



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbccs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

Brasil

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P.
FRACIONAMENTO E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLO CONTAMINADO,
INCUBADO COM MATERIAIS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS
Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 25, núm. 2, 2001, pp. 495-507
Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180218429026>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

FRACIONAMENTO E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLO CONTAMINADO, INCUBADO COM MATERIAIS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS⁽¹⁾

M. R. RIBEIRO-FILHO⁽²⁾, J. O. SIQUEIRA⁽³⁾,
N. CURI⁽³⁾ & J. B. P. SIMÃO⁽²⁾

RESUMO

Procedimentos baseados em alterações nas propriedades químicas podem atuar como agentes mitigadores da fitotoxicidade de metais pesados no solo. No entanto, é difícil predizer os efeitos de diferentes materiais sobre a disponibilidade de metais em solo contaminado simultaneamente por vários metais. O presente estudo, desenvolvido em solo proveniente de área de rejeitos de uma unidade de extração e industrialização de zinco da Companhia Mineira de Metais-CMM, em Três Marias (MG), objetivou avaliar os teores, a distribuição entre diferentes frações e a biodisponibilidade de Zn, Cd, Cu e Pb nesse solo, após incubação por seis meses com diferentes doses de carbonato, gesso, vermicomposto, serragem e Solomax. Após a incubação, retiraram-se amostras de cada tratamento para análises químicas de fracionamento de metais e extrações simples com DTPA e com Mehlich-1 e repicaram-se plântulas de *Mimosa caesalpiniaefolia* Benth. (sabiá) para o solo onde cresceram por 90 dias. Os tratamentos causaram alterações nas principais formas dos elementos no solo. Para o Zn, que apresenta os maiores teores nesse solo, houve efeito da aplicação de carbonato, que reduziu a fração trocável de 842 mg kg^{-1} , no controle, para 32 mg kg^{-1} . Houve também uma redução do Zn-trocável com a aplicação de Solomax. Os teores de Zn na parte aérea das plantas reduziram-se de $544,85 \text{ mg kg}^{-1}$, no controle, para $32,20 \text{ mg kg}^{-1}$ com a aplicação de carbonato. O Solomax reduziu em 87% o teor deste elemento nas plantas. Os demais materiais não exerceram efeitos consistentes sobre os teores dos metais na planta. A adição de materiais orgânicos aumentou o teor de Cu e de Pb na fração orgânica e residual, sem efeito na biodisponibilidade. O gesso aumentou a biodisponibilidade dos metais

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada ao CPGSNP-DCS, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Trabalho apresentado na FertBio/98, outubro de 1998, Caxambu (MG). Parcialmente financiado pelo convênio FAEPE/CMM e FAPEMIG. Recebido para publicação em agosto de 1999 e aprovado em dezembro de 2000.

⁽²⁾ Aluno de Pós-Graduação, CPGSNP, Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). Bolsista da CAPES. E-mail:mrffilho@ufla.br

⁽³⁾ Professor Titular do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. Bolsista do CNPq.

estudados, com exceção do Pb. Ao contrário do que foi verificado para os outros elementos, os teores de Cd na planta correlacionaram-se com as quantidades deste extraídas por DTPA (0,82**) e por Mehlich-1 (0,60**), e os de Zn com MgCl₂ (0,49*) e DTPA (0,49*). As extrações seqüencial e simples, com DTPA e Mehlich-1, evidenciaram efeitos diferenciados dos materiais sobre os metais no solo. O Cd foi o elemento com melhor previsão de biodisponibilidade pelos extratores utilizados. O emprego de carbonato foi o tratamento mais eficaz em reduzir a disponibilidade dos metais para *M. caesalpiniaeefolia*.

Termos de indexação: análise de solo, poluição do solo, extração seqüencial, *Mimosa caesalpiniaeefolia*, Mehlich-1, DTPA.

SUMMARY: FRACTIONING AND BIOAVAILABILITY OF HEAVY METALS IN CONTAMINATED SOIL, INCUBATED WITH ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS

Procedures based on modifications of chemical properties are potentially useful for mitigating phytotoxicity of heavy metals in soils. However, it is difficult to predict the effects of different ameliorating agents on the bioavailability of heavy metals in soil simultaneously contaminated with several metals. This study was developed in a soil from a dumping site of a zinc extraction and manufacturing industry-Companhia Mineira de Metais-CMM, located at Três Marias (MG), to assess content, fractioning and bioavailability of Zn, Cd, Cu and Pb in the soil, after incubation for six months using different doses of carbonate, gypsum, vermicompost, sawdust and Solomax, a commercial soil amendment. After incubation, samples were taken from each treatment for chemical analysis by means of single extractions or fractioning of the metals. *Mimosa caesalpiniaeefolia* Benth. (sabiá) seedlings were transplanted into the soil and allowed to grow for ninety days, and then harvested and analyzed for metal content. Ameliorants were found to affect the main fractions of the elements in the soil. For Zn, which has the highest concentration in this soil, carbonate amendment reduced its exchangeable fraction from 842 mg kg⁻¹ soil in the control to 32 mg kg⁻¹ soil. Solomax also reduced this Zn fraction in the soil. Similarly to what occurs in the soil, Zn uptake by *M. caesalpiniaeefolia* was also reduced from 544.85 mg kg⁻¹ of dry matter in the control to 32.20 mg kg⁻¹ for plants on carbonate-treated soil. Solomax reduced Zn in the plant by 87%. Other soil treatments exhibited no consistent effects on plant metal uptake. Organic amendments did not markedly affect metal bioavailability. Addition of gypsum enhanced bioavailability of all metals, except Pb. Contrary to what was found for other metals, Cd content in the plant was correlated with its extraction by DTPA (0.82**) and Mehlich-1 (0.60**), and Zn correlated with MgCl₂ (0.49*) and DTPA (0.49*). Both sequential and single extractions showed differentiated treatment effects on metal availability in soil. Prediction of bioavailability was best attained for Cd for all extractants. It was concluded that carbonate is the most efficient amendment for reducing metal availability to *M. caesalpiniaeefolia* plants.

Index terms: soil analysis, soil pollution, sequential extraction, *Mimosa caesalpiniaeefolia*, Mehlich-1, DTPA.

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo com metais pesados (MP) é cada vez mais freqüente e preocupante por causa do impacto negativo desses elementos no ecossistema. Diversos procedimentos têm sido propostos para reduzir a solubilidade e a concentração de metais, diminuindo seus efeitos poluidores no solo. Alguns destes procedimentos são: remoção da camada contaminada; adição de uma cobertura com solo não contaminado; lixiviação dos metais com ácidos ou quelatos; aplicação de corretivos capazes de elevar o pH, e adição de

materiais orgânicos (Levy et al., 1992; Li & Shuman, 1996; Vangronsveld & Ruttens, 1999). A adição, ou remoção, de solo é inviável em grandes áreas e a lixiviação dos metais pode causar outros problemas ambientais, como a contaminação de águas subterrâneas. Os procedimentos baseados em alterações nas propriedades químicas do solo podem atuar como agentes mitigadores dos efeitos do excesso de metais para os sistemas biológicos, favorecendo a revegetação de solos contaminados.

Por ser o solo um sistema dinâmico e complexo, resultante do arranjo de constituintes orgânicos, minerais e organominerais, é muito difícil predizer

como esses aditivos reduzem a biodisponibilidade dos metais no solo. Esta é governada principalmente por fenômenos de sorção de metais, processos químicos que regulam a mobilidade e biodisponibilidade destes elementos no solo (Singh & Steinnes, 1994). O processo de adsorção/dessorção é controlado pelo pH, potencial redox, força iônica, íons competidores e pelos constituintes do solo (orgânicos e minerais), sendo a importância relativa desses fatores diferente para os diversos metais e condições físico-químicas do sistema (McBride, 1994). A adição de substâncias químicas e matéria orgânica altera as reações químicas e o equilíbrio dos metais no solo, modificando as formas em que estes ocorrem e sua atividade no sistema.

