

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO**

MICHELLE PELOZATO

**VALORES DE REFERÊNCIA DE CÁDMIO, COBRE, MANGANÊS E
ZINCO PARA SOLOS DE SANTA CATARINA**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Manejo do Solo.

Orientador: Dra. Mari Lucia Campos
Co-orientador: Dr. Cristian Berto da Silveira
Dr. Jaime Antonio de Almeida

**LAGES, SC
2008**

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária
Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14^a Região
(Biblioteca Setorial do CAV/UDESC)

Pelozato, Michelle.

Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e
zinco para solos de Santa Catarina. / Michelle Pelozato. –
Lages, 2008.
70 p.

Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências
Agroveterinárias / UDESC.

1.Solos – Teor de metal pesado. 2. Metais pesados. I. Título.

CDD – 631.41

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO

**VALORES DE REFERÊNCIA DE CÁDMIO, COBRE, MANGANÊS E ZINCO PARA
SOLOS DE SANTA CATARINA**

MICHELLE PELOZATO
Bióloga

Aprovado em: 07/03/2008.
Pela Banca Examinadora:

Homologado em:

Dra. Mari Lucia Campos
Orientadora- UDESC/Lages – SC

Dr. Osmar Klauberg Filho
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado
em Manejo do Solo e Coordenador do
Programa de Pós Graduação em Ciências
Agrárias – UDESC/Lages - SC

Dr. Cristian Berto da Silveira
Departamento de Solos e Recursos Naturais
UDESC/Lages – SC

Dr. Adil Knackfuss Vaz
Diretor Geral do Centro de Ciências
Agroveterinárias – UDESC/Lages - SC

Dr. Jaime Antonio de Almeida
Departamento de Solos e Recursos Naturais
UDESC/Lages – SC

Dra. Daniela Queiroz Zuliani
UFLA/Lavras – MG

LAGES
Santa Catarina - Brasil
2008

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por guiar e iluminar meus caminhos.

Aos meus pais Elcio e Norma, pelo amor incondicional, incentivo, confiança, pelos ensinamentos e por tudo o que fizeram para que eu concluísse mais esta etapa da minha vida.

Ao meu irmão Jackson pelo carinho, apoio e amizade.

Ao meu namorado Marcos pelo amor, incentivo, paciência e companheirismo.

A minha orientadora Prof. Mari, pela orientação e ensinamentos. E além de orientadora foi amiga, companheira, incentivadora, acreditando em mim mais do que eu mesma, me apoiando e encorajando para que eu vencesse os obstáculos.

Aos professores Cristian e Jaime, pelo apoio, boa vontade, colaboração e sugestões.

As amigas de curso, Alinne e Tatiana Arruda, pelo carinho, amizade, o ombro amigo, respeito e espírito de equipe.

Aos companheiros de trabalho e laboratório, Maurício, Patrícia, João, Valeska, Karine e Joni, pela amizade, apoio e indispensável ajuda na condução dos trabalhos.

Aos funcionários Fernando, Fátima, Alcir e Henrique, pela paciência e auxílio.

Aos professores do Departamento de Solos e Recursos Naturais, pelos ensinamentos ao longo do curso.

E a todos que de alguma forma torceram e colaboraram para a conclusão de mais esta etapa.

RESUMO

Nos últimos anos, com o desenvolvimento tecnológico e a industrialização, aumentaram as contaminações dos solos por metais pesados. Há grandes extensões de áreas contaminadas por metais pesados, que podem representar perigo ambiental. A análise do risco de exposição humana e a escolha de técnicas de remediação eficazes passam diretamente pelo entendimento do comportamento dos metais pesados no solo, pela escolha de extratores eficientes, pelo conhecimento dos teores naturais, e pelo desenvolvimento de técnicas que minimizem a possibilidade de lixiviação e entrada do metal na cadeia alimentar. Com o objetivo de determinar os teores semi-totais e disponíveis de Cd, Cu, Mn e Zn, e também comparar metodologias analíticas, foram realizados dois experimentos. Para a avaliação do melhor método para extração de metais pesados, foram utilizadas amostras do horizonte A de seis classes de solos localizados na Serra Leste (PVA(m), PVA(g) e PAd) derivados de granito/migmatito e na Região Oeste (MT, LB e NV) derivados de basalto, do Estado de Santa Catarina. As amostras desses solos foram submetidas a três métodos de extração: USEPA 3050 B, Água Régia e Tedesco. Para a determinação dos teores semi-totais e disponíveis, foram coletadas amostras dos horizontes A e B de onze classes de solos de diferentes materiais de origem, localizados na Serra Leste, Região Oeste e Planalto Serrano do Estado de Santa Catarina. Todas as amostras provêm de áreas reconhecidamente não sujeitas à contaminação intencional com Cd, Cu, Mn e Zn. As amostras foram submetidas ao método USEPA 3050 B para a determinação dos teores semi-totais, e a extração com HCl 0,1 mol L⁻¹ para determinação dos teores disponíveis. Nos dois experimentos, a quantificação dos teores de Cd, Cu, Mn e Zn, foi realizada através de espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama. Os métodos diferiram significativamente, sendo que, o método USEPA 3050 B foi capaz de extrair as maiores quantidades de Cd, Cu e Zn dos solos derivados de rochas maficas avaliados neste trabalho. Para solos derivados de granito/migmatito não houve diferença entre métodos. Os teores de Cd, Cu, Mn e Zn variaram entre 7,91 – 17,11 mg kg⁻¹, 7,12 – 246,36 mg kg⁻¹, 28,65 – 248,25 mg kg⁻¹ e 38,69 – 256,97 mg kg⁻¹, respectivamente. Entre as regiões, em média os teores semi-totais de Cd, Cu, Zn e Mn decrescem na seguinte seqüência: Região Oeste > Planalto Serrano > Serra leste. Os solos derivados de rochas maficas do tipo basalto apresentaram os maiores teores de Cd, Cu, Zn e Mn.

