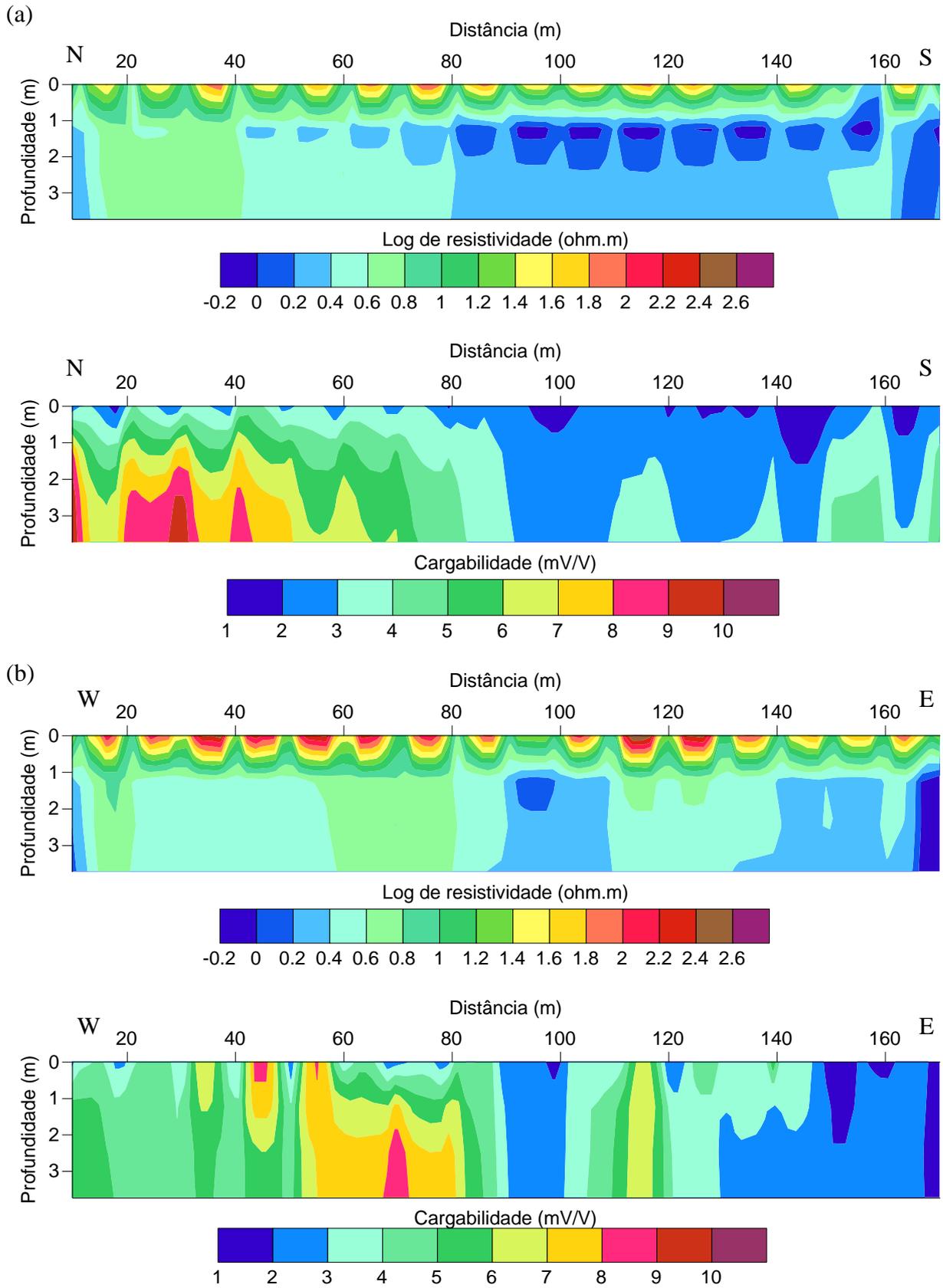


Figura 21 - Seções de resistividade e cargabilidade elétricas invertidas com RES2DINV para os perfis 1 (a) e 2 (b).

Obs.: Valores de resistividade na escala log e carbabilidade linear.

Tabela 30 - Umidade volumétrica de amostras de solo coletadas em diferentes profundidades nos perfis amostrados.

Prof. (cm)	Estações (m)				
	Perfil 1				
	10	40	80	120	160
	..... cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> .....				
0-20	0,471	0,453	0,468	0,432	0,308
20-40	0,463	0,437	0,601	0,516	0,468
40-60	0,536	0,476	0,576	0,528	0,534
60-80	0,503	0,561	0,603	0,534	0,569
	Perfil 2				
	10	30	60	90	130
0-20	0,471	0,310	0,449	0,393	0,387
20-40	0,463	0,401	0,638	0,482	0,587
40-60	0,536	0,408	0,681	0,465	0,590
60-80	0,503	0,346	0,661	0,453	0,540
	Perfil 3				
	10	80	150	220	300
0-20	0,367	0,359	0,227	0,371	0,148
20-40	0,348	0,444	0,555	0,368	0,313
40-60	0,492	0,508	0,545	0,425	0,378
60-80	0,498	0,465	0,531	0,462	0,384
	Perfil 4				
	0	80	150	220	300
0-20	0,319	0,386	0,227	0,513	0,460
20-40	0,403	0,406	0,555	0,486	0,480
40-60	0,411	0,602	0,545	0,446	0,445
60-80	0,380	0,554	0,531	0,409	0,341
	Perfil 5				
	0	40	80	120	160
0-20	0,100	0,126	0,140	0,132	0,077
20-40	0,123	0,171	0,072	0,091	0,098
40-60	0,174	0,237	0,065	0,128	0,131
60-80	0,200	0,198	0,064	0,152	0,217
	Perfil 6				
	0	30	70	110	150
0-20	0,187	0,139	0,091	0,111	0,140
20-40	0,260	0,199	0,122	0,131	0,072
40-60	0,258	0,238	0,175	0,191	0,065
60-80	0,224	0,225	0,221	0,233	0,064

observado em campo, e conseqüente decomposição desse resíduo, liberando íons na solução do solo.

No perfil 2 (Figura 21b) a resistividade variou de 0,67 a 436,52 ohm.m, com valores próximos a superfície mais elevados que os do perfil 1. Registra-se também, abaixo de 80 cm de profundidade, os mais baixos valores de resistividade ( $< 6,31$  ohm.m) com tendência a redução a partir da estação 90 m até 160 m, na direção leste. Valores inferiores a 4 ohm.m são associados a baixos valores de cargabilidade  $< 4$  mV  $V^{-1}$ . Na estação 80m ocorre o cruzamento com o perfil 1 e a partir deste ponto observa-se a mesma tendência de redução dos valores de resistividade, indicando, de acordo com os dados de cargabilidade e resistividade, uma possível elevação da concentração salina do eletrólito na porção sudeste dos lotes amostrados.

A influência dos teores de matéria orgânica na CE do solo foi também registrada por Oliveira e colaboradores (2002b) após aplicação de compostos de lixo orgânico em um Latossolo Amarelo Distrófico promovendo aumento linear, superior a 300% na CE do solo, em relação a testemunha, após 30 dias de aplicação do resíduo.

O modelo da superfície do terreno e a localização das estações de SEVs realizadas nos perfis 3 e 4 estão representados na Figura 22.

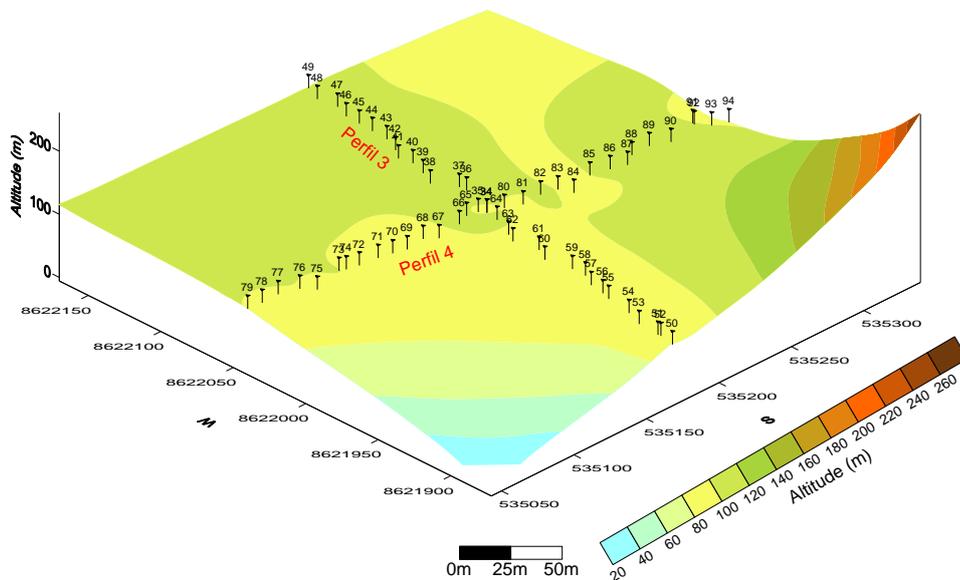


Figura 22 - Centros das SEVs realizadas nos perfis 3 e 4.

Para os perfis 3 e 4 os valores de resistividade se situaram entre 0,26 a 217,77 ohm.m e 0,62 e 428,55 ohm.m, respectivamente (Figuras 23a e 23b). Nestes perfis os valores de

resistividade em sub-superfície foram superiores aos observados nos perfis 1 e 2 o que pode ser atribuído aos menores teores de umidade observados até a profundidade de 80 cm, quando comparado com os perfis 1 e 2 (Tabela 30). Abaixo da profundidade de 100 cm verifica-se uma redução da resistividade para valores inferiores a 2,0 ohm.m, com cargabilidade inferior a  $4,2 \text{ mV V}^{-1}$ , apresentando a mesma tendência observada nos perfis anteriores.

A aplicação da torta de filtro nos perfis 1 e 2 e da vinhaça nos perfis 3 e 4 (Figura 24) pode estar contribuindo para os baixos valores de resistividade e cargabilidade observados em todos os perfis a partir da profundidade média de 80 cm. Os valores observados nesta profundidade estão abaixo de 30 ohm.m, limite proposto por Fachini e colaboradores (2006) para separar áreas contaminadas de não contaminadas, bem como dos obtidos por Cruz e colaboradores (2008) ao utilizarem o método da eletrorresistividade para avaliar a contaminação em solo argiloso pelo uso da vinhaça. Segundo os autores, a influência da vinhaça no solo foi caracterizada por baixos valores de resistividade variando de 10 a 90 ohm.m decorrentes da presença de sais na vinhaça e da retenção de água em solos argilosos intensificada pelas forças matriciais e elevados teores de matéria orgânica presente no contaminante.

A possibilidade de salinização do solo em função da aplicação de resíduos da indústria álcool-açucareira foi ressaltada por Camargo e colaboradores (1984) ao verificarem que embora a condutividade elétrica no extrato (CEs) não tenha atingido valores nocivos para as plantas ( $> 0,4 \text{ S m}^{-1}$ ), a incorporação desses resíduos, em um Latossolo Roxo Distrófico, provocou elevação proporcional dos sais solúveis com as doses aplicadas, indicando que, dependendo das condições, há perigo de salinização do solo. Da mesma forma, Silva e colaboradores (2006) também observaram acréscimos significativos nos valores de CEs, passando de 0,20 para 0,42  $\text{dS m}^{-1}$  e de 0,16 para 0,24  $\text{dS m}^{-1}$  nas camadas de 0 a 20 e 20 a 40 cm, em Argissolo Amarelo coeso latossólico textura média/argilosa, em condição de mata e irrigados com vinhaça, respectivamente.

As sondagens elétricas verticais dos perfis 5 e 6 foram realizadas em um Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PA<sub>dx</sub>), sob cultivo contínuo de cana-de-açúcar e adubados com torta de filtro. A Figura 25 representa a superfície do terreno sobre a qual foram realizadas as leituras de resistividade e cargabilidade aparentes.

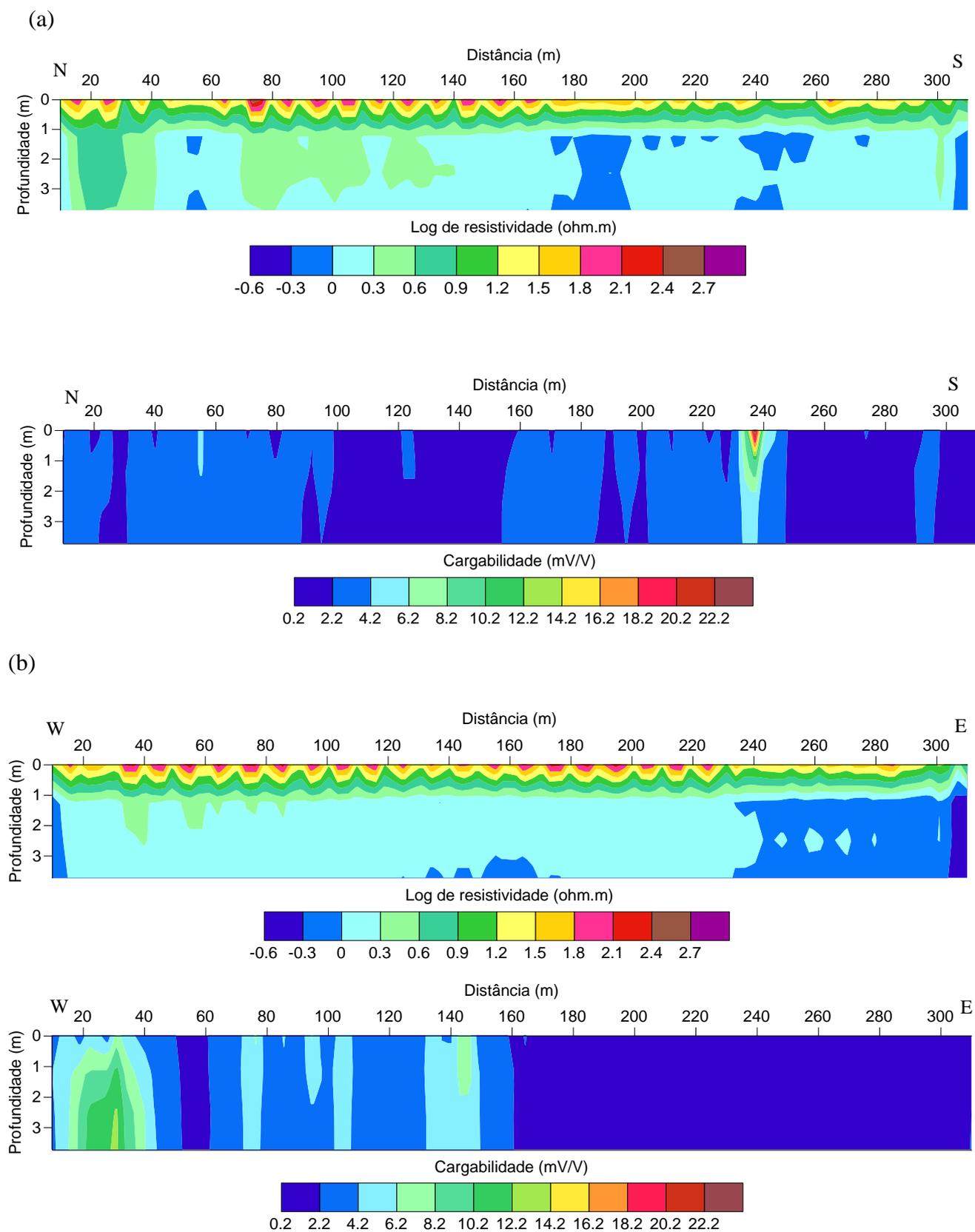


Figura 23 - Seções de resistividade e cargabilidade elétricas invertidas com RES2DINV para os perfis 3 (a) e 4 (b).