Os efeitos do pH nos processos de adsorção, na solubilidade e na mobilidade dos MP no solo são bastante conhecidos (Harter, 1983; Reddy et al., 1995). Pombo (1995), trabalhando com diversos solos do Rio Grande do Sul, verificou que o valor de pH, os teores de matéria orgânica e de argila e a capacidade de troca de cátions foram as características que revelaram maior influência na sorção de cádmio. Em um estudo comparativo em solos contaminados, Albasel & Cottenie (1985) verificaram que a calagem foi mais eficiente em reduzir a disponibilidade de Zn, Cu e Pb para as plantas que a turfa e os agentes quelantes. Gomes (1996) e Matos et al. (1996) constataram que a calagem reduzia a solubilidade dos metais em Latossolos brasileiros.

Métodos, como extrações químicas simples ou seqüenciais, especialmente esta última, permitem fazer inferências sobre a biodisponibilidade dos metais no solo e, no caso específico da extração seqüencial, conhecer o "equilíbrio", ou seja, as formas dos metais em determinado tratamento (Petruzzelli et al., 1985; Amaral Sobrinho et al., 1997).

É importante ressaltar a grande dificuldade em avaliar a disponibilidade de metais no solo, avaliação esta imprescindível a qualquer trabalho relacionado com a contaminação do solo por MP. Vários trabalhos têm tentado correlacionar métodos de extração simples com biodisponibilidade (Korcak & Fanning, 1978; Abreu et al., 1995), obtendo-se resultados que variam de acordo com as condições do estudo, sendo raros os trabalhos brasileiros que relacionam extração seqüencial e biodisponibilidade.

Sanchez et al. (1999), estudando as formas de Cd, Pb e Zn em solos e a absorção pelas plantas, verificaram que houve correlação entre o teor de Cd nas plantas e o total do elemento no solo por ele apresentar a soma das formas trocáveis e carbonato (possivelmente a porção biodisponível) no solo próxima a 50% do total do elemento. Já Quian et al. (1996) não obtiveram correlações consistentes entre concentrações de metais em plantas e frações individualizadas do solo por extração seqüencial; segundo estes autores, procedimentos de extração

seqüencial apenas são úteis para prever a biodisponibilidade de metais se associados a modelos de regressões múltiplas.

Em várias partes do mundo, incluindo o Brasil, existem áreas com solos contaminados com MP e que precisam ser reabilitados. Programas com esta finalidade geralmente incluem diagnóstico da área, análise de risco, estratégias de mitigação da fitotoxicidade e seleção de plantas e microrganismos tolerantes ao excesso de metais.

Este trabalho objetivou avaliar os teores, a distribuição entre diferentes frações e a biodisponibilidade de Zn, Cd, Cu e Pb em solo contaminado com estes metais, após tratamento com diferentes doses de carbonato, gesso, vermicomposto, serragem e Solomax (produto comercial). Pretendeu, ainda, avaliar as relações entre as frações extraídas do solo e a sua biodisponibilidade, bem como a efetividade desses materiais em reduzir a disponibilidade dos metais no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo desenvolveu-se em solo proveniente de área de rejeitos de uma unidade de extração e industrialização de zinco da Companhia Mineira de Metais-CMM, localizada no município de Três Marias (MG). O local selecionado para coleta do solo, classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (EMBRAPA, 1999), apresenta-se sem vegetação, em estádio avançado de degradação ambiental em razão da presença de Zn, Cd, Cu e Pb em concentrações muito elevadas (Ribeiro-Filho et al., 1999).

Coletou-se uma amostra composta (0-40 cm de profundidade), a qual foi transportada para Lavras, onde foi seca ao ar, peneirada (malha de 5 mm) e armazenada até ser usada nos ensaios. Essa amostra apresentou um teor de óxidos de ferro livres totais de 37,5 g kg⁻¹, extraído pelo método do DCB (ditionito-citrato-bicarbonato de sódio) (Mehra & Jackson, 1960), 430 g kg⁻¹ de areia, 350 g kg⁻¹ de silte e 220 g kg⁻¹ de argila, obtidos pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1997).

Os demais atributos químicos podem ser encontrados no solo controle (CMM) (Quadro 1). O pH foi determinado na relação 1,0:2,5 (solo:água); Ca, Mg e Al trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e analisados por titulometria (EMBRAPA, 1997); P e K disponíveis foram obtidos com extrator Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) e determinados, respectivamente, por colorimetria e fotometria de chama (Vettori, 1969; EMBRAPA, 1997). A acidez potencial (H + Al) foi avaliada de forma indireta, por meio de solução SMP (Quaggio et al., 1985). O carbono orgânico foi determinado pelo método colorimétrico por digestão por bicromato de

sódio (Raij et al., 1987). A saturação por bases foi determinada de forma indireta pelos valores de acidez potencial e bases trocáveis. A análise mineralógica da fração argila saturada com Na^+ deste solo, por difração de raios X, revelou a presença de mica, caulinata, gibbsita, goethita e quartzo.

Adicionaram-se às amostras de solo uma mistura de $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3$, na relação 4:1, gesso, vermicomposto, serragem de eucalipto e um condicionador de solo comercial à base de turfa corrigida com calcário (Solomax da Eucatex-SP).

Os critérios para definição das doses (Quadro 1) foram os seguintes: doses de carbonato, definidas a partir de uma curva de incubação, visando atingir pH 8,0; gesso, calculadas com base nas quantidades de Ca dos tratamentos com carbonato, já que não existia um método em que se pudesse basear para a recomendação de gesso para a situação estudada; para os materiais orgânicos, definidas com base em ensaios prévios. As doses de serragem diferiram daquelas dos outros dois tipos de materiais orgânicos pela sua baixa densidade; a dose 280 g kg^{-1} de serragem corresponde ao mesmo volume de material da dose 400 g kg^{-1} de vermicomposto. As doses desses produtos foram devidamente misturadas e incubadas em vasos de polietileno de 3 dm³, com umidade mantida próxima à capacidade de campo, por seis meses. Os vasos foram então mantidos em casa de vegetação em delineamento inteiramente casualizado com três repetições.

Após a incubação, retiraram-se amostras compostas de cada tratamento para análises de pH em água, carbono orgânico, Ca, Mg e Al trocáveis, acidez potencial, P e K disponíveis, conforme já mencionado, e fracionamento dos metais. Os teores e as frações dos metais foram obtidos por extração seqüencial, de acordo com Tessier et al. (1979), e extrações simples, utilizando os extratores DTPA (Lindsay & Norvell, 1978), modificando a relação solo:solução para 1:5, e Mehlich-1, na relação solo:solução 1:10, conforme Mehlich (1953). Os teores extraídos por DTPA e Mehlich-1 foram submetidos a análise de regressão, conforme descrito mais adiante, para possibilitar a comparação de resultados.