Palavras-chave: Solos. Teor de Metal Pesado. Metais Pesados.

ABSTRACT

The latest years, with the technologic development and industrialization, the soil contamination has increased by heavy metals. There are big areas infected by heavy metals, which can represent environmental danger. The analyze of human exposition risk and the choice of effective remedial techniques pass right through the understanding of heavy metals behavior into the soil, by the choice of effective extractors, by the knowledge of the natural contents, and by the development of techniques that minimize the possibility of leaching and the entrance of metals in the food chain. With the goal to determine the semi total and available contents of Cd, Cu, Mn and Zn, and also to compare analytics methodologies, two experiments were done. To have the best method of heavy metal extract, there were used samples of the horizon A from six classes of soils located at East Mountain (PVA(m), PVA(g) and PAd) derivative of granite/migmatite and at the West Region (MT, LB and NV) derivative of basalt, from the State of Santa Catarina. The samples from those soils were submitted to three methods of extractions: USEPA 3050 B, Aqua Regia and "Tedesco". To the classification of the semi total and available contents, there were collected samples from A and B horizons of eleven classes of soils from different resources located in State of Santa Catarina at the East Mountain, West Region and in its Plateau. All the samples come from places considered not intentional infected with Cd, Cu, Mn and Zn. The samples were submitted to the USEPA 3050 B method to the semi total contents determination, and the extraction with HCl 0,1 mol L⁻¹ to the determination of available contents. In the two experiments, the contents qualification of Cd, Cu, Mn and Zn, were done through the by flame atomic absorption spectroscopy. The methods were very different, although, the method USEPA 3050 B was able to extract bigger amount of Cd, Cu and Zn from the soils derivative from mafic rocks valued in this work. To derivative soils from granite/migmatite there was no difference among methods. The contents of Cd, Cu, Mn and Zn varied between 7,91 – 17,11 mg¹, 7,12 – 246,36 mg Kg¹, 28,65 – 248,25 mg kg¹ and 38,69 – 256,97 mg kg¹, respectively. Among the regions, usually the semi total contents of Cd, Cu, Zn and Mn decrease on the following sequence: West Region > Plateau > East Mountain. The soils derivative from mafic rocks as basalt showed the biggest contents of Cd, Cu, Zn and Mn.

Keywords: Soils. Content of Heavy Metal. Heavy Metals.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas dos metais Cd, Cu, Mn e Zn..... | 15 |
| Tabela 2. Efeitos negativos à saúde humana após exposição por tempo prolongado a doses do elemento acima do considerado dose máxima diária..... | 16 |
| Tabela 3. Concentração de cádmio em alguns alimentos avaliados nos Estados de São Paulo e Rio de Janeiro, Brasil..... | 19 |
| Tabela 4. Concentração de Mn em alimentos selecionados nos EUA..... | 22 |
| Tabela 5. Níveis de zinco em vários alimentos..... | 23 |
| Tabela 6. Adições globais de alguns metais pesados ao solo (Gg ano ⁻¹)..... | 24 |
| Tabela 7. Concentrações máximas permitidas para alguns metais pesados em solos de regiões agrícolas no mundo..... | 25 |
| Tabela 8. Níveis máximos permitidos para metais pesados em solos..... | 25 |
| Tabela 9. Características dos solos utilizados..... | 33 |
| Tabela 10. Propriedades químicas dos solos coletados..... | 34 |
| Tabela 11. Limite de detecção quantitativo do método analítico (LDQ) para Cd, Cu e Zn..... | 35 |
| Tabela 12. Classificação e localização dos solos estudados..... | 37 |