Obs.: Valores de resistividade na escala log e carbabilidade linear.



Figura 24 - Irrigação com vinhaça em lotes cultivados com cana-de-açúcar, Fazenda Jacuípe.

Os valores de resistividade obtidos no perfil 5 (Figura 26a) variaram de 38,90 a 3.006,07 ohm.m, sendo os maiores valores observados nas camadas superficiais. Eles reduzem significativamente a partir da profundidade de 100 cm apresentando valores inferiores a 200 ohm.m. Os valores elevados de resistividade observados nesse perfil quando comparado com os obtidos no VCo devem-se aos baixos teores de argila ( $< 150 \text{ g kg}^{-1}$ ) e de umidade observados nos horizontes superficiais deste solo (Tabela 30). A partir da profundidade de 70 cm observa-se incrementos nos teores de argila, acompanhados de significativos decréscimos de resistividade. O aumento nos teores de argila nesta profundidade evidencia a presença do horizonte B textural, característico desta classe de solo. Esse acúmulo ou concentração de argila decorre de processos de iluviação e/ou formação "in situ" e/ou herdado do material de origem (EMBRAPA, 1999).

Os valores de cargabilidade aumentam com a profundidade em função da elevação de umidade e presença de argila. Entretanto, observa-se entre a estação 60 e 120m valores mais elevados de cargabilidade associados a baixos valores de resistividade. Um possível aumento na concentração salina induziria a valores mais baixos de cargabilidade, o que não foi observado. Na caracterização química desse perfil, verificou-se acúmulo de carbono orgânico ( $48,46 \text{ g kg}^{-1}$ ) no horizonte Bthx<sub>2</sub>, na profundidade de 68 a 80 cm. A matéria orgânica favorece a formação e estabilidade dos agregados, reduzindo a densidade do solo, com consequente aumento da porosidade.

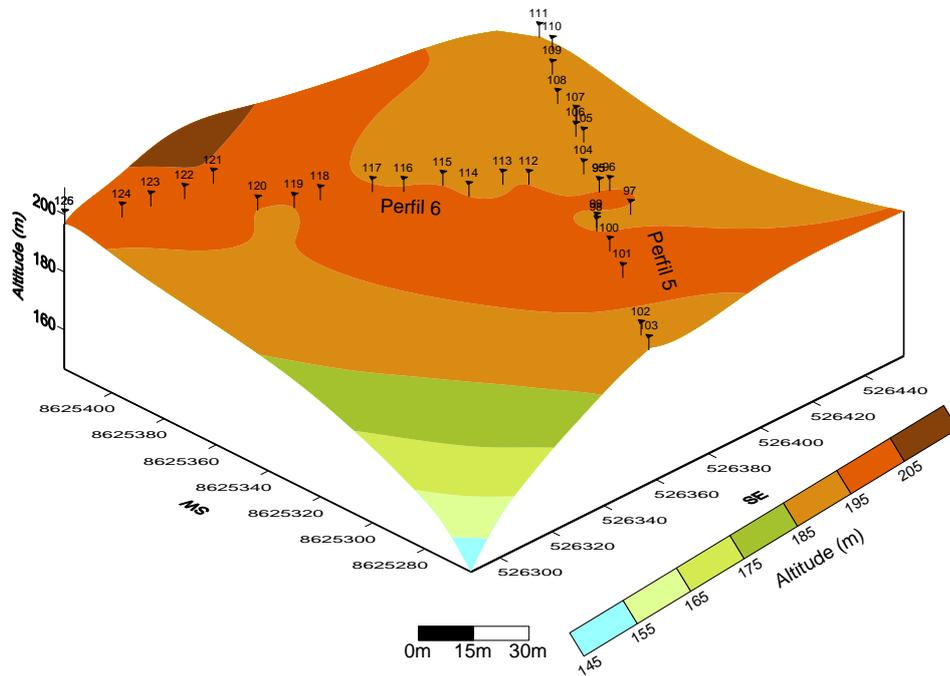


Figura 25 - Centros das SEVs realizadas nos perfis 5 e 6.

Neste perfil, a elevação dos teores de matéria orgânica deve-se possivelmente a decomposição da torta de filtro frequentemente utilizada neste canal. Nestas condições, parece provável que a anomalia observada nos dados de cargabilidade seja decorrente da acumulação desse material, de elevada superfície específica. De acordo com a Copersucar (1988) a matéria orgânica representa em média 85,1% da composição total da torta de filtro.

A Figura 26b representa a seção geolétrica invertida para os ensaios executados no perfil 6, nas entrelinhas do canal. Os valores de resistividade foram mais elevados que os observados no perfil 5, variando entre 44,56 e 14.893,61 ohm.m. Observa-se também, neste perfil, redução significativa da resistividade a partir de 100 até 200 cm de profundidade. Nesta camada os teores de argila variaram entre 309 e 454 g kg<sup>-1</sup>. Os dados de cargabilidade também apresentaram picos de valores elevados em zonas verticalizadas. Este comportamento reforça a hipótese de acúmulo dos resíduos em montes, como observado em campo, para posterior distribuição nos lotes. Ressalta-se ainda que, mesmo após a distribuição observou-se no momento de coleta das amostras de terra, depressões no terreno com acúmulo desse material, evidenciando que o processo de incorporação não foi eficiente (Figura 27).

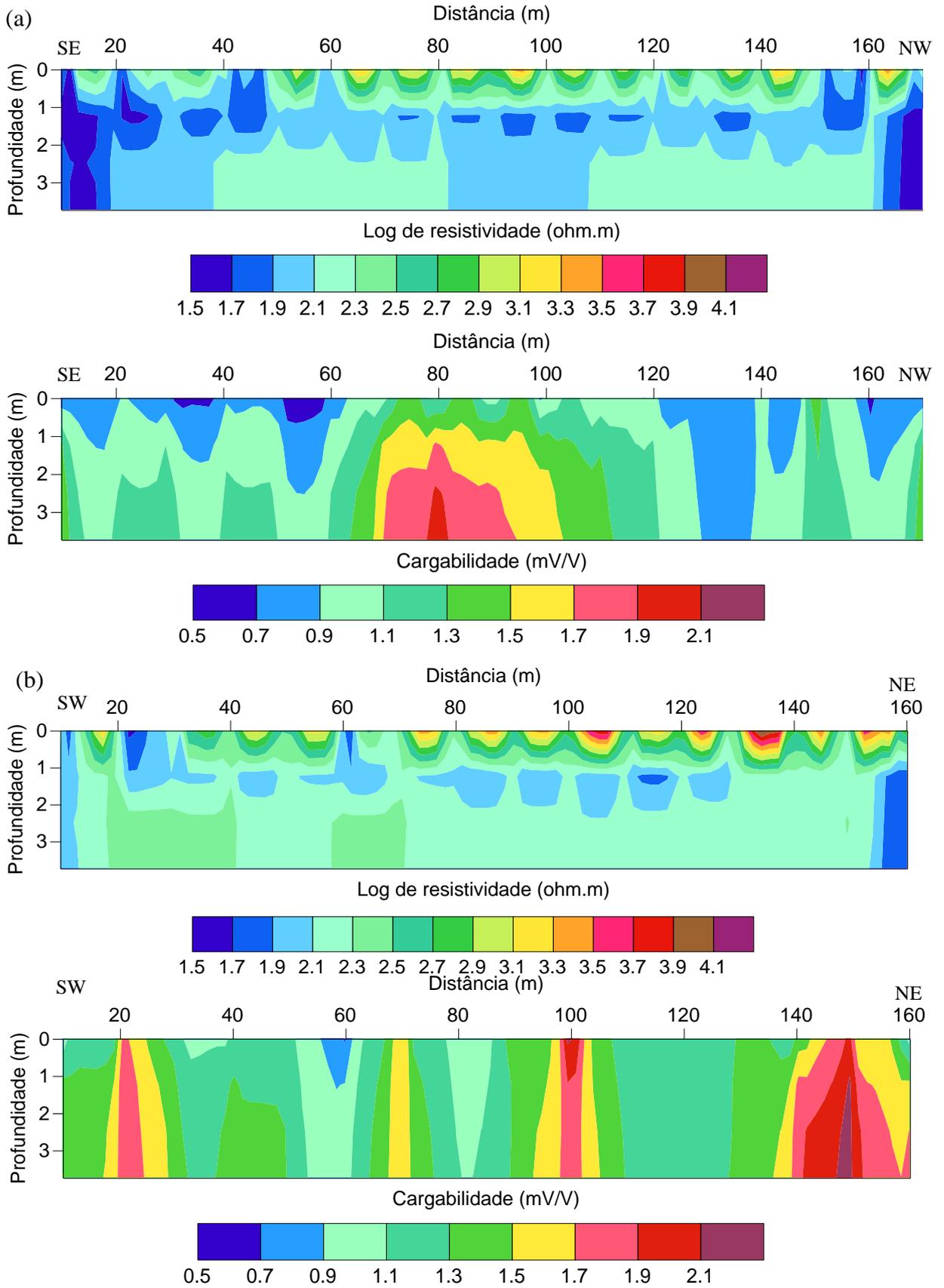


Figura 26 - Seções de resistividade e cargabilidade elétricas invertidas com RES2DINV para os perfis 5 (a) e 6 (b).  
 Obs.: Valores de resistividade na escala log e carbabilidade linear.

Aliado aos efeitos da elevação da condutividade elétrica da solução do solo, a aplicação desses resíduos, por apresentar em sua composição quantidades apreciáveis de metais potencialmente tóxicos, tem despertado preocupações quanto a sua utilização em áreas agrícolas. Acréscimo significativo nos teores de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , na camada de 0 a 20 cm e de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  na camada de 20 a 40 cm, foi observado por Canellas e colaboradores (2003) em um Cambissolo Háptico Ta Eutrófico vértico sob cultivo contínuo com cana e irrigado com vinhaça.



Figura 27 - Acúmulo de torta de filtro em lotes cultivados com cana-de-açúcar, Fazenda Pinguela.

No Vertissolo os teores pseudo-totais de Cr, Cu e Ni estiveram acima do valor de prevenção proposto pela Cetesb (2005), correspondendo a 75,0; 60,0 e 30,0  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. E, os teores de Cd e Mn atingiram concentrações elevadas com riscos de toxidez. Os teores de Cd e Ni no Argissolo e Pb nos Vertissolos foram superiores aos valores de referência de qualidade.

#### 4.6.1 Condutividade elétrica e atributos físicos e químicos dos solos

Os resultados da estatística descritiva aplicada aos atributos físicos, condutividade elétrica (CE) e cargabilidade ( $m$ ) observados no perfil do Vertissolo (VCo) e Argissolo (PAdx) estão apresentados nas Tabelas 31 e 32 respectivamente.

Tabela 31 - Estatística descritiva dos atributos físicos, incluindo condutividade elétrica e cargabilidade em diferentes horizontes no perfil do Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo).

Variáveis	AG	AF	SILTE	ARG	ADA	GF	Dp	Ds	VPT	CE	$m$
Média	17,75	31,44	189,22	761,58	541,65	28,58	2,71	1,48	45,28	368,24	2,56
Desvio-padrão	17,92	18,34	111,95	147,53	93,82	2,86	0,06	0,10	4,86	347,03	0,33
C.V (%)	100,97	58,33	59,16	19,37	17,32	10,00	2,23	6,93	10,73	94,24	12,77
Mínimo	4,67	11,29	101,34	557,72	396,49	31,53	2,62	1,40	36,98	17,67	2,93
Máximo	44,31	55,90	342,07	882,70	626,14	23,10	2,76	1,67	49,09	729,60	2,15
Assimetria	0,56	0,32	0,53	-0,52	-0,56	-0,98	-0,57	0,86	-0,69	0,00	-0,09
Prob. Ass. = 0	0,33	0,40	0,34	0,34	0,33	0,22	0,32	0,23	0,29	0,50	0,47
Curtose	1,14	1,08	1,06	1,07	1,25	2,45	1,19	2,02	1,59	0,75	0,97
Prob. Curt. = 3	0,012	0,010	0,009	0,010	0,014	0,191	0,013	0,074	0,029	0,005	0,008
Teste Lilliefors (d)	0,353**	0,224*	0,377 <sup>ms</sup>	0,215*	0,184*	0,212*	0,212*	0,226*	0,216*	0,260*	0,170*
Distribuição de Frequência	N	N	LN	N	N	N	N	N	N	N	N

AG = areia grossa ( $\text{g kg}^{-1}$ ), AF = areia fina ( $\text{g kg}^{-1}$ ), ARG = argila ( $\text{g kg}^{-1}$ ), ADA = argila dispersa em água, GF = grau de floculação (%), Dp = densidade da partícula ( $\text{g cm}^{-3}$ ), Ds = densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$ ), VPT = volume de poros totais ( $\text{cm}^3 100 \text{ cm}^3$ ), CE = condutividade elétrica ( $\text{mS m}^{-1}$ ) e  $m$  = cargabilidade ( $\text{mV V}^{-1}$ ).

Os valores de assimetria e curtose permitem comparar o padrão de distribuição dos dados com a distribuição normal, devendo ser interpretados a partir da análise das probabilidades associadas. Sendo esses valores maiores que 0,05 ou 0,01, a medida de assimetria é significativamente igual a zero e a medida de curtose significativamente igual a três, considerando o nível de significância de 5% ou de 1%, respectivamente. Desta forma, todas as variáveis constantes na Tabela 31 apresentaram assimetria igual a zero ( $P > 0,01$ ). Entretanto, os valores de curtose foram significativamente igual a 3, apenas para as variáveis GF, Ds e VPT indicando uma tendência à distribuição normal. Aplicando o teste de Lilliefors apenas a variável silte não apresentou ajuste à distribuição normal, a qual foi aplicada transformação logarítmica.

No perfil do Argissolo todas as variáveis apresentaram valores de assimetria significativamente ( $P > 0,01$ ) iguais a zero (Tabela 32). Para as variáveis silte, argila, GF, Dp, Ds, VPT, CE e  $m$  os valores de curtose foram significativamente iguais a 3 ( $P > 0,01$ ). Pelo teste de Lilliefors apenas as variáveis CE e  $m$  não apresentaram padrão de distribuição normal, sendo então transformados para logaritmos. Os valores de  $m$  após transformação ainda não apresentavam ajuste à distribuição normal, aos quais foram aplicados a transformação de Johnson, atendo aos padrões de normalidade.