O fracionamento consistiu de cinco extrações em seqüência: a primeira, com MgCl_2 (1 mol L⁻¹) a pH 7,0, para extraer os metais solúveis e adsorvidos à superfície dos colóides graças às forças eletrostáticas; a segunda, com NaOAc/HOAc (1 mol L⁻¹) a pH 5,0, para extraer preferencialmente os metais na forma de carbonatos; a terceira, com $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ (0,04 mol L⁻¹) em HOAc a 25% (v/v), para extraer os metais ligados a óxidos de Fe e de Mn; a quarta com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$, ajustado para pH 2,0, com subsequente extração com NH_4OAc (3,2 mol L⁻¹) em HNO_3 a 20% (v/v), com o objetivo de retirar os metais ligados à matéria orgânica, e, finalmente, o resíduo é digerido por uma mistura, na proporção de 5:1, de HF/HClO₄ concentrados, para então extrair

Quadro 1. Atributos químicos do solo após aplicação dos diferentes tratamentos e incubação por seis meses

Tratamento (Dose) ⁽¹⁾	pH	MO ⁽²⁾	P	K	Ca + Mg	H + Al	t ⁽³⁾	V ⁽⁴⁾
			g kg^{-1}	— mg kg^{-1} —	—— mmol _c dm ⁻³ ——			%
Controle (CMM)	6,5	15	27	69	28	17	30	64
Carbonato (2)	7,5	16	17	73	54	11	56	84
Carbonato (4)	7,9	16	23	72	66	07	68	88
Carbonato (8)	8,0	16	19	64	69	07	71	89
Carbonato (16)	8,2	16	15	51	71	07	72	91
Gesso (3,5)	6,3	15	30	81	83	19	85	82
Gesso (7)	6,4	16	32	81	121	19	123	87
Gesso (14)	6,4	15	36	78	204	19	206	92
Gesso (28)	6,5	16	48	76	412	17	414	96
Vermicomp. (100)	6,5	31	31	194	72	21	77	79
Vermicomp. (200)	6,6	60	76	290	114	23	121	84
Vermicomp. (400)	6,5	103	102	400	155	23	165	88
Serragem (70)	6,3	51	25	87	35	21	37	64
Serragem (140)	6,2	80	23	84	31	19	33	64
Serragem (280)	6,4	166	17	70	28	17	30	64
Solomax (100)	7,0	208	23	57	103	17	105	86
Solomax (200)	7,2	147	16	61	146	19	148	89
Solomax (400)	7,1	190	11	59	213	19	215	92

⁽¹⁾ Os números correspondem às respectivas doses, aplicadas em g kg^{-1} de solo (na base de material seco). ⁽²⁾ MO = Matéria orgânica.

⁽³⁾ t = CTC efetiva. ⁽⁴⁾ V = Saturação por bases.

os metais possivelmente presos às estruturas cristalinas de minerais. Os procedimentos específicos utilizados em cada etapa, assim como o tempo de agitação e a relação solo/solução, foram efetuados como descritos por Tessier et al. (1979), método também utilizado e descrito por Amaral Sobrinho (1993).

Os teores de metais nos extratos foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (ICP/AES), representando os dados a média de três repetições.

Após a retirada das amostras para análises, plântulas de *Mimosa caesalpiniæfolia* Benth. (sabiá) foram transplantadas (uma planta/vaso) para os vasos com os tratamentos. O sabiá, uma leguminosa arbórea, foi escolhida como planta-teste por apresentar boa tolerância à contaminação e fácil visualização dos sintomas de fitotoxicidade (Marques et al., 2000). As mudas foram produzidas em bandejas tipo "plantágil", utilizando um substrato composto de Latossolo Vermelho distrófico (EMBRAPA, 1999), areia lavada, vermicomposto e fosfato de araxá, na proporção de 4:3:2:1, respectivamente, todas inoculadas com as estirpes BR 3405 e BR 3451 de *Rhizobium* sp. e com o fungo micorrízico *Glomus etunicatum* Becker e Gerdemann, onde foram mantidas por 90 dias antes de serem transplantadas para os vasos com os tratamentos, onde cresceram por mais 90 dias, quando então foram cortadas para análise dos teores dos metais na parte aérea. Em nenhuma fase de crescimento, as plantas receberam qualquer adubação.

Amostras da matéria seca foram submetidas à digestão nítrico-perclórica, conforme descrito em Jackson (1970), e determinação dos teores dos metais nos extratos por ICP/AES. Os teores de metais na parte aérea das plantas foram empregados como índice da disponibilidade desses elementos, conforme sugerido por Abreu et al. (1995, 1996). Com os teores, foram realizadas análises de regressão, utilizando o programa TableCurve 2.03 (Jandel Corporation), escolhendo modelos de maior coeficiente de determinação (R^2) e testando sua significância, sendo calculados também os coeficientes de correlação linear entre os teores na planta e as frações dos metais obtidas no solo pelos diferentes procedimentos de extração empregados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química do solo utilizado no estudo revelou não ter ele apresentado grandes limitações à fertilidade (Quadro 1), revelando acidez fraca, teores elevados de P e K, teores médios de Ca e Mg e saturação por bases acima de 50%. No entanto, este solo mostrou teores totais elevados de alguns metais pesados, como Zn ($18.683 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd

(156 mg kg^{-1}), Cu (1.777 mg kg^{-1}) e Pb (551 mg kg^{-1}), totais estes obtidos pela soma das cinco extrações do fracionamento. Estes teores foram bem superiores aos normalmente encontrados em materiais de solo (Lindsay, 1979; Alloway, 1990; McBride, 1994) e aos níveis máximos permitidos pela Comunidade Econômica Européia (Chaudri et al., 1993), que são: de 150 mg kg^{-1} , para Zn; 3 mg kg^{-1} , para Cd; 140 mg kg^{-1} , para Cu; e 50 mg kg^{-1} , para Pb. Portanto, o solo estudado apresentou concentrações excessivas de metais pesados, responsáveis pelo seu avançado estádio de degradação (Ribeiro-Filho et al., 1999) e pelas dificuldades em promover a revegetação da área.

A aplicação dos diferentes materiais influenciou os atributos químicos do solo (Quadro 1). A aplicação de calcário provocou uma alteração considerável no pH, que variou de 6,5, no controle, até 8,2, na maior dose, e elevou a CTC efetiva de $30 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, no controle, para $72 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, na maior dose, além de ter elevado a saturação por bases. A aplicação de gesso elevou os teores de Ca e a CTC efetiva, que atingiu $414 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, na maior dose, não havendo alteração nos valores de pH; é possível que ocorra, nesses valores de CTC efetiva resultantes da aplicação de gesso, um efeito do excesso de Ca, no entanto, o gesso pode gerar cargas por troca de ligantes envolvendo o íon SO_4^{2-} . O vermicomposto e a serragem elevaram os teores de matéria orgânica do solo, tendo o vermicomposto também apresentado efeito positivo no P, K, Ca e Mg e na CTC efetiva, que atingiu $165 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na maior dose, e o Solamax elevado o pH até 7,2, como também os teores de K, Ca e Mg e a CTC efetiva, que atingiu $215 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na maior dose. A relação destas alterações com os efeitos dos materiais sobre as formas e disponibilidade dos metais é discutida ao longo deste artigo.

Nas figuras 1 e 2, encontram-se somente as frações que tiveram maior influência dos tratamentos. Para o Zn, observa-se um efeito marcante da aplicação de carbonato na redução da fração trocável (Figura 1a), diminuindo de 842 mg kg^{-1} , no tratamento sem carbonato, para apenas 32 mg kg^{-1} , na dose mais alta deste corretivo, correspondendo a uma redução de mais de 95% nesta fração no solo. Esta porção de metais foi deslocada para a fração residual, que teve um aumento de até 70% com a aplicação de carbonato, enquanto as outras frações apresentaram poucas variações. O Zn-residual passou de 912 mg kg^{-1} , no controle, para 1.555 mg kg^{-1} , na dose mais alta de carbonato.