Tabela 32 - Estatística descritiva dos atributos físicos, incluindo condutividade elétrica e cargabilidade em diferentes horizontes no perfil do Argissolo Amarelo Distrocioso arênico fragipânico espódico (PAdx).

Variáveis	AG	AF	SILTE	ARG	ADA	GF	Dp	Ds	VPT	CE	$m$
Média	496,98	199,21	90,94	213,19	135,50	27,30	2,60	1,60	38,51	46,35	1,62
Desvio-padrão	132,08	49,96	28,33	150,94	73,33	17,65	0,08	0,13	4,59	68,49	0,49
C.V (%)	26,58	25,08	31,15	70,80	54,12	64,66	3,16	8,42	11,92	147,77	30,11
Mínimo	319,55	148,06	55,81	68,41	68,41	0,00	2,42	1,40	33,21	1,32	1,29
Máximo	634,41	261,80	140,70	453,91	247,39	45,50	2,65	1,77	46,77	155,23	2,44
Assimetria	-0,18	0,26	0,57	0,40	0,38	-0,40	-1,33	-0,18	0,54	0,76	0,79
Prob. Ass. = 0	0,44	0,42	0,33	0,38	0,39	0,38	0,16	0,45	0,34	0,28	0,28
Curtose	0,97	0,96	1,80	1,26	1,14	1,24	3,18	1,26	1,84	1,44	1,55
Prob. Curt. = 3	0,009	0,009	0,053	0,016	0,013	0,016	0,395	0,016	0,058	0,024	0,030
Teste Lilliefors (d)	0,235*	0,301**	0,268*	0,259*	0,306**	0,151*	0,260*	0,120*	0,189*	0,421 <sup>ns</sup>	0,402 <sup>ns</sup>
Distribuição de Frequência	N	N	N	N	N	N	N	N	N	LN	

AG = areia grossa ( $\text{g kg}^{-1}$ ), AF = areia fina ( $\text{g kg}^{-1}$ ), ARG = argila ( $\text{g kg}^{-1}$ ), ADA = argila dispersa em água, GF = grau de floculação (%), Dp = densidade da partícula ( $\text{g cm}^{-3}$ ), Ds = densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$ ), VPT = volume de poros totais ( $\text{cm}^3 100 \text{ cm}^3$ ), CE = condutividade elétrica ( $\text{mS m}^{-1}$ ) e  $m$  = cargabilidade ( $\text{mV V}$ ).

As variáveis AG, AF e silte no perfil do VCo; argila total, ADA e GF no PAdx e CE em ambos os solos exibiram CV maior que 35%. Esse comportamento indica a forte influência da textura na condutividade elétrica do solo, sendo esta utilizada como ferramenta no monitoramento de várias propriedades do solo.

Os parâmetros da estatística descritiva dos atributos químicos e metais potencialmente tóxicos estão apresentados nas Tabelas 33 e 34. De maneira geral, o PAdx apresentou maior número de variáveis com  $\text{C.V} > 35\%$  quando comparado com o VCo, possivelmente em função deste solo ter apresentado os mais altos C.V para argila e carbono orgânico, variáveis responsáveis pelo complexo de troca catiônica do solo. A presença do gradiente textural,

Tabela 33 - Estatística descritiva dos atributos químicos e metais potencialmente tóxico em mg kg<sup>-1</sup> no perfil do Vertissolo Háplico Órtico gleissólico (VCo).

Variáveis	pH CaCl <sub>2</sub>	H + Al	SB	CTC <sub>E</sub>	CTC <sub>T</sub>	C.O.	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
Média	4,1	19,9	26,4	39,90	46,32	10,53	3,30	28,3	92,8	70,3	716	50,3	20,1	83,3	55.696
Desvio-padrão	0,5	9,4	4,9	7,98	6,42	8,40	0,49	21,3	15,6	14,1	950	28,0	5,2	23,5	6.939
C.V (%)	11,41	47,20	18,76	20,00	13,86	79,75	14,98	75,30	16,79	20,08	132,63	55,69	25,86	28,20	12,46
Mínimo	3,7	8,3	19,2	29,44	38,00	3,86	2,66	9,6	72,5	54,0	62,6	35,3	15,2	61,5	46.391
Máximo	4,8	29,6	31,1	47,49	52,43	24,89	4,08	60,0	107,9	92,0	1.975	107	27,5	118,3	64.895
Assimetria	0,67	-0,25	-0,45	-0,45	-0,46	0,67	0,27	0,38	-0,34	0,37	0,53	1,34	0,49	0,29	-0,06
Prob. Ass. = 0	0,30	0,42	0,36	0,36	0,36	0,30	0,42	0,38	0,39	0,38	0,34	0,15	0,35	0,41	0,48
Curtose	1,47	1,04	1,13	1,05	1,05	1,60	1,54	1,14	1,02	1,34	1,04	2,89	1,12	1,12	1,21
Prob. Curt. = 3	0,022	0,009	0,011	0,009	0,009	0,029	0,026	0,011	0,009	0,017	0,009	0,43	0,011	0,011	0,013
Teste Lilliefors (d)	0,340**	0,214*	0,184*	0,223*	0,226*	0,251*	0,179*	0,281*	0,209*	0,233*	0,379 <sup>ns</sup>	0,457 <sup>ns</sup>	0,329**	0,289*	0,147*
Distribuição de Frequência	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	LN	N	N	N

SB = soma de bases (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), CTC<sub>E</sub> = CTC efetiva (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), CTC<sub>T</sub> = CTC total (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), C.O. = carbono orgânico (g kg<sup>-1</sup>)

Tabela 34 - Estatística descritiva dos atributos químicos e metais potencialmente tóxico em mg kg<sup>-1</sup> no perfil do Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PADx).

Variáveis	pH CaCl <sub>2</sub>	H + Al	SB	CTC <sub>E</sub>	CTC <sub>T</sub>	C.O.	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
Média	4,3	7,6	0,2	0,56	7,79	16,96	0,31	2,36	20,1	7,55	86,6	7,56	10,3	19,5	7.640
Desvio-padrão	0,2	4,3	0,1	0,28	4,35	14,45	0,18	0,76	12,0	3,22	15,7	6,11	2,3	14,2	4.490
C.V (%)	5,88	56,36	56,70	49,51	55,78	85,22	58,99	32,06	59,95	42,67	18,14	80,79	22,07	73,20	58,77
Mínimo	4,0	4,6	0,1	0,17	4,68	7,75	0,10	1,68	6,8	2,93	56,8	1,36	7,19	4,11	3.743
Máximo	4,7	16,9	0,3	0,94	17,23	48,46	0,56	3,34	33,7	12,80	99,9	15,2	14,28	34,82	14.849
Assimetria	0,3	1,34	0,51	0,08	1,34	1,38	0,26	0,29	-0,04	0,16	-0,88	0,14	0,37	-0,04	0,55
Prob. Ass. = 0	0,40	0,16	0,35	0,48	0,16	0,16	0,42	0,41	0,49	0,45	0,26	0,46	0,39	0,49	0,34
Curtose	1,34	3,23	1,32	1,36	3,24	3,29	1,19	0,92	0,92	1,68	2,03	0,90	1,86	0,87	1,34
Prob. Curt. = 3	0,019	0,365	0,019	0,02	0,36	0,33	0,014	0,008	0,008	0,04	0,086	0,007	0,059	0,007	0,019
Teste Lilliefors (d)	0,154*	0,339**	0,273*	0,171*	0,345**	0,316**	0,191*	0,325**	0,230*	0,155*	0,199*	0,241*	0,163*	0,264*	0,297*
Distribuição de Frequência	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

SB = soma de bases (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), CTC<sub>E</sub> = CTC efetiva (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), CTC<sub>T</sub> = CTC total (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), C.O. = carbono orgânico (g kg<sup>-1</sup>)

típico dos Argissolos é responsável por esse comportamento, apesar do grau de intemperismo mais elevado em relação ao Vertissolo. O valor "d" do teste de Lilliefors confirma que todas as variáveis apresentaram distribuição normal com exceção para Mn e Ni no perfil do VCo, aos quais aplicou-se a transformação logarítmica e de Jonhson, respectivamente.

A condutividade elétrica (CE) é uma característica da solução do solo amplamente usada para medir sua salinidade, sendo conhecimento importante para o manejo agrícola do solo. A análise de correlação linear simples entre os valores médios de CE por profundidade, obtidos no VCo e PAdx e os atributos físicos do solo estão apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 - Coeficientes de correlação entre as propriedades físicas dos solos e condutividade elétrica.

Atributos	Vertissolo		Argissolo	
	r	P	r	P
Profundidade (cm)	0,9398	0,01	0,9563	0,001
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> )	-0,8982	0,01	-0,8199	0,05
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> )	-0,7760	0,05	-0,6471	ns
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	-0,8893	0,01	0,3535	ns
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	0,8804	0,05	0,8635	0,01
ADA (g kg <sup>-1</sup> )	0,8504	0,05	0,8830	0,01
GF (%)	0,6542	ns	0,7277	0,05
Dp (g cm <sup>-3</sup> )	0,9139	0,01	0,0044	ns
Ds (g cm <sup>-3</sup> )	-0,7481	0,05	-0,6739	0,05
VPT (cm <sup>3</sup> 100 cm <sup>-3</sup> )	0,8223	0,05	0,7528	0,05
Umidade (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	0,9116	0,05	0,9926	0,01
C.O. (g kg <sup>-1</sup> )	-0,9495	0,01	-0,2424	ns

ns = não significativo; ADA = argila dispersa em água; GF = grau de floculação; Dp = densidade da partícula; Ds = densidade do solo; VPT = volume de poros totais; C.O. = carbono orgânico.

A alta correlação observada entre a CE e profundidade (Tabela 35) evidencia a sensibilidade deste parâmetro às variações das propriedades físicas e químicas entre os horizontes do solo, resultante das diferentes intensidades do processo de intemperismo. Esse comportamento foi também observado para os valores de cargabilidade. Isto ressalta a importância da utilização dessas variáveis na definição de zonas homogêneas de manejo e na avaliação de alguns parâmetros de qualidade do solo, em função das correlações apresentadas na Tabela acima. O modelo de regressão que melhor se ajustou a variação de log CE no perfil VCo foi o quadrático (Figura 28a) evidenciando incremento nos valores dessa variável até a profundidade de 128,62 cm com valor máximo de 2,89618 (log CE), correspondente a 787,37 mS m<sup>-1</sup>. Para o PAdx a função linear foi a que apresentou melhor ajuste indicando um acréscimo de 0,011 em logCE para cada centímetro de profundidade, correspondendo a um incremento de 2,56% (Figura 29a).

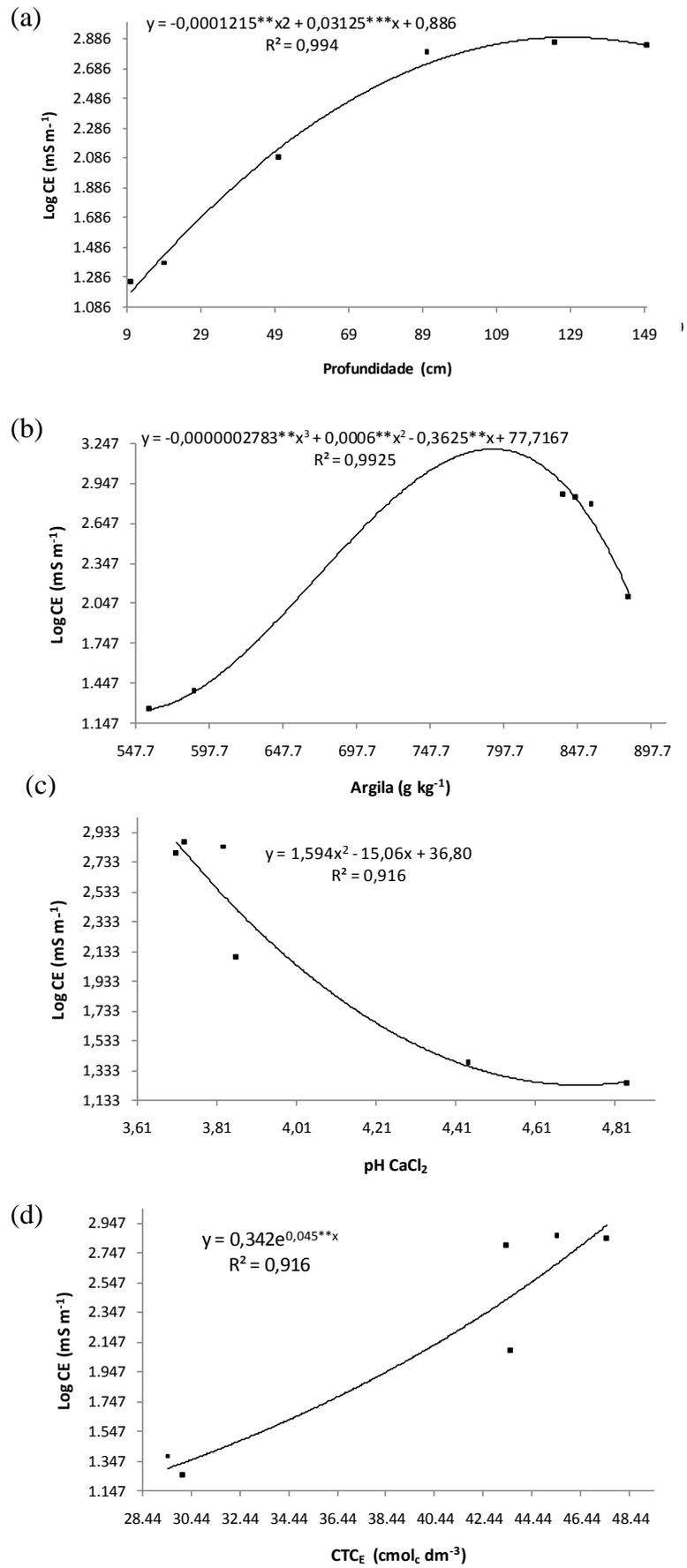


Figura 28 - Condutividade elétrica em função de atributos físicos e químicos do VCo.