Os tratamentos com materiais orgânicos também alteraram a distribuição do Zn entre as diferentes frações, sendo seu efeito bem evidente na redução de Zn-carbonato (Figura 1b). O vermicomposto provocou, nas duas primeiras doses, pequeno aumento do Zn na fração trocável, já a serragem aumentou consideravelmente o Zn nesta fração,

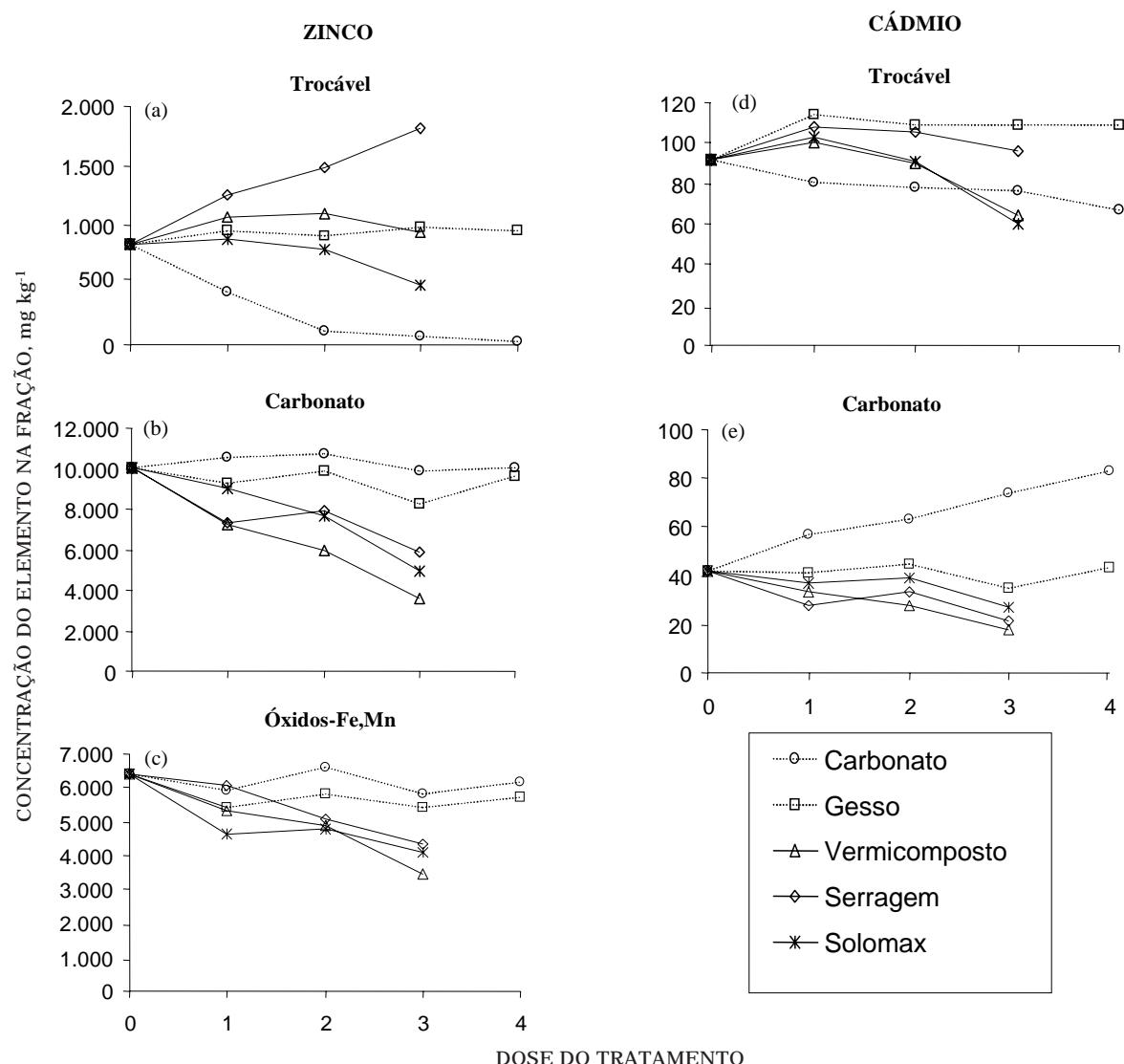


Figura 1. Concentrações de Zn e Cd nas diferentes frações, considerando o tratamento de solo contaminado com diferentes agentes mitigadores da toxidez. Doses correspondentes conforme quadro 1.

atingindo 1.809 mg kg^{-1} na sua maior dose, um acréscimo de mais de 100%. O Solomax foi o que mais se destacou entre os materiais orgânicos utilizados, pois provocou uma diminuição em Zn-trocável e Zn-carbonato. Observou-se também uma diminuição da fração óxidos com a aplicação dos materiais orgânicos (Figura 1c). A aplicação de gesso não alterou a distribuição do Zn entre as diferentes frações analisadas.

O Cd predominou na fração trocável e carbonato, variando também apenas entre estas duas frações (Figura 1d). Houve uma diminuição de Cd-trocável com a aplicação de carbonato, com consequente aumento da fração carbonato (Figura 1e), bem como

uma diminuição de Cd-trocável nos tratamentos com vermicomposto e Solomax. Nesses tratamentos, a fração Cd-trocável foi diminuída de 92 mg kg^{-1} , no controle, para 67 mg kg^{-1} na maior dose de carbonato, 64 mg kg^{-1} na maior dose de vermicomposto e 60 mg kg^{-1} na maior dose de Solomax. Doses baixas de vermicomposto e Solomax provocaram aumento de Cd-trocável para 103 mg kg^{-1} e 100 mg kg^{-1} , respectivamente, a qual decresceu nas maiores dosagens. Os tratamentos com gesso e serragem apresentaram poucos efeitos na distribuição do Cd, tendo o gesso elevado a fração Cd-trocável. A serragem seguiu a mesma tendência dos tratamentos com vermicomposto e Solomax,