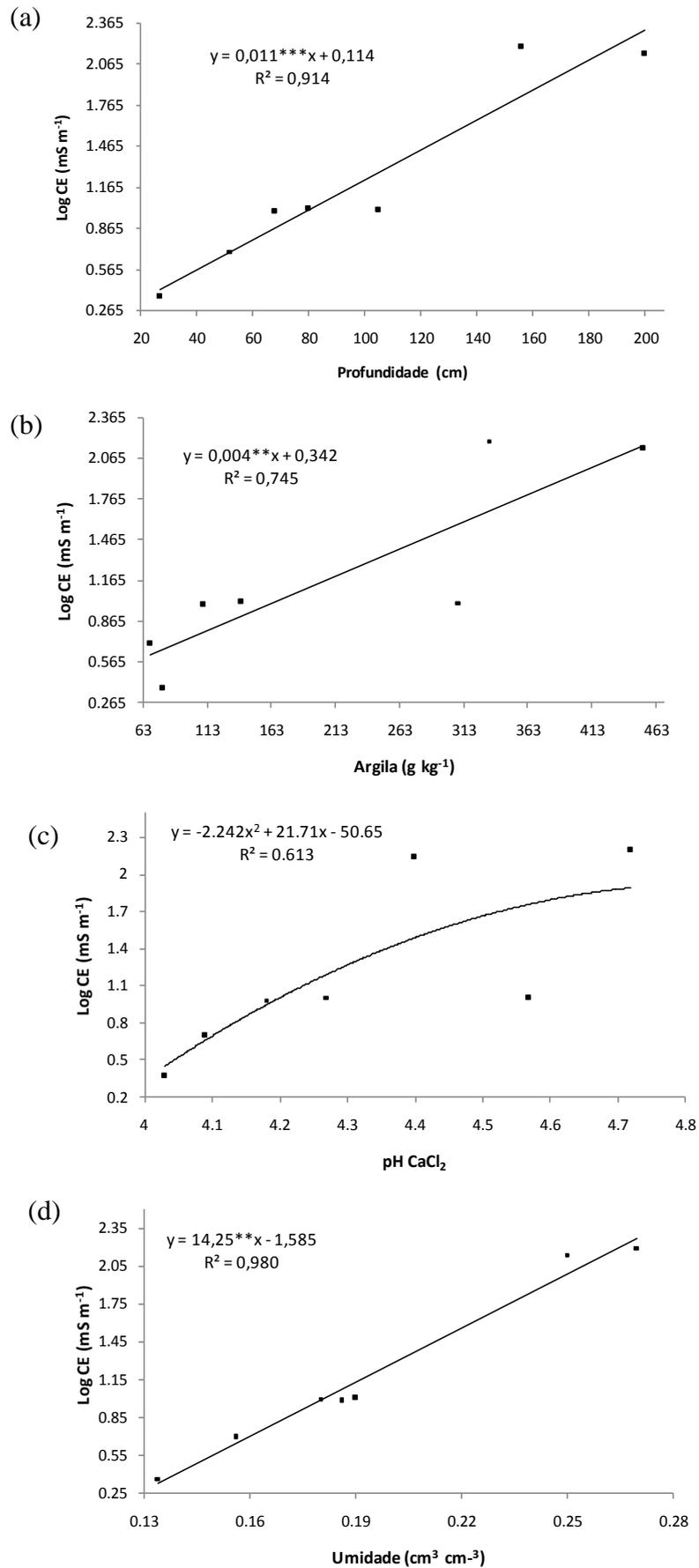


Figura 29 - Condutividade elétrica em função dos atributos físicos e químicos do PADx.

Entretanto, chama atenção a disposição de pontos paralelos ao eixo X, na profundidade de 67 a 107 cm, indicando uma estabilização dos valores de CE neste horizonte, o qual foi classificado como fragipânico durante a descrição morfológica do perfil, por apresentar estrutura maciça e consistência extremamente dura quando seco com elevada resistência a penetração da faca e do martelo pedológico, evidenciando o caráter coeso.

A correlação positiva observada para argila em ambos os solos e negativa para silte, areia fina e areia grossa no VCo e areia grossa no PAdx (Tabela 35), resulta da intensidade das reações físico-químicas que ocorrem nas superfícies destas partículas. Assim, a fração argila, de elevada superfície específica, mantém ao seu redor elevadas concentrações de cátions e ânions, constituindo a dupla camada elétrica. Contrariamente aos íons da camada fixa, que estão fortemente adsorvidos, os íons da camada difusa tem liberdade para se mover quando sujeitos a ação de um campo elétrico externo, contribuindo para elevar a condutividade do meio. Quando as partículas de argila apresentam elevado potencial elétrico, em função de cargas superficiais não compensadas, a presença de íons de elevado raio iônico hidratado, como o  $\text{Na}^+$ , favorece o processo de dispersão coloidal. Isto eleva os teores de argila dispersa em água (ADA) e, conseqüentemente a CE o que explica a correlação observada entre estas variáveis na Tabela 35.

O modelo polinomial cúbico foi o que melhor se ajustou ao comportamento da CE em função dos teores de argila indicando que esta variável explica 99% da variabilidade da CE no perfil do VCo (Figura 28b). Com esta função, aplicando-se a primeira e segunda derivada foi possível estimar as características de mínimo, máximo e ponto de inflexão dos teores de argila correspondendo a 572,56; 783,12 e 678,26  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. O decréscimo da CE observado a partir de 783,12  $\text{g kg}^{-1}$  de argila deve-se possivelmente ao efeito de diluição da concentração salina em função do aumento da umidade do solo. De acordo com Domsch e Giebel (2001) a relação entre a CE e o conteúdo de argila é suplantada pelo teor de água nos horizontes saturados com água. No perfil PAdx, de textura arenosa/média, o comportamento entre estas variáveis é representado pelo modelo linear, evidenciando que 74% das variações de CE são explicadas pelo conteúdo de argila, com acréscimo de 92% para cada 100g de argila (Figura 29b).

O grau de flocculação é um dos parâmetros para avaliação das condições estruturais do solo. Permite identificar a percentagem de argilas flocculadas, condição essencial para a formação de agregados, importante para a microporosidade e manutenção da água intersticial. O PAdx exibiu nos horizonte B textural percentagem de GF (36 a 45%) superiores aos

observados nos horizontes argilosos do VCo (23 a 32%) razão pela qual, a correlação entre esta propriedade e a CE foi significativa apenas no PAdx.

A corrente elétrica no solo é transportada principalmente pelos íons dissolvidos nas águas intersticiais. Por isso, o aumento da porosidade e da facilidade de conexão entre os poros contribuem para elevar a condutividade do solo. Esse comportamento explica a correlação observada entre CE, VPT, Ds e umidade volumétrica (Tabela 35). A porosidade afeta diretamente as variações de densidade do solo, de forma que, com a elevação dos valores de Ds ocorre redução na porosidade total do solo. Isto dificulta a passagem da corrente elétrica, o que explica a correlação negativa entre estas variáveis. A Figura 29d demonstra que 98% das variações de CE no perfil do PAdx são explicadas pela umidade do solo com ajuste da função linear indicando acréscimo de 14,25 em Log de CE para cada  $1 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  de umidade.

A correlação negativa observada para teores de carbono orgânico ( $r = -0,9495$ ) no VCo (Tabela 35) parece ser efeito indireto da profundidade e do conteúdo de argila. Os teores de carbono orgânico decrescem com a elevação destes, enquanto os valores de CE aumentam. Contraditoriamente, Carroll e Oliver (2005) observaram correlação positiva entre carbono orgânico e CE ( $r = 0,71$ ) para as profundidades de 0 a 15 e 30 a 60 cm, atribuindo este comportamento, possivelmente, a capacidade de retenção de água da matéria orgânica, o que estaria contribuindo para elevar a CE. Entretanto, nesse solo os teores médios de argila foram de 182 e 238  $\text{g kg}^{-1}$  com matéria orgânica de 33,8 e 21,4  $\text{g kg}^{-1}$  para as camadas de 0 a 15 e 30 a 60 cm, respectivamente, enquanto nos solos estudados os teores de argila variaram de 557,72 a 882,70  $\text{g kg}^{-1}$  (Tabela 31). Esse comportamento foi confirmado com a aplicação da análise de correlação parcial entre CE e carbono orgânico mantendo-se constante profundidade e argila, apresentando  $r = -0,4067^{\text{ns}}$ . Para o PAdx observou-se ausência de correlação significativa entre profundidade e os teores de carbono orgânico, bem como entre carbono orgânico e argila.

Os coeficientes de correlação linear simples entre valores médios de condutividade elétrica (CE) por profundidade, obtidos no VCo e PAdx e os atributos químicos dos solos estão apresentados na Tabela 36.

A correlação linear negativa observada no VCo entre CE e pH em KCl e  $\text{CaCl}_2$  deve-se ao fato que em solos ácidos, a presença de eletrólitos na solução pode causar o deslocamento de  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  adsorvidos nas cargas negativas do solo para a fase líquida,

diminuindo o pH da solução. Observa-se que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados (Figura 28c).

Tabela 36 - Coeficientes de correlação entre as propriedades químicas dos solos e a condutividade elétrica.

Atributos	Vertissolo		Argissolo	
	r	P	r	P
pH água	0,0066	ns	0,7934	0,05
pH KCl	-0,9197	0,01	0,6920	0,05
pH CaCl <sub>2</sub>	-0,9264	0,01	0,7674	0,05
Soma de base (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	-0,5655	ns	-0,6202	ns
CTC <sub>E</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,9406	0,01	-0,6889	0,05
CTC <sub>T</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,9179	0,01	-0,1609	ns
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	0,6461	ns	0,4271	ns
Co (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,7706	0,05	0,8772	0,01
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	0,8023	0,05	0,7522	0,05
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	0,4428	ns	0,3350	ns
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,8942	0,01	0,3515	ns
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,0741	ns	0,7241	0,05
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,9190	0,01	0,3457	ns
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,2486	ns	0,7962	0,05
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	0,8640	0,05	0,5542	ns

ns = não significativo; CTC<sub>E</sub> = capacidade de troca de cátions efetiva CTC<sub>T</sub> = capacidade de troca de cátions total (pH 7,0);

Comportamento contrário foi observado no PAdx com correlação positiva, obtendo-se um ajuste do modelo exponencial em 62,36% dos dados (Figura 29c). Segundo Wutke (1975) nem sempre os solos se comportam da maneira descrita com relação ao aumento da concentração salina, podendo ocorrer elevação do pH em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em solo com altos teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em outros com gibsitita, Al(OH)<sub>3</sub>.

Correlações também elevadas ( $r > 0,90$ ), significativas ( $P < 0,01$ ) foram observadas no Vertissolo entre CE e CTC efetiva e total, sendo que o modelo exponencial foi o que apresentou melhor ajuste aos dados (Figura 28d). A CTC representa a capacidade do solo em adsorver cátions na superfície da fração coloidal, sendo que a quantidade de cátions adsorvidos está em equilíbrio com a sua concentração na solução do solo. Desta forma, a elevação da CTC indica aumento na concentração de íons e, conseqüentemente na CE. Nestes solos os valores de CTC total variaram de 38 a 52,43 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, superior ao observado no Argissolo (4,7 a 17,2 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>) (Tabelas 33 e 34) para o qual esta correlação foi negativa (-0,69) com CTC efetiva.

Os valores de CE no perfil do VCo apresentaram correlação (-0,7706) com os teores pseudo-totais de Co. Este comportamento deve-se possivelmente ao efeito indireto do pH

CaCl<sub>2</sub> o qual apresentou correlação positiva com Co e negativa com a CE. No Argissolo a correlação entre CE e Co foi positiva (0,8772) seguindo da mesma forma, o comportamento em relação ao pH. A influência do pH nos teores de Co foi também observada por Furlani e colaboradores (1977) em solos do Estado de São Paulo, com coeficiente de correlação positiva ( $r = 0,53^{**}$ ).

Os teores de Cr apresentaram correlação positiva de 0,8023 e 0,7522 significativa ( $P < 0,05$ ) com a CE no VCo e PAdx, respectivamente (Tabela 36), observando-se a mesma tendência de comportamento da argila com a CE (Tabela 35). A influência da textura nos teores de Cr no solo foi relatada por Alcântara e Camargo (2001a) ao observar valores mais elevados de adsorção do Cr em solo de textura argilosa em relação ao de textura média, devido a influência da superfície específica das suas partículas, bem como a presença de elevados teores de óxidos de Fe, Al e Mn.

Assim como os teores de Cr, a distribuição de Ni e Zn no perfil do PAdx e Fe no VCo apresentaram correlação elevada com os teores de argila de 0,922<sup>\*\*</sup>, 0,915<sup>\*\*</sup> e 0,846<sup>\*</sup>, respectivamente, explicando com isto a correlação entre estes elementos e a CE apresentada na Tabela 36. No perfil do VCo a distribuição dos teores de Ni e Zn apresentaram acréscimos significativos no horizonte Cg<sub>3</sub>, registrando valores máximos de 107,29 e 118,31 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, evidenciando a influência do material de origem.

No VCo observou-se alta correlação negativa entre os valores de CE e os teores pseudo-totais de Pb e Mn (Tabela 36). A distribuição dos teores de Pb e Mn no perfil desse solo apresentaram também, elevada correlação positiva com os teores de carbono orgânico e negativa com a profundidade, o que explica as correlações negativas observadas entre CE e carbono orgânico (Tabela 35) e CE com Pb e Mn (Tabela 36).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

A realização desta pesquisa, considerando as condições edafo-climáticas da região de estudo, permitiu identificar nos domínios dos ecossistemas de cana-de-açúcar no Recôncavo Baiano, quatro principais classes de solos: Vertissolo Háptico Órtico gleissólico (VCo), Vertissolo Hidromórfico Sálico solódico (VGz), Luvisolo Crômico Órtico planossólico vértico (TCo) e o Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico (PAdx).

Os Vertissolos e Luvisolo apresentaram elevados teores de cálcio e magnésio, com relações de desequilíbrio entre si e com os demais nutrientes do complexo sortivo, apresentando em alguns casos, elevados teores de alumínio. Estas características, associadas ao elevados teores de argila constituem as principais limitações ao uso agrícola destes solos. As condições de acidez associada com a alta saturação por bases evidenciam a necessidade de pesquisas com o intuito de compreender este fenômeno e propor métodos para neutralização do alumínio nestas condições.

O elevado grau de evolução pedológica dos Argissolos, aliada a pobreza do material de origem respondem pela sua baixa fertilidade. A textura média a arenosa favorecem a prática agrícola, entretanto, a presença de camadas adensadas, representadas pelos horizontes fragipânicos, restringe a infiltração de água e, dependendo da profundidade, o desenvolvimento do sistema radicular. A exposição dessa camada próximo à superfície, em função dos processos erosivos é bastante preocupante, pois reduz a profundidade efetiva do solo. A baixa capacidade de retenção, em função do predomínio de caulinita, favorece a lixiviação de cátions no perfil e concentrações mais elevadas de metais em subsuperfície sinaliza a necessidade de monitoramento da qualidade da água subterrânea.

A avaliação dos teores pseudo-totais de metais potencialmente tóxicos nos solos estudados evidenciou que os teores de Cr, Pb e Zn nos Vertissolos; Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no Luvisolo e Cd e Ni no Argissolo estiveram acima do valor de referência de qualidade. Concentrações mais elevadas, superiores aos valores de prevenção foram observadas para Cr, Cu e Ni nos Vertissolos, Cd e Ni no Luvisolo, chamando atenção para os teores de Cd e Co que ultrapassaram os valores de intervenção proposto pela Cetesb (2005). Apesar de não constar nas normas valores orientadores para Mn no solo, os teores de 1 906 e 1 975 mg kg<sup>-1</sup> observados nos horizontes superficiais do VCo estiveram na faixa considerada excessiva do ponto de vista de fitotoxidez, segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001).