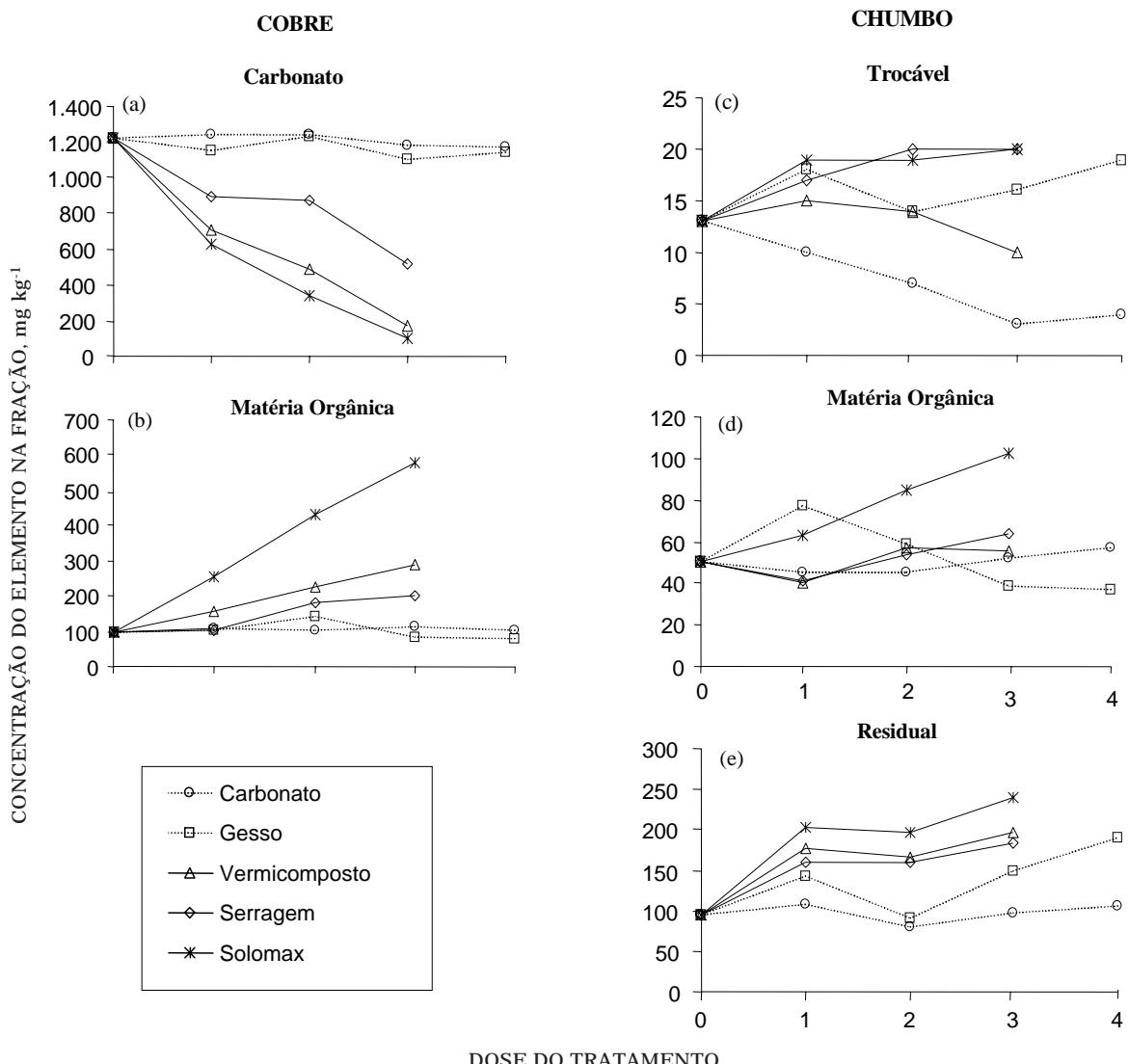


Figura 2. Concentrações de Cu e Pb nas diferentes frações, considerando o tratamento de solo contaminado com diferentes agentes mitigadores da toxidez. Doses correspondentes conforme quadro 1.

provocando um aumento de Cd-trocável nas primeiras dosagens, o qual diminui progressivamente nas dosagens subsequentes, acompanhando também uma redução de Cd-carbonato. Como o Cd ocorre quase que exclusivamente nas frações trocáveis e carbonato, as demais não são apresentadas aqui.

A distribuição do Cu entre as diferentes frações foi influenciada especialmente pelos materiais orgânicos (Figuras 2a e 2b). A aplicação de carbonato e gesso praticamente não influenciou as formas desse elemento. O carbonato apenas teve um efeito considerável na sua maior dose, provocando um aumento da fração residual, com elevação dos teores de 58 mg kg^{-1} , no controle, para 182 mg kg^{-1} , na referida dose.

Com a aplicação dos materiais orgânicos, percebeu-se redução do Cu na fração carbonato, de 1.225 mg kg^{-1} , no controle, para $167, 519$ e 96 mg kg^{-1} , nas maiores doses de vermicomposto, serragem e Solomax, respectivamente, e um aumento da fração orgânica de 98 mg kg^{-1} , no controle, para $288, 202$ e 580 mg kg^{-1} , nas maiores doses dos respectivos materiais. O Cu ocorreu em baixa concentração na fração trocável, apresentando média de apenas 3 mg kg^{-1} nos diversos tratamentos. A aplicação dos materiais orgânicos causou diminuição de Cu ligado a óxidos, sendo isto mais evidente na maior dose de Solomax, que diminuiu os teores de 396 mg kg^{-1} , no controle, para até 185 mg kg^{-1} naquela dose,

evidenciando o maior favorecimento da associação deste metal com material orgânico (Alloway, 1990; McBride et al., 1997).

As frações de Pb foram bastante influenciadas pelos tratamentos com materiais orgânicos (Figuras 2c, 2d e 2e). Nesses tratamentos, apesar de ter aumentado a concentração na fração orgânica no solo, notou-se maior aumento da fração residual, em virtude da afinidade deste elemento por formas mais estáveis no solo (Sheppard & Thibault, 1992). O Pb apareceu em pequenas quantidades na fração trocável, tendo estes baixos teores diminuído com aplicação de carbonato. Quanto à fração residual, a serragem, o vermicomposto e o Solomax aumentaram o Pb-residual para 184,196 e 239 mg kg⁻¹, respectivamente, em suas doses mais altas, quando era de 95 mg kg⁻¹ no controle. É importante ressaltar que o Pb foi o único elemento a apresentar alguma alteração considerável com a aplicação de gesso, verificando-se um aumento da fração residual em relação ao controle, atingindo 190 mg kg⁻¹ na maior dose deste material.

O fracionamento químico desses elementos no solo, sob efeito dos diferentes materiais, mostrou que o carbonato teve grande influência na diminuição dos metais na fração trocável, principalmente para o Zn e o Pb. Tal comportamento deveu-se ao fato de terem estes metais sua solubilidade controlada pelo pH do solo, conforme amplamente documentado (Alloway, 1990; McBride et al., 1997). Esta diminuição também foi observada para o Cd, embora mereça destacar que os metais foram deslocados apenas para a fração carbonato, já que este material apenas elevou o pH, alterando muito pouco os valores de CTC efetiva.

A adição de gesso, que promoveu uma elevação da CTC efetiva, não alterou a distribuição dos metais em decorrência, possivelmente, da competição do Ca pelos novos sítios de adsorção, desfavorecendo a associação dos metais a esses sítios, com exceção do Pb. O gesso provocou aumento da solubilidade dos metais possivelmente por meio do deslocamento destes do complexo de troca Ca.

A adição de materiais orgânicos, como o vermicomposto e o Solomax, com a elevação dos teores de matéria orgânica e da CTC efetiva, mostrou ser uma boa opção para reduzir a solubilidade de Cu e Pb. É conhecido que o Pb forma ligações mais estáveis, e que o Cu se liga principalmente à matéria orgânica, pela qual este elemento tem maior afinidade (Alloway, 1990; Sheppard & Thibault, 1992; McBride et al., 1997). A serragem, que não alterou a CTC efetiva do solo, teve influência apenas para o Cu, possivelmente complexado por compostos orgânicos. Deve-se considerar que a adição de matéria orgânica promove o deslocamento de metais de outros sítios de adsorção (McBride et al., 1997), podendo os metais com maior afinidade pela matéria

orgânica, como Cu e Pb, serem facilmente adsorvidos; no entanto, estes complexos orgânicos podem ser muito solúveis. O tratamento com Solomax, que promoveu uma elevação do pH do solo e elevação da CTC efetiva e dos teores de matéria orgânica, agiu de forma positiva na diminuição da solubilidade do Zn, Cd, Cu e Pb, indicando seu uso como um promissor agente mitigador da contaminação de metais pesados no solo.

Os teores dos metais extraídos pelo Mehlich-1 e pelo DTPA (Quadro 2), que são extractores desenvolvidos para obter a fração dos elementos disponíveis às plantas, diferem daqueles obtidos pela extração seqüencial, com relação ao efeito dos tratamentos. Para o Zn, a extração por Mehlich-1 indicou diminuição dos seus teores em todos os tratamentos, enquanto a extração com DTPA revelou aumento dos seus teores em todos os tratamentos, exceto no com carbonato, que manteve os teores num mesmo nível. Já para o Cd, o extrator Mehlich-1 indicou uma diminuição dos teores deste elemento com a aplicação de vermicomposto, serragem e Solomax, enquanto o DTPA apenas indicou diminuição da solubilidade para o tratamento com carbonato. O Cu apresentou diminuição dos seus teores em todos os tratamentos estudados, com exceção do gesso, para os dois extractores. Para o Pb, foi verificado comportamento semelhante ao do Zn, com o Mehlich-1 indicando diminuição da solubilidade sob efeito dos tratamentos, enquanto o DTPA não revelou efeito dos tratamentos ou mesmo aumento da solubilidade.

Os teores extraídos por Mehlich-1 (Quadro 2) demonstraram que os tratamentos estariam predominantemente influenciando as cargas de superfície, favorecendo a adsorção do metal, ao invés de favorecer a formação de precipitados, os quais seriam solúveis com Mehlich-1 (condições ácidas), o que pode explicar o fato de sempre haver decréscimo dos teores extraídos por este extrator sob efeito dos tratamentos.

Como já verificado em outro estudo com este solo (Ribeiro-Filho et al., 1999), o Mehlich-1 extraiu também sempre maiores quantidades dos metais estudados que o DTPA, indicando serem esses metais fracamente adsorvidos aos constituintes do solo (Li & Shuman, 1997) e sua extração bastante dependente do pH da solução extratora. Por outro lado, de acordo com Norwell (1984) e O'Connor (1988), os baixos teores obtidos pelo DTPA podem estar relacionados com a excessiva quantidade de metais no solo, o que pode exceder a capacidade quelante deste extrator.

Assim como observado com as extrações químicas, os teores de Zn na parte aérea das plantas sofreram grande diminuição com a aplicação de carbonato, baixando de 544,85 mg kg⁻¹, no controle, para 32,20 mg kg⁻¹, na dose de 8 g kg⁻¹ deste material

Quadro 2. Regressão dos teores de Zn, Cd, Cu e Pb obtidos pelo uso da solução de DTPA a pH 7,3 e Mehlich-1 nos diferentes tratamentos

Tratamento (metal)	DTPA		Mehlich-1	
	Regressão ⁽¹⁾		Regressão	
	Modelo	R ²	Modelo	R ²
Carbonato (Zn)	ns	-	$y = 20074,38 - 773,05x^{1.5} + 364,60x^2 - 50,54x^{2.5}$	0,99**
Carbonato (Cd)	$y = 51,08 - 9,63x + 1,51x^{1.5} + 11,34x^{0.5}$	0,98*	ns	-
Carbonato (Cu)	$y = 476,55 - 17,34x + 1,69x^2 - 0,05x^3$	0,96*	$y = 1901,86 - 3,27x^{2.5} + 0,63x^3 - 22,30x^{0.5}$	0,99**
Carbonato (Pb)	ns	-	$y = 325,90 - 0,88x^{2.5} + 0,18x^3 - 3,61x^{0.5}$	0,99**
Gesso (Zn)	$y = 1393,20 + 0,12x^2 - 0,003x^3 - 216,09e^{-x}$	0,99**	$y = 20041,22 + 133,74x^{1.5} - 19,20x^2 - 1402,74x^{0.5}$	0,99**
Gesso (Cd)	$y = 60,17 + 2,16x - 0,26x^{1.5} - 9,16e^{-x}$	0,99*	ns	-
Gesso (Cu)	ns	-	ns	-
Gesso (Pb)	$y = 5,00 - 0,14x + 1,86x^{0.5} + 1,00e^{-x}$	0,99*	$y = 311,35 - 0,76x^2 + 0,11x^{2.5} + 15,50e^{-x}$	0,99**
Vermicomp. (Zn)	$y = 1179,02 - 1,53x + 41,78x^{0.5}$	0,99**	$y = 20052,78 - 40,71x + 0,00007x^3$	0,99**
Vermicomp. (Cd)	ns	-	$y = 172,29 - 0,001x^2 + 0,000002x^3$	0,99**
Vermicomp. (Cu)	$y = (472,53 - 0,31x)/(1 + 0,003x)$	0,99**	$y = 1910,61 - 4,74x + 0,0035x^2$	0,99**
Vermicomp. (Pb)	ns	-	$y = 326,99 - 0,20x - 7,14x^{0.5}$	0,99**
Serragem (Zn)	$y = 1178,33 - 2,16x + 55,81x^{0.5}$	0,99**	$y = 20010,76 - 5,00x^{1.5} + 0,013x^{2.5}$	0,99**
Serragem (Cd)	ns	-	$y = 171,80 - 0,005x^2 + 0,0002x^{2.5}$	0,99**
Serragem (Cu)	$y = 474,22 - 0,32x - 10,83x^{0.5}$	0,99**	$y = 1913,36 - 4,33x + 0,000007x^3$	0,99**
Serragem (Pb)	ns	-	$y = 324,44 - 0,0000002x^3 - 8,89x^{0.5}$	0,99**
Solomax (Zn)	$y = 1179,60 - 2,05x + 48,72x^{0.5}$	0,98**	$y = 20058,95 - 1,69x - 682,83x^{0.5}$	0,99**
Solomax (Cd)	$y = 51,06 - 0,08x + 0,97x^{0.5}$	0,99*	$y = 172,50 - 0,37x + 0,000006x^3$	0,99**
Solomax (Cu)	$y = 474,56 + 0,000001x^3 - 20,59x^{0.5}$	0,99**	$y = (1902,20 - 2,80x)/(1 + 0,004x)$	0,99**
Solomax (Pb)	$y = 7,13 + 0,0000008x^3 + 0,33x^{0.5}$	0,99*	$y = 326,43 + 0,13x - 15,71x^{0.5}$	0,99**

⁽¹⁾ Sendo y = Metal extraído pelo DTPA ou M-1, em mg kg⁻¹, e x = dose do respectivo tratamento, em g kg⁻¹, conforme o quadro 1. ns Não-Significativo, * Significativo a 5%, ** Significativo a 1%.

(Figura 3). A diminuição no teor de Zn na planta também foi conseguida com a adição de Solomax, que diminuiu em 87% o teor deste elemento. A adição de serragem e vermicomposto apenas diminuiu o teor de Zn na maior dose, enquanto o gesso apresentou um efeito inverso ao dos demais tratamentos, aumentando o teor deste elemento na parte aérea das plantas, atingindo 749,98 mg kg⁻¹ de matéria seca na dose de 7 g kg⁻¹.

O Cd também teve seu teor diminuído com a aplicação de carbonato e Solomax, variando os teores de 12,65 e 13,05 mg kg⁻¹, no controle, até 3,61 e 2,54 mg kg⁻¹, nas maiores doses destes materiais, respectivamente. O vermicomposto, apesar de ter provocado um aumento no teor de Cd nas duas primeiras doses, diminuiu em 53% seu teor na maior dose, já a serragem apresentou para o Cd o mesmo comportamento visto para o Zn, ou seja, diminuiu o teor deste elemento apenas na maior dose. O gesso também provocou um aumento no teor de Cd na parte aérea das plantas, atingindo 56,34 mg kg⁻¹ na dose de 7 g kg⁻¹ deste material. Nesta mesma dose, verificou-se também maior teor de Zn.

O Cu só teve seu teor diminuído pela aplicação de carbonato, que reduziu seu teor de 6,13 mg kg⁻¹, no controle, para 2,74 mg kg⁻¹, na dose de 8 g kg⁻¹ deste material (Figura 3). Vermicomposto, serragem

e Solomax não alteraram o teor de Cu na parte aérea das plantas, já o gesso elevou o teor deste elemento para 11,94 mg kg⁻¹ na dose de 3,5 g kg⁻¹. Os teores do Pb foram pouco influenciados pela aplicação dos tratamentos, sendo observadas apenas pequenas alterações com a aplicação de serragem. Neste tratamento, os teores diminuíram de 3,87 mg kg⁻¹, no controle, para 2,82 mg kg⁻¹, na primeira dose. A adição de vermicomposto e Solomax aumentou em 56% e 55%, respectivamente, os teores deste elemento na parte aérea das plantas.