Atenção especial deve ser direcionada para os teores disponíveis por representarem quantidades de metais que, potencialmente, podem ser absorvidos pelas plantas, com possibilidade de acúmulo na cadeia trófica. Os estudos indicaram alta disponibilidade dos metais Cu, Co, Fe, Mn, Ni e Zn nos Vertissolos e Luvisolo. É importante ressaltar que os lotes adubados com vinhaça registraram teores médios mais elevados de Fe, Pb e Zn em comparação com os que receberam torta de filtro. E que os lotes adubados com torta de filtro + nitrogênio + fósforo exibiram teores médios mais elevados de Cd, Cu e Pb em relação ao que foram adubados apenas com torta de filtro + nitrogênio, evidenciando a influência da adição de insumos agrícolas no acúmulo de metais no solo. No Argissolo a disponibilidade desses metais situou-se entre as classes baixa a média, com exceção do Fe que apresentou teores altos.

Nas equações para predição dos teores disponíveis de Ni nos Vertissolos, Cd e Fe nos Vertissolos e Luvisolo, o carbono orgânico foi a variável que mais contribuiu na definição dos modelos. A argila apresentou maior efeito na disponibilidade de Co, Cu, Pb e Zn nos Vertissolos e Argissolo. Os teores de Mn e Fe nos Vertissolos e Argissolo foram mais influenciados pelos valores de pH.

A capacidade de absorção desses metais varia em função das características fisiológicas das plantas e, neste estudo os teores de Cu ( $47,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) acumulados nas folhas de cana-de-açúcar, em plantas cultivadas no VCo, adubado com torta de filtro + nitrogênio, estiveram acima da faixa considerada normal. Da mesma forma, os teores foliares de Mn ( $526$  a  $3\,245 \text{ mg kg}^{-1}$ ) superaram a faixa de normalidade, exceção observada para plantas cultivadas no PAdx. Estas observações são importantes pois, a elevação da concentração desses metais no tecido foliar pode inibir o crescimento com conseqüente redução da produtividade. Para os demais elementos Co, Fe, Ni e Zn, apesar dos altos teores disponíveis, o acúmulo destes no tecido foliar não atingiram concentrações acima das consideradas normais.

No caldo de cana os teores de Cu, Mn e Zn registraram valores mais elevados quando comparado com a média nacional, nas diversas regiões do Brasil. Convém ainda ressaltar que, a concentração de Mn ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) no caldo em plantas cultivadas nos Vertissolos encontra-se muito próxima da dose máxima ( $11 \text{ mg/dia}$ ) recomendada pela Organização Mundial de Saúde para ingestão diária.

Os resultados acima apresentados indicam a necessidade de se disciplinar a introdução de insumos agrícolas (adubos químicos e resíduos agroindustriais), contendo Cu,

Mn e Zn além de outros metais que apresentaram alta disponibilidade, bem como proceder ao monitoramento dos impactos decorrentes.

Na avaliação da fitodisponibilidade a escolha de um extrator que melhor simule as reações que ocorrem na rizosfera é essencial para a correta avaliação da disponibilidade desses elementos às plantas. Nas condições dos solos estudados, os resultados obtidos indicaram eficiência do DTPA na predição dos teores disponíveis de Cd e Mn; Mehlich-3 para Cu, Mn e Zn e ácidos orgânicos para Cd, Mn e Zn. A extração com HCl apresentou coeficiente de correlação significativa apenas com os teores foliares de Zn. Para os metais Fe e Co nenhum dos métodos testados apresentaram resultados satisfatórios na predição dos teores disponíveis para a cultura da cana-de-açúcar. Convém ainda ressaltar que, entre os métodos utilizados, os teores de metais extraídos pela solução DTPA foram os que mais diferiram significativamente com a profundidade.

A capacidade dos métodos empregados na extração dos metais atendeu a seguinte ordem, para Cu, Fe e Mn: ácidos orgânicos > Mehlich-3 > DTPA > HCl; para Cd e Co: ácidos orgânicos > HCl > DTPA > Mehlich-3; para Zn: ácidos orgânicos > Mehlich-3 = HCl > DTPA; para Ni: HCl > Mehlich-3 > ácidos orgânicos > DTPA e para Pb: Mehlich-3 > ácidos orgânicos > HCl > DTPA.

Entre os atributos do solo avaliados, a argila apresentou maior contribuição nos modelos de predição dos teores foliares de Cd, Co, Pb e Zn. Os teores foliares de Mn foram mais influenciados pelas variações de pH. Na predição dos teores foliares de Cu o carbono orgânico foi a variável que mais contribuiu.

A aplicação do método geofísico, através das medidas de cargabilidade, resistividade e condutividade elétrica, apresentou resultados satisfatórios demonstrando sensibilidade às variações das propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos. As anomalias observadas nos perfis dos Vertissolos, evidenciadas pelos baixos valores de resistividade associadas a baixos valores de cargabilidade, são indícios de elevação da concentração de eletrólitos na solução de solo. Essa tendência foi confirmada nas análises químicas dos teores pseudo-totais e fitodisponíveis dos metais. Os resultados obtidos neste trabalho contribuem para evidenciar a importância desta metodologia nos estudos de caracterização da qualidade do solo, em áreas de plantio de cana-de-açúcar, permitindo de maneira rápida e com baixo custo identificar áreas suspeitas de contaminação. A sensibilidade apresentada às variações das propriedades do solo permitem também a sua aplicação na definição de zonas

homogêneas de manejo, contribuindo para redução da variabilidade espacial observada na definição das unidades de amostragens.

Durante as etapas de execução deste trabalho algumas questões foram suscitadas e por não atenderem aos objetivos inicialmente propostos serão apresentadas a seguir como recomendações para novas pesquisas.

A presença da linha de ferro observada entre os horizontes Btx<sub>3</sub> e Bt<sub>4</sub> e teores mais elevados de carbono orgânico no horizonte Bthx<sub>2</sub> do Argissolo, de consistência maciça e extremamente dura, classificado como fragipânico, carece de estudos mais detalhados. Torna-se importante especificar a origem do material orgânico, se é proveniente ou não das aplicações de torta de filtro, realizar análises de fracionamento, bem como identificar os processos pedogenéticos atuantes, responsáveis pela migração de ferro no perfil.

Os desequilíbrios entre as concentrações dos cátions Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> observados nos Vertissolos e Luvisolo podem desencadear reações de antagonismos e sinergismos, interferindo no processo de absorção de nutrientes e, conseqüentemente na produtividade. O estudo destas relações, através de experimento de campo, visando definir relações mais adequadas para a produtividade da cana-de-açúcar, nas condições locais é outro aspecto que deve ser contemplado por pesquisas futuras.

## REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, I. O.; MARCONI, A. **Princípios de mineralogia**. Piracicaba: Centro Acadêmico “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1989.
- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; ANDRADE, J. C. de. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ et al. (eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001a. p. 240-250.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 2, p. 645-692, 2002.
- ABREU, C. A. de. et al. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, 463-468, 1995.
- ABREU, C. A. et al. Influência da reação do solo na extração de manganês por diferentes extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, Campinas, v. 18, n. 1, p. 91-99, jan./abr. 1994.
- ABREU, C. A. et al. Avaliação da disponibilidade de manganês e ferro em solos pelo uso do método modificado da resina de troca iônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 579-584, 2004.
- ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. Q. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. **Tópicos em ciência do solo**. v. 1, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533p.
- ALCÂNTARA, M. A. K. de; CAMARGO, O. A. de. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 3, p. 567-572, jul./set. 2001a.
- ALCÂNTARA, M. A. K. de; CAMARGO, O. A. de. Transporte de crômio trivalente influenciado pelo pH, horizonte do solo e fontes do crômio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**; v. 5, n.3, p. 497-501, 2001b.
- ALI, I.A. et al. Growth, transpiration, root-born cytokinins and gibberelins, and nutrient compositional changes in sesame exposed to low root zone temperature under different ratios of nitrate: ammonium supply. **Journal of Plant Nutrition**, 23:123-140, 2000.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: Wiley, 1990. 339 p.
- ALVAREZ, V. et al. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. Viçosa, 1999.

AMACHER, M. C. Nickel, cadmium and lead. In: BIGHAM, J. M. (Ed.). **Methods of soil analysis**, Part 3. Madison: SSSA, 1996. p. 739-768.

AMORIM JUNIOR, V.; LIMA, O. L. L. Avaliação hidrogeológica do aquífero urucuia na bacia do Rio das Fêmeas-BA usando resistividade e polarização elétrica induzida. **Revista Brasileira de Geofísica**. v. 25, n. 2, p. 117-129, 2007.

ANDRÉ, E.M. et al. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* spp. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.3, 2003.

ANDERSSON, A. The distribution of heavy metals in soils and soil material as influenced by the ionic radius. **Swedish Journal of Agricultural Research**, v.7, p.79-83, 1977.

ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Scientia Agrícola**, v. 58, n.2, p. 337-344, abr./jun. 2001.

ANJOS, A. R. M. Lixiviação de espécies químicas em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho. 1999. 191 f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Scientia Agrícola**, v. 58, n.2, p. 337-344. 2001.

AQUINO, V. F. **Métodos geofísicos eletromagnéticos aplicados ao diagnóstico do solo e das águas subterrâneas em área de infiltração de resíduos industriais**. 2000. 121 f. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

AQUINO NETO, V. de. **Avaliação do aproveitamento agrícola de lodos de curtume**. 1998. 111 f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba, 1998.

ARAÚJO, W. S. et al. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 17-27, 2002.

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

ARIAS, M. et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. **Colloid and Interface Science**, v. 288, n.1, p. 21-29, 2005.

ATANASSOVA, I; AKAZAKI, M. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. **Water Air Soil Pollut**, v. 98, p. 213-228, 1997.

ATSDR. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: U. S. Department of health and human services, Public Health Service, 1999. 587 p.

- BANTON, O.; SEGUIN, M. K.; CIMON, M. A. Mapping field-scale physical properties of soil with electrical resistivity. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 61, p. 1010-1017, 1997.
- BARTLETT, R. J.; JAMES, B. R. Mobility and bioavailability of chromium in soils. In: Nriagu, J. A.; Nieboer, F. (ed.). **Chromium in the natural and human environments**. New York: John Wiley and Sons, 1988. p. 267-304.
- BATAGLIA, O. C. Ferro. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da (Eds.) **Micronutrientes na agricultura**. Potafos/CNPq, p. 159-172, 1991.
- BECEGATO, V. A.; FERREIRA, F. J. F. Gamaespectrometria, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética de solos agrícolas no noroeste do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 23, n. 4, p. 371-405, 2005.
- BERROW, M. L.; MITCHELL, R. L. Location of trace elements in soil profiles: total and extractable content of individual horizons. **Transactions Royal Society Edinburger**, 71:103-121, 1980.
- BERTON, R. S. Fertilizantes e poluição. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., 1992, Piracicaba. **Anais**. Campinas: Fundação Cargill, 1992. 425 p.
- BOLSANELLO, J. E VIEIRA, J. R. Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça da região de Campos-RJ. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v. 96, p. 45-59, 1980.
- BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 28, p. 557-568, 2004.
- BORGES, Michelle. **Extrabilidade do cádmio**: influência de atributos de solos muito intemperizados em extratores convencionais e potencialidade de ácidos orgânicos de baixo peso molecular. 2002. 76 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- BORKERT, C. M. Manganês. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da (ed.). **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. p. 173-190.
- BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Disponibilidade de cobre e zinco em solos do Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 647-658, 2009.
- BOWEN, H.J.M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press, 1979.
- BOYER, J. L. **Dinâmica dos elementos químicos e fertilidade dos solos**. Salvador: Instituto de Geociências da UFBA, 1985. 328p.

BRANDÃO, J. S. **Caracterização e avaliação da fertilidade de alguns solos da bacia sedimentar do Recôncavo Baiano**. 1980. 162 f. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências - UFBA, Salvador, 1980.

BRASIL. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br>. Acesso em 10 jan. 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº. 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: “Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos” e seu anexo: “ Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br>. Acesso em 10 jan. 2010.

CAMARGO, O. A. et al. Características físicas de solo que recebeu vinhaça. **Boletim Científico do Instituto Agrônomo**, Campinas, v. 14, n.1, 12p. 1988.

CAMARGO, O. A. de. et al. Alterações de características químicas de um Latossolo Roxo Distrófico incubado com resíduos da indústria álcool-açucareira. **Bragantia**, Campinas, v. 43, n. 1, p. 125-139, 1984.

CAMARGO, O. A. de. Micronutrientes no solo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 17., 1988, Londrina. **Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira**. Londrina: EMBRAPA/IAPAR/SBCS, 1988. 103-120.

CAMARGO, O. A. de; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. et al (eds). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. CNPq, FAPESP, POTAFOS, 2001.

CAMILOTTI, F. et al. Acúmulo de metal pesado em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 1, p. 284-293, jan./abr. 2007.

CARIDAD C. R. **Contenido de macro-micronutrientes, metales pesados y otros elementos em suelos naturales de São Paulo (Brasil) y Galicia (Espanha)**. 2002. 573 f. Tesis (Doctorado) – Universidad de A Coruña, A Coruña, España.

CANELLAS, L. P. et al. Propriedades químicas de um Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 27, p. 935-944, 2003.

CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. Situação da análise de solo e planta no Brasil. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DE SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 21., 1994, Petrolina. **Anais....** Petrolina: Embrapa-SBCS, 1995. p. 9-33.

CARROL, Z. L.; OLIVER, M. A. Exploring the spatial relations between soil physical properties and apparent electrical conductivity. **Geoderma**, v. 128, p. 354-374, 2005.

- CARVALHO, Sérgio Roberto Lemos. **Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de metais pesados em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras**. 2009. 203 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.
- CASTRO, O. M. de et al. Teores de zinco, cobre, manganês e ferro em dois Latossolos sob plantios direto e convencional. **Bragantia**, v. 51, n. 1, p. 77-84, 1992.
- CERRI, C. C. et al. Resíduos orgânicos da agroindústria canaveira: 1. Características físicas e químicas. **STAB, Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 6, n. 3, p. 34-37, 1988.
- CHANEY, R. L. Health risk associated with toxic metals in municipal sludge. In: BITTON, G.; DAMRO, D. L.; DAVIDSON, G. T.; DAVIDSON, J. M. (ed.). **Sludge: health risks of land application**. Minnessota: Ann Arbor Science, 1980.
- CHANG, A. C. et al. Effects of long term sludge application on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A. L.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. (ed.) **Land application of sludge: food chain implications**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. cap. 4, p. 53-66.
- CHEN, Y. et al. Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. **Chemosphere**, v. 57, p.187-196, 2004
- CHIBA, Marcio Koiti. **Uso de lodo de esgoto na cana-de-açúcar como fonte de nitrogênio e fósforo: parâmetros de fertilidade do solo, nutrição da planta e rendimentos da cultura**. 2005. 142 f. Tese (Doutor em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- CLARK, R. B.; PIER, P. A.; KNUDSEN, D.; MARANVILLE, I. W. Effect of trace element deficiencies and excesses on mineral nutrient in sorghum. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 3, p. 357-374, 1981.
- CLEMENTS. H. F. **Sugarcane crop logging and crop control: principles and practices**. Hawaii, University Press of Hawaii, 1980. 520p.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA – CFRS/SC. **Recomendações de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 2. ed. Passo Fundo: Núcleo Regional Sul, 1994. 224p.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – CFSEMG. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5ª aproximação. Viçosa, MG, 1999. 359 p.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar**, terceiro levantamento. Brasília: Conab, dez. 2009.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão de Diretoria n. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição

aos valores orientadores de 2001, e das outras providências. **Diário Oficial do Estado**, Poder Executivo, São Paulo, 23 de novembro de 2005.