Analizando conjuntamente os resultados da extração seqüencial dos metais do solo com os dos teores destes na planta, algumas inferências podem ser tiradas entre as frações obtidas e a sua biodisponibilidade. Verificou-se que a diminuição dos teores trocáveis de Zn e Cd pela aplicação de carbonato e Solomax foi refletida na disponibilidade, com a redução dos teores desses elementos na parte aérea das plantas, demonstrando a importância do reservatório trocável para a disponibilidade destes no solo. É interessante observar que, para Zn e Cd, a aplicação dos materiais orgânicos vermicomposto e serragem, apesar de ter alterado a distribuição entre as diferentes frações extraídas, apenas reduziu seus teores na planta na maior dosagem, indicando a reduzida influência destes na biodisponibilidade dos metais no solo.

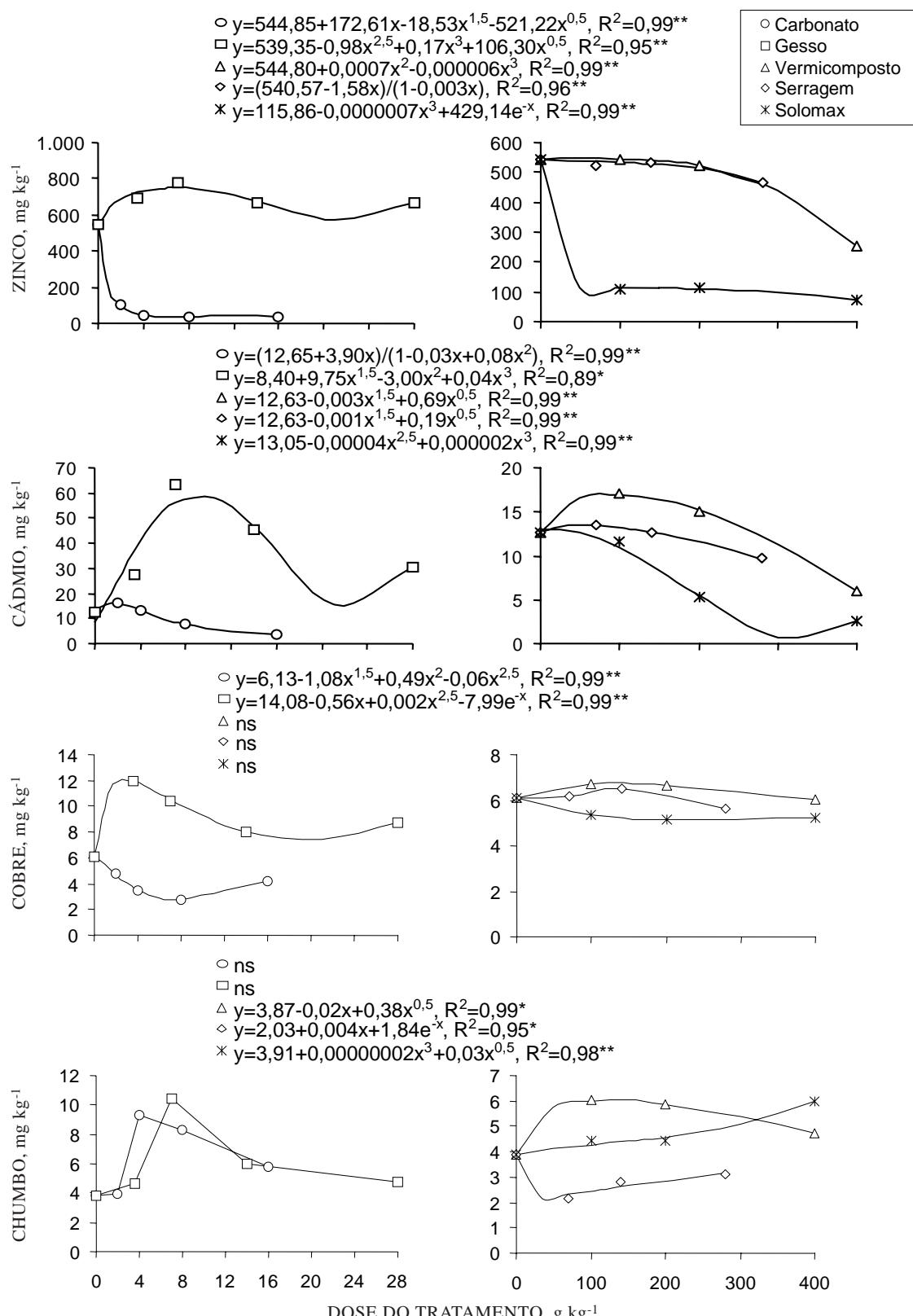


Figura 3. Regressão dos teores de Zn, Cd, Cu e Pb na parte aérea de plantas de *M. caesalpiniaeefolia* Benth. (sabiá) cultivadas sob efeito de diferentes agentes mitigadores da toxidez.

Para o Cu e o Pb, os resultados do fracionamento indicaram ter sido tais elementos deslocados para a fração orgânica com aplicação de vermicomposto e Solomax, ressaltando que o Pb foi deslocado preferencialmente para a fração residual, o que leva a supor a redução da sua disponibilidade com a aplicação desses materiais. Efeito semelhante também ocorreu com a aplicação de serragem, que elevou os teores de Cu na fração orgânica.

Entretanto, essa diminuição de disponibilidade não corroborou o observado para os metais na planta, onde a aplicação dos materiais orgânicos não afetou os teores de metais na parte aérea das plantas para o Cu e até elevou os teores de Pb em mais de 50%, no caso das doses mais altas de vermicomposto e Solomax, não havendo também efeito nos teores de Pb com a aplicação de serragem. Provavelmente, a fração orgânica que ocorre nessas condições é parcialmente disponível a *M. caesalpiniaeefolia*, o que pode variar muito com o tipo de matéria orgânica e condições do solo, e indica que se deve ter cautela na interpretação de dados obtidos de extração seqüencial, onde normalmente se consideram os metais ligados à matéria orgânica como mais estáveis, e de menor mobilidade e, ou, biodisponibilidade (Cañadas et al., 1986; Ramos et al., 1994).

Correlações lineares entre frações dos metais no solo e concentração de metais na parte aérea são importantes para se tentar entender a relação entre formas químicas no solo e biodisponibilidade ou absorção pela planta. Para teores trocáveis (extração com $MgCl_2$), apenas o Zn mostrou relação positiva significativa entre o teor no solo e na planta (Quadro 3), relação esta idêntica àquela encontrada para teores extraídos com DTPA.

Ao se correlacionar a soma dos teores obtidos pelos dois primeiros extractores do fracionamento ($MgCl_2 + NaOAc/HOAc$), apenas foi observada correlação positiva significativa para o Cd. Isto torna-se relevante pois essas duas primeiras frações correspondem às aquelas consideradas potencialmente disponíveis pelos estudos com extração seqüencial (Tessier et al., 1979; Cañadas et al., 1986). Os teores de Cd na planta também apresentaram altas correlações ($p < 0,01$) com DTPA e Mehlich-1, indicando serem esses dois extractores adequados para prever a biodisponibilidade desse elemento em solo contaminado. Verificou-se também relação inversa entre o teor de Cd na planta e o extraído nas frações oxídicas, matéria orgânica e residual, indicando não estar o Cd destas frações disponível às plantas.