COOPERATIVA DE PRODUTORES DE CANA, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Recomendação de adubação para a cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar, 1988. 7 p.

CORRÊA, M. M. et al. Atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos da região das Várzeas de Sousa, PB. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27 p. 311-324, 2003.

CORRÊA, M. M. et al. Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica de horizontes coesos e fragipãs de solos vermelhos e amarelos do ambiente Tabuleiros Costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 297-313, 2008.

COSTA, A. C. S. da; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. (eds.). **Química e mineralogia do solo**. Parte I Conceitos básicos. Viçosa, SBCS, 2009. p. 505- 572.

COSTA, J. B. da. **Caracterização e constituição do solo**. 7. Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 527 p.

CRUZ, J. I. et al. Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 26, n. 4, p. 481-492, 2008.

CUNHA, R. C. de A.; CAMARGO, O. A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e utissolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 18, p. 15-20, 1994.

DANTAS, H. S. Manganês e cátions permutáveis na unidade Utinga. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 6, p. 27-30, 1971.

DECHEN, A. R.; HAAG, H. P.; CARMELLO, Q. A. C. Mecanismos de absorção e de translocação de micronutrientes. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA ABRICULTURA, 1., Jaboticabal, 1988. **Anais....** Piracicaba, POTAFOS/CNPq, 1991. p. 79-97.

DEMATTE, J. L.I. O uso agrônomo de resíduos x fertilizantes na cultura da cana-de-açúcar. In.: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. p. 213 – 251.

DIAS, A. C. C. P.; SILVA, L. D. da. **Solos da bacia sedimentar do Recôncavo Baiano**. Centro de Pesquisa do Cacau, Itabuna, 1972. 27 p. (Boletim técnico, 16).

DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

DOMSCH, H.; GIEBEL, A. Electrical conductivity of soils typical for the state of Brandenburg in Germany (compact disc). In: EUROPEAN CONFERENCE ON PRECISION

AGRICULTURE, 3., Montpellier, 2001. **Proceedings**. Montpellier: Ecole Nationale Supérieure Agronomique, 2001.

DONG, D. et al. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. **Water Research**, Oxford, v. 34, p. 427-436, 2000.

EGREJA FILHO, F.B.; PEREIRA NETO, J.T. Metais pesados na compostagem: uma contribuição ao estado da arte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 18., 1995, Salvador. **Anais...** Salvador, 1995.

ELIS, V. R. **A geofísica como ferramenta para detectar e mapear contaminação:** principais métodos geofísicos e aplicações. São Paulo: USP – Departamento de Geofísica – IAG, 2008. 35 p. Disponível em : <http://www.iag.usp.br> Acesso em: fevereiro 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa. **Levantamento exploratório – Reconhecimento de solos da margem direita do Rio São Francisco, Estado da Bahia**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/SNLCS, 1977. v 1. (Boletim técnico n. 52).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa . **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: CNPS, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa . **Análises químicas para avaliação da fertilidade dos solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, (Documento n. 3). out. 1998.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, 1999. 370 p.

FACHIN, S. J. da S. et al. Aplicação de métodos geofísicos para identificar áreas contaminadas por resíduos de um curtume. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 24, n. 1, p. 129-138, 2006.

FADIGAS, F. de S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FADIGAS, F. de S. **Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada**. 2002. 103 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia, área de concentração em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2002.

FERREIRA, F. J. F. **Métodos elétricos:** Técnicas e aplicações de imageamentos elétricos 2-D e 3-D. Curitiba: UFPR, Departamento de Geologia, 2002 (Curso de Geologia – Disciplina Geofísica Aplicada). Disponível em: <http://www.geologia.ufpr.br> Acesso em agosto de 2009.

- FILIUS, A.; STRECK, T.; RICHTER, J. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: Isotherm and simulated leaching. **Journal of Environmentl Quality**, v. 27, p. 12-18, 1998.
- FOY, C. D. Physiological effects of hidrogen, aluminum, and manganese toxicities in acid soil. In: ADAMS, F. (ed.). Madison: Soil acidity and liming, 1984. p. 57-98.
- FOX, T. R. & COMERFORD, N. B. Low molecular weight organic acids in selected forest soils of the Sontheastern USA. **Soil Science Society of America Journal**, 54:1139-1144, 1990.
- FUKUE, M. et al. The micro-structures of clay given by resistivity measurements. **Engineering Geology**, v. 54, p. 43-53, 1999.
- FURLANI, P. R.; BATAGLIA, O. A., VALADARES, J. M. A. Cobalto em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 1, p. 65-67, 1977.
- GALLAS, J. D. F. et al. Contaminação por chorume e sua detecção por resistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 23, n. 1, p. 51-59, 2005.
- GALRÃO, E. Z. Níveis críticos de zinco para o milho cultivado em Latossolo Vermelho-Amarelo, fase cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 255-260, 1995.
- GALRÃO, E. Z. Métodos de aplicação de cobre e avaliação da disponibilidade para soja num Latossolo Vermelho-Amarelo franco-argilo-arenoso fase cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 23, p. 265-272, 1999.
- GOLDSBROUGH, P. B. Metal Tolerance in Plants: the role of phytochelatins and metallothioneins. In: TERRY, N.; BANUELOS, G. S. (Ed.). **Phytoremediation of contaminated soils and water**. Flórida: CRC Press, 1999. p. 221-233.
- GOMES, P. C. et al. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.
- GONÇALVES JÚNIOR, A. C. et al. Métodos extratores e fitodisponibilidade de zinco para milho em Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico. **Scientia Agraria**. v. 7, n. 1-2, p. 35-40, 2006.
- GOODMAN, B. A. The characterization of iron complexes with soil organic matter. In: STUCKI, J. M.; GOODMAN, A.; SCHWERTMANN, U. **Iron in soils and clay minerals**. Bad Windsheim, NATO Advanced Study Institute, 1985. p. 842-851.
- HARMSSEN, K.; VLEK, P. L. G. The chemistry of micronutrients in soil. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 7, p. 1-42, 1985.
- HARTER, R. D. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils. In: MORTVERDT, J. J.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (ed.). **Micronutrients in the agriculture**, Madison, Soil Science Society of America, 1991. p. 59-88.

HASSAN, S. M.; GARRISON, A. W. Distribution of chromium species between soil and porewater. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v.8, p. 85-103, 1996.

HEINRICHS, R. et al. Calagem e extratores químicos de manganês e zinco em Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico cultivados com soja. **Científica**, v. 34, n. 1, p. 66-74, 2006.

HOODA, P. S.; ALLOWAY, B. J. Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils. Effects of sludge application and ageing of sludge soils. **Water Air and Soil Pollution**, v. 74, p. 234-250, 1994.

HSU P. H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B.; (ed). **Minerals in soil environments**. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 331-378.

IAA- PLANALSUCAR, Piracicaba. **1º Relatório técnico do aproveitamento dos resíduos industriais das destilarias de álcool**. Piracicaba, 1980.267p.

JACOMINE, P. K. T. **Fragipãs em solos de "Tabuleiros"**: características, gênese e implicações no uso agrícola. 1974. 85 f. Tese (Livre Docência) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 1974

JARVIS, S. C. The association of cobalt with easily reducible manganese in some acidic permanent grassland soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 35, p. 431-438, 1984.

JONES, D. L.; DARRAH, P. R.; KOCHIAN, L. V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root ion uptake. **Plant and Soil**, v. 182, p. 221-228, 1996.

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

KACHANOSKI, R. G. et al. Estimating spatial variations of soil water content using noncontacting electromagnetic inductive methods. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 68, p. 715-722, 1988.

KIEKENS, L. Studies on the adsorption and desorption of zinc by soils. **Mededelingen van de Faculteit Land-bouwwetenschappen Rijksuniversiteit Gent.**, Ghent, v. 40, p. 1481-1492, 1975.

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ V.; V. H.; FONTE, L. E; FONTES, M. P. F. (eds). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, UFV, SBCS, 1996. p.823-836.

KRISHNAMURTI, G. S. R; NAIDU, R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**. v. 113, p. 17-30, 2003.

LAGO, AL. **Aplicação integrada de métodos geofísicos em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos em Bauru-SP**. 2004. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de

Astronomia, Geofísicas e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LAGO, A. L.; ELIS, V. R.; GIACHEETI, H. L. Aplicação integrada de métodos geofísicos em uma área de disposição de resíduos sólidos urbanos em Bauru-SP. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 24, n. 3, p. 357-374, 2006.

LIMA, Genilda de Souza. **Uso atual e recomendação do manejo sustentável dos solos da serra da Copioba, no município de São Felipe-BA**. 2005. 116 f. (Mestrado em Ciências Agrárias) – Escola de Agronomia, Universidade Federal da Bahia, Cruz das Almas, 2005.

LIMA, H. V. et al. Identificação e caracterização de solos coesos no Estado do Ceará. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 467-476, 2004.

LINDSAY, W. L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. (ed.). **Soil Science Society of America Journal**, Madison, 1972. p. 66.

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

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

LOGANATHAN, P. et al. Effect of phosphate fertilizer type on the accumulation and plant availability of cadmium in grassland soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, v. 47, p. 169-178, 1997.

LOPES, A. S. **Solos sob “cerrado”**. Piracicaba: POTAFOS, 1983. 162 p.

LOPES, A. S. Uso eficiente de fertilizantes com micronutrientes. In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIZANTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1., Brasília, 1984. **Anais...** Brasília, Embrapa, 1984. p. 347-382.

LOPES, A. S.; CARVALHO, J. G. de. Micronutrientes: critérios de diagnose para solo e planta. In: SIMPÓSIO SOBRE ENXOFRE E MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1., 1988, Londrina. **Anais...** Campinas: EMBRAPA; CNPSo; IAPAR; SBCS, 1988. p. 133-178.

LOPES, E. S. et al. Atividade respiratória de solo tratado com vinhaça e herbicida. **Bragantia**, Campinas, v. 45, n. 2, p. 205-210, 1986.

MA, Q. Y.; LINDSAY, W. L. Estimation of Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> activities in soils chelation. **Geoderma**. v. 68, p. 123-133, 1995.

MACHADO, P. L. O. et al. Mapeamento da condutividade elétrica e relação com a argila de Latossolo sob plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 6, p. 1023-1031, jun. 2006.

MACIEL, Carlos Antônio Centurión. **Química e absorção de zinco, cobre e níquel por braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf) em solo tratado com biossólido**. 2003. 87 f. Tese

(Doutorado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1980. 251 p.

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

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

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. de. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fósforo, 1989. 201 p.

MALAVOLTA, E.; BOARETO, A. E.; PAULINO, V. T. Micronutrientes: uma visão geral. In: **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Potafos/CNPq. 1991. 734p.

MANTOVANI, J. R. et al. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 39, n. 4, p. 371-378, abr. 2004.

MARSCHNER, H. General introduction to the mineral nutrition of plants. In: **Encyclopedia of Plant Physiology**. LAUCHLI, H. A.; BIELESKI, R. L. (ed.). New Series, v. 15, Springer-Verlag. Berlin – Heidelberg. 1983. 449 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic. 1995. 889p.

MATIELLO, J. B.; VIEIRA, E. Efeito da carência de manganês sobre a produção em cafezais na Chapada Diamantina, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA CAFEEIRAS, 19., **Anais...** Três Pontas, 1993. p. 29-30

MATOS, A.T. de. et al. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. I. Curvas de eluição dos metais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. **Anais...** Viçosa: SBCS, UFV, 1995. p.2333-2336.

MATTIAZZO-PREZZOTO, M. E. **Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 187 f. Dissertação (Livro Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

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

McBRIDE M. B.; CHERNEY, J. Molybdenum, sulfur and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 35, n. 03-04, p. 517-535, 2004.

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

McBRIDE, R. A. GORDON, A. M.; SHRIVE, S. C. Estimating forest quality from terrain measurements of apparent electrical conductivity. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, p. 255-260, 1990.

McGRATH, S. P.; CUNLIFFE, C. H. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal Science Food Agriculture**, v. 36, p. 794-798, 1985.

McGRATH, S.P., SMITH, S. Chromium and Nickel. In: ALLOWAY. B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p.125-50.

McLAUGHLIN, M. J.; ZARCINAS, B. A.; STEVENS, D. P.; COOK, N. Soil testing for heavy metals. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, p. 1661-1700, 2000.

McNICHOL, R.D.; BECKKETT, P.H.T. **Plant and Soil**, v. 85, p.107-129, 1985.

MEDEIROS, L. B.; VIEIRA, A. de O.; AQUINO, B. F. de. Micronutrientes e silício nas folhas da cana-de-açúcar: escória siderúrgica aplicada no solo. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santos do Pinhal, v. 6, n. 1, p. 027-037, jan./abr. 2009.

MELFI, A. J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte I – Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeológica. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 7, p.271-286, 1977.

MELFI, A. J.; PEDRO, G.; VOLKOFF, B. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 3, p. 47-54, 1979.

MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P. da; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Sci. Agric.**, Piracicaba, v. 61, n. 2, p. 190-195, Mar./Apr. 2004.

MELO, G. W. B. de. et al. Cobre em solos cultivados com a videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul, **Comunicado Técnico**, n. 86, Bento Gonçalves, Embrapa, 2008.

MENDES, A.M.S. et al. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Sci. Agric.**, v. 63, p.328-332, 2006.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 3 ed. International Potash Institute, Switzerland, 1982.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. **Projeto de Instrução Normativa DAS** – limites máximos de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidos nos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Secretaria de Defesa Agropecuária, Portaria nº 49, de 25 de abril de 2005.

MIRANDA, E. E. de; (Coord.). **Brasil em Relevô**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2005. Disponível em: <http://www.relevobr.cnpm.embrapa.br>. Acesso em: 23 abr. 2010.

MOLIN, J. P. et al. Mensuração da condutividade elétrica do solo por indução e sua correlação com fatores de produção. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 25, n. 2, p. 420-426, maio/ago. 2005.

MOREAU, A. M. et al. Caracterização de solos de duas topossequências em Tabuleiros Costeiros do sul da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 1007-1019, 2006a.

MOREAU, A. M. S. S. et al. Gênese de horizonte coeso, fragipã e duripã em solos do Tabuleiro Costeiro do sul da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 1021-1030, 2006b.

MOREIRA, S. G. et al. Formas químicas, disponibilidade de manganês e produtividade de soja em solos sob semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 121-136, 2006.

MOURA, H. P.; MALAGUTTI FILHO, W. Métodos de eletrorresistividade e de polarização induzida aplicados na área de disposição de resíduos urbanos: aterro controlado de Rio Claro-SP. São Paulo, UNESP, **Geociências**, v. 22, Número especial, p. 129-139, 2003.

MULCHI, C. L. et al. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils: I Comparason of extractantes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 22. p. 919-94, 1991.

NASCIMENTO, C. T. C. et al. Variação sazonal da resistividade em latossolos. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOFÍSICA, 8, 2003, Rio de Janeiro, **Anais...** Sociedade Brasileira de Geofísica. CD-ROM.

NASCIMENTO, C. T. C.; PIRES, A. C. B.; MORAES, R. A. V. Reconhecimento de solos por meio de resistividade elétrica e radiação gama. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, n. 3, p. 383-392, set. 2004.

NASCIMENTO, C. T. C. et al. Radiação gama e resistividade elétrica em solo com aplicação de carbonatito e fertilizantes agrícolas no Distrito Federal. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 26, n. 1, p. 21-29, 2008.

NASCIMENTO, C. W. A. do, et al. Influência da calagem no fracionamento e na disponibilidade de manganês em solos de Pernambuco. **Agropecuária técnica**. Areia, v. 26, n. 1, p. 22-28, 2005.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolo e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 965-971, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A. et al. Dessorção, extração e fracionamento de manganês em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 589-597, 2002.

NOVAIS, R.F.; KAMPRATH, E.J. Phosphorus supplying capacities of previously heavily fertilized soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, p.931-935, 1978.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, waters, and soils with trace metal. **Nature**, v. 333, p. 134-139, 1988.

NUNES, M. R. et al. Efeito da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 16, n. 2, p. 171-176, 1981.

NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO- NEPA/UNICAMP.  
**Tabela brasileira de composição de alimentos - TACO**. Versão II. 2. ed. Campinas, SP: NEPA/UNICAMP, 2006. 113p.

OADES, J. M. The nature and distribution of iron compounds in soils. **Soils and Fertilizers**, Wallington, v. 26, p. 69-80, 1963.

ORLANDO FILHO, J. et al. Utilização agrícola dos resíduos da agroindústria canavieira. In: coord. **Nutrição e adubação da cana -de - açúcar no Brasil**. Piracicaba: IAA/PLANALSUCAR, 1983. p. 229-264.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 4, p. 807-812, out./dez. 2001.

OLIVEIRA, F. C. et al. Fitodisponibilidade e teores de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico e em plantas de cana-de-açúcar adubadas com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p.737-746, 2002a.

OLIVEIRA, F. C. et al. Alterações em atributos químicos de um Latossolo pela aplicação de composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 4, p. 529-538, abr. 2002b.

OLIVEIRA, F. C. **Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto**. 1995. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS. **Hojas de información sobre sustancias químicas**. Disponível em: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/guidelines/es](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/es) . Acesso em 10 jan. 2010.

PAGE, A. L. Fate and effects of trace elements in sewage sludge when applied to agricultural lands, a literature review study. U. s. Environ., Prot. Agency. Rep., Washington, D. C., 1983. 108 p. (EPA-670, 2-274-005).

PAOLIELLO, M.M.B. et al. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil. **Environmental Research**, v.88, p.120-128, 2002.

PEREIRA, M. G. et al. Comparação de métodos de extração de cobre, zinco, ferro e manganês em solos do Estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 655-660, 2001.

PIERANGELI, M.A.P. **Pb em latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito do pH e força iônica**. 1999. 108 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 523-532, 2005.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 819-826, 2007.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001.

PIRES, A. M. M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos**. 2003. 94 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. Cinética de solubilização de metais pesados por ácidos orgânicos em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 31, p. 143-151, 2007.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. Brasília, **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 7. P. 671-676, jul. 2004.

PONTES, Antonio Scaffa Correia. **Resposta do melão a omissão de B, Cu, Fe, Mn e Zn em dois solos do submédio São Francisco**. 2000. 53 f. (Mestrado em Ciências Agrárias) – Escola de Agronomia, Universidade Federal da Bahia, Cruz das Almas, 2000.

RAIJ, B. Van. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 1981. 142p.

RAIJ, B. van. Geoquímica de micronutrientes. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P (Eds). Simpósio sobre micronutrientes na agricultura, 1., 1988, Jaboticabal. **Anais**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991.

RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A.M.C., eds. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas, Instituto Agrônomo e Fundação IAC, 1996. 285 p.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 120-129, jan./dez. 2001.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 7, p. 1289-1303, jul. 2000.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduo agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 120-129, jan./dez. 2001.

RANGEL, Otacilio José Passos. **Disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo cultivado com milho após a aplicação de lodo de esgoto**. 2003. 83f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2003.

RASKIN, I.; ENSLEY, B. Phytoremediation of toxic metals - using plants to clean up the environment. **Plant Science**, v. 160, p. 1073–1075, 2000.

RAVEN, K. P.; LOEPPERT, R. H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**, v. 26, p. 551-557, 1997.

REED, S. T.; MARTENS, D. C. Cooper and zinc. In: SPARKS, D. L. (ed.) **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: ASA, SSSA, 1996. cap. 26, p. 716-717.

REEVES, R. D.; BAKER, A. J. M.; BROOKS, R.R. Abnormal accumulations of trace metals by plants. **Mining Environmental Management**, v. 9, p. 4-8, 1995.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: Interpretação e aplicações**. Lavras: Editora UFLA, 2005. 192p.

RESENDE, Mauro. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil**. 1976. 237 f. Tese (Doutorado) West Lafayette: Purdue University, 1976.

REVOREDO, M. D.; MELO, W. J. de. Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo. **Bragantia**, Campinas, v. 65, n. 4, p. 679-685, 2006.

RIBEIRO JÚNIOR, J. I. **Análises estatísticas no SAEG**. Viçosa: UFV, 2001. 301 p.

RIBEIRO, L. P.; VOLKOFF, B.; MELFI, A. J. Evolução mineralógica das argilas em solos vérticos do Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 14, p. 263-268, 1990.

RICHIE, A. et al. Genetic implications of B horizons in Aqualfs of Northeast Ohio. **Soil Science Society of America Journal**, v. 38, p. 351-358, 1974.

RODELLA, A.A.; FERRARI, S. E. A composição da vinhaça e efeitos de sua aplicação como fertilizante na cana-de-açúcar. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v. 90, n.1, p. 380-389, 1977.

RODRIGUEZ-RUBIO, P. et al. Retention of copper by calcareous soil and its textural fractions influence of amendment with two agroindustrial residues. **European Journal of Soil Science**, Harpenden, v. 54, p. 401-409, 2003.

ROESCH, V. Fatores que afetam a adsorção de zinco em solos. 1979. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.

ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester: John Willey e Sons, 1994, 469 p.

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

SACRAMENTO, Rozilda Vieira Oliveira. **Avaliação da fertilidade do solo e do estado nutricional dos pomares cítricos nos municípios de Muritiba e Governador Mangabeira, Bahia**. 2004. 161 f. (Mestrado em Ciências Agrárias) – Escola de Agronomia, Universidade Federal da Bahia, Cruz das Almas, 2004.

SALAM, A. K.; HELMKE, P. A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentration of copper and cadmium in soil solution. **Geoderma**. v. 83. p. 281-291, 1998.

SÁNCHEZ, L.E. & ANJOS, J.Â.S.A. Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais - O caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. **Bahia Análise Dados**, v.10, p.306-309, 2001.

SANTOS, R. D. dos. et al. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005.

SANTOS, M. A. C.; SOBRAL, A. F. Calibração de cobre em solos com cana-de-açúcar no Nordeste do Brasil. **Saccharum**, São Paulo, v. 3, n. 10, p. 17-22, 1980.

SANTOS, G. A. et al. Efeitos da vinhaça sobre o pH do solo, a germinação e o acúmulo de potássio em milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 16, p. 489-493, 1981.

SEGURA-MUÑOZ, S. I. et al. Metal levels in sugar cane (*Saccharum* spp.) samples from an area under the influence of a municipal landfill and a medical waste treatment system in Brazil. **Environment International**. v. 32, p. 52-57, 2006.

SENESI, N. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. **Soil Adv. Sci.**, v. 14, p.77-123, 1990.

SERENO, M. L. **Avaliação da tolerância de cana-de-açúcar (*Saccharum* ssp.) a metais: expressão dos genes de metalotioneína**. 2004. 94 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). **Carta geológica do Brasil ao milionésimo**. Disponível em <http://mapoteca.cprm.gov.br/programas/template.php>. Acesso em 10 jun. 2010.

SHARMA, B. D. et al. Pedospheric attributes in distribution of total and DTPa-extractable Zn, Cu, Mn and Fe in Indo-Gangetic plains. **Geoderma**, v. 96, n. 1-2, p.131-151, 2000.

SHIRAIWA, S. et al. Estudos geofísicos integrados no lixão de Cuiabá, MT, Brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 20, n. 3, p. 181-186, 2002.

SHUMAN, L. M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.41, p. 703-706, 1977.

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

SILVA, A. J. N. et al. Alterações físicas e químicas de um Argissolo Amarelo sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 1, p. 76-83, 2006.

SILVA, L. F.; LEÃO A. C. **Levantamento detalhado da Estação Experimental Sosthenes de Miranda, BA**. Centro de Pesquisa do Cacau, Itabuna, 1976, 39 p. (Boletim técnico, 41).

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. de F. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. **Cadernos de Referência Ambiental**, Salvador, v. 5, 100 p., 2001.

SILVEIRA, M. L. A. et al. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, p. 3581-3592, 2002.

SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, v.22, n. 210, p. 18-26, 2001.

SIMS, J. T.; KLINE, J. S. Chemical fractionation and uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, n. 2, p. 387-395, 1991.

SIMONETE, M. A. **Alterações nas propriedades químicas de um Argissolo adubado com lodo de esgoto e desenvolvimento e acúmulo de nutrientes em plantas de milho**. 2001. 89 p. Dissertação (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. **Scientia Agrícola**, v.59, n. 3, p. 555-563, jul./set. 2002.

SWISS AGENCY FOR THE ENVIRONMENT FORESTS AND LANDSCAPE – SAEFL. Derivation of trigger and clean-up values for inorganic pollutants in the soil. Berne, 1998. 103p. (Environmental Documentation, 83).

SOUZA, E. C. A.; FERREIRA, M. E. Zinco. In: **Micronutrientes na Agricultura**. Potafos/CNPq. Piracicaba, 1991. 734 p.

SOUZA, L. da S. Uso e manejo dos solos coesos dos Tabuleiros Costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1986, Cruz das Almas. **Anais...** Aracajú: EMBRAPA- CPATC/EMBRAPA/CNPMF/EAUFBA/IGUFBA, 1996. p. 36-75.

SOUZA, M. L. de P. et al. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Revista Sanare**, v. 5, n. 5, p. 68-75, 1996.

SOUZA, M. L. de P. et al. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Revista SANARE**, n. 5, v. 5, p. 68-75, 1996.

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

STEVENSON, F. J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAM, L. M.; WELCH, R. M. (ed.) **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1991. p. 145-186.

TAYLOR, R.M.; McKENZIE, R.M. The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 2, p. 235-248, 1966.

TILLER, K. G.; GERTH, J.; BRUMMER, G. The relative affinities of Cd, Ni and Zn, for different soil clay fractions and goethite. **Geoderma**, Amsterdam, v. 34, p. 17-35, 1984.

TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D. **Soil fertility and fertilizers**. 4. ed. New York: Macmillan, 1985. 754p.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA – UFV. **Caracterização de solos e avaliação dos principais sistemas de manejo dos Tabuleiros Costeiros do Baixo Rio Doce e das regiões Norte do Estado do Espírito Santo e sua interpretação para uso agrícola**. Viçosa, MG, 1984. 153 p.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA – UFV. **SAEG - Sistema para análises estatísticas**, versão 9.1. Viçosa: Fundação Arthur Bernardes – UFV, 2007.

URE, A. M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soil**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic e Professional, 1995. p. 58-102.

UREN, N. C. From reactions, and availability of nickel in soil. **Advances in Agronomy**, New York, v. 48, p. 141-203, 1992.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Technology alternatives for the remediation of soils contaminated with As, Cd, Cr, Hg and Pb. **Engineering Bulletin**. EPA/540/S-97/50.

VALADARES, J. M. A. S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: I cobre total. **Bragantia**, Campinas, v. 34, n. 4, p. 125-132, 1975.

VALADARES, J. M. A. S.; CAMARGO, O. A. de. Manganês em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 7, p. 123-130, 1983.

VALADARES, J. M. A. S.; CATANI, R. A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v. 34, n. 5, p. 133-139, mar. 1975.

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

VERS, H.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7, n. 3, set./dez. 1983.

VITTI, G. S.; LUZ, P. H. C. Manejo químico do solo para alta produtividade da soja. In: CÂMARA, G. M. S. (ed.) **Soja: tecnologia da produção**. Piracicaba: ESALQ, 1998. p. 84-112.

VOLKOFF, B.; MELFI, A. J. Transformações mineralógicas em Rubrozens da bacia sedimentar de Curitiba (PR). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 4, p. 173-181, 1980.

WALLACE, A. et al. Some interactions in plants among cadmium, other heavy metals, and chelating agents. **Agronomy Journal**, v. 69, p. 18-20, 1977.

WUTKE, A. C. P. Acidez. In: **Elementos de pedologia**. MONIZ, A. C. (Coord.). Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1975, p. 149-168.

YIN, Y. et al. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **The Science of the total environment**, Elsevier, v. 287, n. 1/1, p. 107-119, 2002.

ZANELLO, S.; MELO, V. de F.; WOWK, G. I. T. H. Mineralogia e teores de cromo, níquel, cobre, zinco e chumbo nos solos no entorno do aterro sanitário da caximba em Curitiba-PR. Curitiba, **Scientia Agraria**. v. 10, n. 1, p. 51-60, 2009.

APÊNDICE A – Descrição geral e morfológica do perfil 1 Vertissolo Háptico Órtico gleissólico – VCo.

## DESCRIÇÃO GERAL

### PERFIL 01

DATA – 15/06/2007

CLASSIFICAÇÃO ANTERIOR –

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – VERTISSOLO HÁPTICO Órtico gleissólico, A moderado, textura muito argilosa, fase floresta tropical e subperenifólia relevo plano.

UNIDADE DE MAPEAMENTO – VCo

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Rodovia BR-324, trecho Feira de Santana – Salvador-BA, Usina Unial, Fazenda Jacuípe, lote n.º 89, Coordenadas: 535269 E e 8622164 N, UTM, Datum- SAD 69.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em trincheira com profundidade de 2 metros, em topo plano, sob cultivo de cana-de-açúcar.