Para o Cu e o Pb, não houve correlação entre as várias frações extraídas do solo e os teores na planta, indicando a dificuldade de predizer a biodisponibilidade desses dois elementos por meio de extrações simples ou seqüenciais (Abreu et al., 1995, 1996). Este cenário é ainda mais complicado em se tratando de solo multicontaminado, considerando o comportamento diferenciado dos metais no solo, efeitos na planta e respostas aos agentes mitigadores da toxidez.

Com exceção do Cd e do Zn, os teores dos metais em cada fração ou extratos não se correlacionaram com os teores na planta, aqui considerados indicativos da biodisponibilidade. As dificuldades em relacionar quantidades obtidas por diversos extractores com biodisponibilidade são bem conhecidas (Quian et al., 1996), mesmo quando se trata de solos com baixas concentrações de metais, conforme constatado por Abreu et al. (1995).

Quadro 3. Correlações lineares entre os teores de metais na parte aérea de plantas de *M. caesalpiniaeefolia* Benth. (sabiá) e as frações determinadas no solo nos diversos tratamentos

Fração do elemento no solo	Concentração de metal na parte aérea			
	Zn	Cd	Cu	Pb
Trocável ($MgCl_2$)	0,49*	0,31ns	0,23ns	-0,37ns
Carbonato ($NaOAc/HOAc$)	-0,24ns	-0,18ns	0,19ns	0,10ns
Trocável + Carbonato ⁽¹⁾	0,10ns	0,48*	0,20ns	0,08ns
Óxidos-Fe,Mn ($NH_2OH \cdot HCl/HOAc$)	-0,16ns	-0,41*	-0,04ns	0,38ns
Matéria Orgânica (H_2O_2/HNO_3)	0,11ns	-0,52*	-0,20ns	0,12ns
Residual ($HF/HClO_4$)	-0,16ns	-0,41*	-0,22ns	-0,26ns
Total	0,14ns	0,46*	0,14ns	-0,25ns
DTPA	0,49*	0,82**	0,29ns	0,17ns
Mehlich-1	0,39ns	0,60**	0,40ns	0,20ns

⁽¹⁾Trocável + Carbonato refere-se à soma dos teores extraídos por $MgCl_2$ e $NaOAc/HOAc$. * , ** e ns: Significativos a 5, 1% e não-significativo.

CONCLUSÕES

1. A extração seqüencial e as extrações com DTPA e Mehlich-1 comprovaram efeitos diferenciados dos tratamentos sobre a disponibilidade dos metais no solo.
2. O Zn e o Cd foram muito influenciados pela aplicação de carbonato, vermicomposto, serragem e Solomax, os quais alteraram não só as frações correspondentes no solo, como também diminuíram os teores na planta.
3. Os materiais orgânicos não atuaram na redução da biodisponibilidade de Cu e Pb.
4. O gesso aumentou a biodisponibilidade de todos os metais estudados, com exceção do Pb.
5. O Cd foi o elemento com melhor previsão de biodisponibilidade pelos extractores utilizados, principalmente DTPA e Mehlich-1. Para o Zn, a previsão foi eficiente apenas pelo MgCl₂ e DTPA.
6. O carbonato foi o material mais eficaz em reduzir a disponibilidade dos metais, especialmente de Zn e Cd, para *Mimosa caesalpiniaefolia*.

LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van & SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. R. Bras. Ci. Solo, 19:463-468, 1995.
- ABREU, C.A.; RAIJ, B. van; ABREU, M.F.; SANTOS, W.R. & ANDRADE, J.C. Efficiency of multinutrient extractants for the determination of available copper in soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 27:763-771, 1996.
- ALBASEL, N. & COTTENIE, A. Heavy metals uptake from contaminated soils as affected by peat, lime, and chelates. Soil Sci. Soc. Am. J., 49:386-390, 1985.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, 1990. 339p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo Podzólico Vermelho-Amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 163p. (Tese de Doutorado)
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. R. Bras. Ci. Solo, 21:9-16, 1997.
- CAÑADAS, R.C.; SANCHIDRIAN, J.R. & RIVERO, V.C. Distribución de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas en algunos tipos de suelos. An. Edafol. Agrobiol., 45:613-630, 1986.
- CHAUDRI, A.M.; McGRATH, S.P.; GILLER, K.E.; RIETZ, E. & SAUERBECK, D.R. Enumeration of indigenous *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifoliif* in soil previously treated with metal-contaminated sewage sludge. Soil Biol. Biochem., 25:301-309, 1993.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- GOMES, P.C. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 161p. (Tese de Doutorado)
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:47-51, 1983.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. 6.ed. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1970. 497p.
- KORCAK, R.F. & FANNING, D.S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. J. Environ. Qual., 7:506-512, 1978.
- LEVY, D.B.; BARBARICK, K.A.; SIEMER, E.G. & SOMMERS, L.E. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. J. Environ. Qual., 21:185-195, 1992.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. Soil Sci., 161:656-666, 1996.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Mehlich-1 and DTPA-extractable lead in soils in relation to soil properties. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 28:351-363, 1997.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42:421-428, 1978.
- LINDSAY, W.P. Chemical equilibria in soils. New York, Wiley-Interscience, 1979. 449p.
- MARQUES, T.C.L.L.S.M.; MOREIRA, F.M.S. & SIQUEIRA, J.O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. Pesq. Agropec. Bras., 35:121-132, 2000.
- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P. & COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. R. Bras. Ci. Solo, 20:379-386, 1996.
- MCBRIDE, M.; SAUVÉ, S. & HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. Eur. J. Soil Sci., 48:337-346, 1997.
- MCBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University, 1994. 406p.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. Raleigh, North Carolina Soil Test Division, 1953. não publicado.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7:317-327, 1960.

- NORWELL, W.A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1285-1292, 1984.
- O'CONNOR, G.A. Use and misuse of the DTPA soil test. *J. Environ. Qual.*, 17:715-718, 1988.
- PETRUZZELLI, G.; LUBRANO, L. & GUIDI, G. Heavy metal extractability. *Biocycle*, 26:46-49, 1985.
- POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:19-24, 1995.
- QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B.van & MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 16:245-260, 1985.
- QUIAN, J.; WANG, Z.; SHAN, X.; TU, Q.; WEN, B. & CHEN, B. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environ. Poll.*, 91:309-315, 1996.
- RAIJ, B.van; QUAGGIO, J.A. & CANTARELLA, H. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargil, 1987. 170p.
- RAMOS, L.; HERNANDEZ, L.M. & GONZALEZ, M.J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. *J. Environ. Qual.*, 23:50-57, 1994.
- REDDY, K.J.; WANG, L. & GLOSS, S.P. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant Soil*, 171:53-58, 1995.
- RIBEIRO-FILHO, M.R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O. & MOTTA, P.E.F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:453-464, 1999.
- SANCHEZ, A.G.; MOYANO, A. & MUNEZ, C. Forms of cadmium, lead, and zinc in polluted mining soils and uptake by plants (Soria province, Spain). *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 30:1385-1402, 1999.
- SHEPPARD, M.I. & THIBAULT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:415-423, 1992.
- SINGH, B.R. & STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAL, R. & STEWART, B.A., eds. *Soil processes and water quality*. Boca Raton, Lewis, 1994. p.233-271.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- VANGRONSVELD, J. & RUTTENS, A. In-situ reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; LOPEZ, A.S.; GUILHERME, L.R.G.; FAQUIN, V.; FURTINI NETO, A.E. & CARVALHO, J.G., eds. *Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas*. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 1999. p.389-404.
- VETTORI, L. *Métodos de análises de solos*. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)