ALTITUDE – 102 metros

LITOLOGIA – Folhelhos calcários, siltitos e arenitos

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Santo Amaro/Formação Candeias

CRONOLOGIA – Cretáceo Inferior

MATERIAL ORIGINÁRIO – Produto de alteração do material supracitado

PEDREGOSIDADE – Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL – Plano

RELEVO REGIONAL – Plano e suave ondulado

EROSÃO – Não aparente, laminar

DRENAGEM – moderadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta subperenifólia

USO ATUAL – Cana-de-açúcar

CLIMA – Clima tropical chuvoso do tipo Am (Classificação Köppen)

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

<b>A</b>	0-10 cm, bruno-acinzentado muito escuro (2,5Y 3/1, úmida e 2,5Y 3/2, seca); argilosa; moderada a forte, média e grande, blocos angulares e subangulares, muito dura, firme a muito firme, muito plástica e pegajosa; transição plana e gradual.
<b>AB</b>	10-19 cm, coloração variegada, úmida, composta de bruno-acinzentado escuro (2,5Y 4/2) e vermelho (2,5YR 4/6); argilosa; moderada grande, blocos subangulares, muito dura, firme a muito firme, muito plástica e pegajosa; transição ondulada e abrupta.
<b>Biv</b>	19-50 cm, vermelho (2,5YR 4/6, úmida) mosqueado comum pequeno e proeminente bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/3); muito argilosa; grande muito grande, tendendo a blocos subangulares, presença de superfície de compressão e slickenside, muito dura, firme, plástica e pegajosa; transição irregular e clara.
<b>Cv<sub>1</sub></b>	50-90 cm, vermelho (2,5YR 4/6, úmida) mosqueado abundante pequeno e proeminente bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/3); muito argilosa; estrutura cuneiforme, presença de superfície de compressão e slickenside, friável a firme, plástica e ligeiramente pegajosa; transição quebrada e clara.
<b>Cg<sub>2</sub></b>	90-110 cm, 90 – 140 cm, cinza (gley 1 7/10Y, úmida) mosqueado comum pequeno e proeminente, vermelho-escuro-acinzentado (10R 3/4); muito argilosa; estrutura cuneiforme, friável a firme, plástica e ligeiramente pegajosa; transição irregular e gradual.
<b>Cg<sub>3</sub></b>	110-150 cm+, 140 – 150 cm+, cinza (gley 1 7/10Y, úmida) mosqueado abundante pequeno e proeminente, amarelo-brunado (10YR 6/8); muito argilosa; sem estrutura, friável a firme, plástica e ligeiramente pegajosa.
<b>RAÍZES</b>	Poucas e finas nos horizontes A e AB; raras e finas no Biv, Cv <sub>1</sub> e Cg <sub>2</sub> ; ausentes no Cg <sub>3</sub> .
<b>OBSERVAÇÕES</b>	Presença de fendilhamentos de 1 a 2 cm até o horizonte Biv e na superfície do solo. Estruturas cuneiformes. Não foram avaliadas a consistência seco para os horizontes Cv <sub>1</sub> , Cg <sub>2</sub> e Cg <sub>3</sub> devido a presença de umidade. Presença de água no fundo da trincheira.

APÊNDICE B – Descrição geral e morfológica do perfil 2 Vertissolo Hidromórfico Sállico solódico – VGz.

## DESCRIÇÃO GERAL

### PERFIL 02

DATA – 15/06/2007

CLASSIFICAÇÃO ANTERIOR –

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – VERTISSOLO HIDROMÓRFICO SÁLICO Solódico, textura muito argilosa, A chernozêmico, fase floresta tropical subperenifólia relevo plano.

UNIDADE DE MAPEAMENTO – VGz

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Rodovia BR-324, trecho Feira de Santana – Salvador-BA, Usina Unial, Fazenda Jacuípe, lote n.º 10, Coordenadas: 534277 E e 8622364 N, UTM, Datum- SAD 69.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em trincheira com profundidade de 2 metros, em topo plano, sob cultivo de cana-de-açúcar.

ALTITUDE – 105 metros

LITOLOGIA – Folhelhos calcários, siltitos e arenitos

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Santo Amaro/Formação Candeias

CRONOLOGIA – Cretáceo Inferior

MATERIAL ORIGINÁRIO – Produto de alteração do material supracitado

PEDREGOSIDADE – Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL – Plano

RELEVO REGIONAL – Plano e suave ondulado

EROSÃO – Não aparente, laminar

DRENAGEM – moderadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta subperenifólia

USO ATUAL – Cana-de-açúcar

CLIMA – Clima tropical chuvoso do tipo Am (Classificação Köppen)

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

<b>A<sub>1</sub></b>	0-10 cm, preto (2,5Y 2,5/1, úmida) e cinzento muito escuro (2,5Y 3/1, seca); muito argilosa; moderada, grande, muito grande, granular e blocos subangulares, muito dura, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição irregular e difusa.
<b>A<sub>2</sub></b>	10-35 cm, preto (2,5Y 2,5/1, úmida) e cinzento muito escuro (2,5Y 3/1, seca); muito argilosa; moderada a forte, média e grande, blocos angulares e subangulares, muito dura, firme, muito plástica e pegajosa; transição irregular e gradual.
<b>ACg</b>	35-50 cm, coloração variegada, úmida, composta de cinzento-muito-escuro e cinzento escuro (5Y 3/1 + 4/1) e oliva (2,5Y 5/4); muito argilosa; sem estrutura, presença de superfície de compressão e slickenside, muito dura, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição irregular e gradual.
<b>Cvg<sub>1</sub></b>	50-65 cm e 50-80 cm, coloração variegada, úmida, composta de bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/4) e cinzento-oliváceo (5Y 4/2); muito argilosa; sem estrutura, presença de superfície de compressão e slickenside, muito dura, firme a muito firme, muito plástica e muito pegajosa; transição irregular e gradual.
<b>Cvg<sub>2</sub></b>	65-135 cm, 80-145 cm, bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/6, úmida e seca); muito argilosa; sem estrutura, presença de superfície de compressão e slickenside, muito dura, firme, muito plástica e pegajosa; transição ondulada e clara.
<b>2Cvgn</b>	135-185 cm+, 145-185 cm+, cinza (gley 1 4/5GY, úmida) mosqueado comum pequena proeminente, bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/6); argila siltosa; sem estrutura, presença de superfície de compressão e slickenside, friável a firme, plástica e pegajosa.
<b>RAÍZES</b>	Muitas finas no horizonte A <sub>1</sub> e A <sub>2</sub> , poucas e finas no ACg e Cvg <sub>1</sub> , raras finas no Cvg <sub>2</sub> e ausente no 2Cvg.
<b>OBSERVAÇÕES</b>	<p>Presença de fendilhamentos de até 3 cm nos horizontes A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> e 2 cm no Cvg<sub>1</sub> e Cvg<sub>2</sub>.</p> <p>Características vérticas bem marcante até o Cvg<sub>2</sub>, no 2Cvg essa característica diminui sendo este hidromorfizado.</p> <p>Estruturas cuneiformes.</p> <p>Presença de material do horizonte A entre as fendas do Cvg<sub>2</sub>.</p> <p>Na base do Cvg<sub>2</sub> e no 2Cvg observa-se nódulos de material esbranquiçado (carbonato de cálcio), cor gley 2 8/5 PB, quantidade pouca, tamanho pequeno e médio, facilmente destacado da massa do solo.</p> <p>Não foram avaliadas a consistência seco para o horizontes 2Cvg devido a presença de umidade.</p>

APÊNDICE C – Descrição geral e morfológica do perfil 3 Luvissole Crômico Órtico planossólico vértico – TCo.

## DESCRIÇÃO GERAL

### PERFIL 03

DATA – 15/06/2007

CLASSIFICAÇÃO ANTERIOR –

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – LUVISSOLO CRÔMICO Órtico planossólico vértico, textura argilos/muito argilosa, A moderado, fase floresta tropical subperenifólia, relevo suave ondulado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO – TCo

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Rodovia BR-324, trecho Feira de Santana – Salvador-BA, Usina Unial, Fazenda Capimirim, lote n.º 06, Coordenadas: 539511 E e 8617982 N, UTM, Datum- SAD 69.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em trincheira com profundidade de 2 metros, em topo plano, sob cultivo de cana-de-açúcar.

ALTITUDE – 56 metros

LITOLOGIA – Folhelhos calcários, siltitos e arenitos

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Santo Amaro/Formação Candeias

CRONOLOGIA – Cretáceo Inferior

MATERIAL ORIGINÁRIO – Produto de alteração do material supracitado

PEDREGOSIDADE – Ligeiramente pedregosa

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL – Suave ondulado

RELEVO REGIONAL – Suave ondulado

EROSÃO – Não aparente, laminar

DRENAGEM – Imperfeitamente a moderadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta subperenifólia

USO ATUAL – Cana-de-açúcar

CLIMA – Clima tropical chuvoso do tipo Am (Classificação Köppen)

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

<b>A</b>	0-15 cm, bruno-acinzentado-escuro (10YR 4/2, úmida) e bruno-amarelado-claro (2,5Y 5,5/3, seca); franco argilosa; moderada média e grande, blocos subangulares, dura a muito dura, friável a firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.
<b>AB</b>	15-22 cm, coloração variegada, úmida, composta de bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/4), bruno-amarelado-escuro (10YR 4/6) e bruno-amarelado-claro (2,5Y 6/3); franco argilosa; moderada, média e grande, blocos subangulares, firme a muito firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e clara.
<b>Btvg</b>	22-63 cm e 22-90 cm, coloração variegada, úmida, composta de vermelho-amarelado (5YR 5/8), vermelho (2,5YR 4/8) e bruno-amarelado-claro (2,5Y 6/3); muito argilosa; moderada a forte, média a grande, blocos angulares e subangulares, presença de superfície de compressão e slickenside, muito firme, muito plástica e muito pegajosa; transição ondulada e difusa.
<b>Cvg<sub>1</sub></b>	63-105 cm e 90 a 140 cm, cinzento brunado claro (2,5Y 6/2) mosqueado abundante pequeno e proeminente, vermelho-amarelado (5YR 5/8); muito argilosa; estrutura tendendo a blocos angulares e subangulares, presença de superfície de compressão e slickenside, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição ondulada e gradual.
<b>Cvg<sub>2</sub></b>	105-145 cm, 140-180 cm, bruno-amarelado-claro (2,5Y 6/4) mosqueado abundante pequeno e distinto amarelo-brunado (10YR 6/8); muito argilosa; estrutura tendendo a blocos angulares e subangulares, presença de superfície de compressão, firme, muito plástica e pegajosa; transição ondulada e clara.
<b>CR</b>	145-180 cm+, cinza (gley 1 6/10GY, úmida) mosqueado pouco pequeno e proeminente, bruno-oliváceo-claro (2,5Y 5/6); muito argilosa; sem estrutura, firme, muito plástica e pegajosa.
<b>RAÍZES</b>	Raízes mortas não decompostas na massa do CR.
<b>OBSERVAÇÕES</b>	<p>Presença de concreções de manganês (10YR 2/1) no horizonte CR em torno de 70%, desfaz entre os dedos.</p> <p>Material esverdeado no CR que guarda feições da rocha, completamente amolecido pela presença constante de água, abaixo de 100 cm.</p> <p>Presença de bloco de arenito arredondado na massa do solo, diferente da argila que deu origem ao mesmo.</p> <p>Alguns seixos rolados na massa do solo.</p> <p>O horizonte A possui material revolvido por grade.</p> <p>Presença de rachaduras no perfil e na superfície do solo.</p>

APÊNDICE D – Descrição geral e morfológica do perfil 4 Argissolo Amarelo Distrocoeso arênico fragipânico espódico – PAdx.

## DESCRIÇÃO GERAL

### PERFIL 04

DATA – 16/06/2007

CLASSIFICAÇÃO ANTERIOR –

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso fragipânico, textura arenosa/média, A moderado, fase floresta tropical subperenifólia relevo plano.

UNIDADE DE MAPEAMENTO – PAdx

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Rodovia BR-324, trecho Feira de Santana – Salvador-BA, Usina Unial, Fazenda Pinguela, lote n.º 03, Coordenadas: 526397 E e 8625345 N, UTM, Datum- SAD 69.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em trincheira com profundidade de 2 metros, em topo plano, sob cultivo de cana-de-açúcar.

ALTITUDE – 177 metros

LITOLOGIA – Areias, arenitos e argilas

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Formação Barreiras

CRONOLOGIA – Terciário Plioceno

MATERIAL ORIGINÁRIO – Produto de alteração do material supracitado

PEDREGOSIDADE – Ligeiramente pedregosa

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL – Plano

RELEVO REGIONAL – Plano

EROSÃO – Não aparente, laminar

DRENAGEM – Bem drenado a acentuadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta subperenifólia

USO ATUAL – Cana-de-açúcar

CLIMA – Clima tropical chuvoso do tipo Af (Classificação Köppen)

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

<b>A</b>	0-27 cm, bruno-acinzentado muito escuro (10YR 3/2, úmida), areia franca; fraca, pequena e média, grãos simples e blocos subangulares, solta a macia, solta a macia, muito friável, não plástica, não pegajosa; transição plana e clara.
<b>E</b>	27-52 cm, bruno-acinzentado muito escuro (10YR 3/2, úmida) e bruno-acinzentado (10YR 5/2, seca); areia franca; fraca, pequena e média, grãos simples e blocos subangulares, solta a macia, solta, não plástica, não pegajosa; transição plana e gradual.
<b>Bt<sub>1</sub></b>	52-68 cm, bruno-acinzentado-escuro(10YR 4/2, úmida) e bruno-acinzentado (10YR 5/2, seca); franco arenosa; fraca, pequena, grãos simples e blocos subangulares, solta, muito friável, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição ondulada e abrupta.
<b>Bth<sub>x2</sub></b>	68-80 cm, coloração variegada, úmida, composta de bruno-amarelado-claro (2,5Y 5,5/4) e vermelho amarelado(5YR 4,5/6) e (2,5Y 5/2); franco arenosa; maciça, extremamente dura, não plástica, não pegajosa; transição ondulada e abrupta.
<b>Btx<sub>3</sub></b>	80-105 cm, coloração variegada, úmida, composta de bruno-amarelado-claro (2,5Y 6/4), bruno-forte (7,5YR 5/8) e vermelho-escuro-acinzentado (2,5YR 3/2); franco argilo arenosa; maciça, extremamente dura; transição ondulada e clara.
<b>Bt<sub>4</sub></b>	105-148 cm, 105-163 cm, bruno –avermelhado-claro (2,5Y 6,5/4); franco argilo arenosa; maciça coesa, dura a muito dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição ondulada e abrupta.
<b>Bt<sub>5</sub></b>	148-200 cm+, 163-200 cm+, vermelho-claro-acinzentado (2,5Y 6/2); argila arenosa; maciça porosa, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.
<b>RAÍZES</b>	Muitas e finas no horizonte A, comuns e finas no E, poucas e finas no Bt <sub>1</sub> , raras e finas no Bth <sub>x2</sub> e ausente nos demais horizontes.
<b>OBSERVAÇÕES</b>	Horizonte Bt <sub>1</sub> material fragipanizado quebradiço. Bth <sub>x2</sub> fragipã Btx <sub>3</sub> material amarelado coeso Bt <sub>4</sub> material pálido friável, em processo de fragipanização. Entre o Btx <sub>3</sub> e o Bt <sub>4</sub> linha de ferro oxidado demarcando o limite do lençol freático. O horizonte Bt <sub>5</sub> apresenta material friável que se parte em lascas sem formar blocos.