| | |
|---|----|
| Tabela 13. Propriedades químicas dos solos coletados..... | 37 |
| Tabela 14. Médias dos teores de Cd, Cu e Zn, comparando métodos de abertura..... | 39 |
| Tabela 15. Médias dos teores de Cd, Cu e Zn, comparando métodos de abertura e material de origem | 40 |
| Tabela 16. Concentrações máximas permitidas para Cd em solos de regiões agrícolas..... | 46 |
| Tabela 17. Concentrações máximas permitidas de Cu e Zn em solos de regiões agrícolas.... | 47 |
| Tabela 18. Concentrações de alguns metais pesados na crosta terrestre e em rochas..... | 51 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Mistura de ácidos usados em digestões..... | 30 |
| Figura 2. Mapa do Estado de Santa Catarina. Em destaque as Regiões e os locais de Identificação e Classificação do perfil representativo da Classe de Solo. Nesses mesmos locais foram coletadas as amostras de solos utilizadas neste estudo..... | 36 |
| Figura 3. Difratograma do resíduo pós-digestão dos solos MT e PVA. As letras a, b e c representam respectivamente os métodos USEPA 3050 B, Tedesco (1995) e Água Régia modificado..... | 42 |
| Figura 4. Teores semi-totais de Cd nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste..... | 44 |
| Figura 5. Teores disponíveis de Cd nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste..... | 45 |
| Figura 6. Teores semi-totais de Cu nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste..... | 47 |
| Figura 7. Teores disponíveis de Cu nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste..... | 48 |
| Figura 8. Teores semi-totais de Zn nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste..... | 49 |
| Figura 9. Teores disponíveis de Zn nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste..... | 50 |

Figura 10. Teores semi-totais de Mn nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste.....52

Figura 11. Teores disponíveis de Mn nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste.....52

LISTA DE ABREVIAÇÕES E ACRÓNIMOS

MP – Metais Pesados

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CHa – Cambissolo Húmico alumínico

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

LBdf – Latossolo Bruno distroférrico

LVdf – Latossolo Vermelho distroférrico

MTf – Chernossolo Argilúvico férrico

NBd – Nitossolo Bruno distrófico

NV – Nitossolo Vermelho

NXd – Nitossolo Háplico distrófico

PAd – Argissolo Amarelo distrófico

PVAd(g) – Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico

PVAd(m) – Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico latossólico

RLh – Neossolo Litólico húmico

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 1 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 15 |
| 1.1 QUÍMICA GERAL DOS METAIS..... | 15 |
| 1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS, OCORRÊNCIA, FONTES DE CONTAMINAÇÃO E EXPOSIÇÃO HUMANA DE ALGUNS METAIS PESADOS.... | 17 |
| 1.2.1 Cádmio..... | 17 |
| 1.2.2 Cobre..... | 20 |
| 1.2.3 Manganês..... | 22 |
| 1.2.4 Zinco..... | 23 |
| 1.3 METAIS PESADOS EM SOLOS..... | 24 |
| 1.4 METAIS PESADOS EM PLANTAS..... | 27 |
| 1.5 MÉTODOS PARA EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS..... | 28 |
| 1.6 OBJETIVO GERAL..... | 31 |
| 1.7 OBJETIVO ESPECÍFICO..... | 31 |
| 1.8 HIPÓTESES..... | 31 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODO..... | 33 |
| 2.1 EXPERIMENTO I – COMPARAÇÃO ENTRE TRÊS MÉTODOS DE ABERTURA DE SOLOS..... | 33 |
| 2.2 EXPERIMENTO II – TEORES SEMI-TOTAIS E DISPONÍVEIS DE Cd, Cu, Mn e Zn EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA..... | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 39 |
| 3.1 EXPERIMENTO I – COMPARAÇÃO ENTRE TRÊS MÉTODOS DE ABERTURA DE SOLOS..... | 39 |
| 3.2 EXPERIMENTO II – TEORES SEMI-TOTAIS E DISPONÍVEIS DE Cd, Cu, Mn e Zn EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA..... | 43 |
| 3.2.1 Teores de Cádmio em solos Catarinenses..... | 43 |
| 3.2.2 Teores de Cobre, Zinco e Manganês em solos Catarinenses..... | 46 |
| 4. CONCLUSÕES..... | 54 |
| 5. REFERÊNCIAS..... | 55 |
| 6. ANEXOS..... | 63 |

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o desenvolvimento tecnológico e a industrialização, ocorreram liberações de metais pesados (MP) no ambiente, e esses podem acarretar danos ao sistema solo-planta e ao ambiente.

A presença de metais pesados (MP) nos solos está relacionada a fontes naturais ou antropogênicas (ABREU et al., 2002). Em um solo sem interferência antropogênica, os teores de MP, dependem da quantidade destes nas rochas de origem, e do grau de intemperismo que esse material foi submetido (AZEVEDO & CHASIN, 2003), além de outras fontes naturais como névoas do mar, partículas de solos e vulcânicas transportadas pelo vento, incêndios florestais (NRIAGU, 1989).

As fontes antropogênicas são, na maioria das vezes, responsável pelo aumento da concentração de MP no solo, seja por descarte de resíduos industriais e agrícolas, ou por outras fontes. O aumento no solo desses elementos pode causar desequilíbrio ecológico, contaminação de plantas, animais e do próprio homem, uma vez que esses elementos podem ingressar na cadeia alimentar.

A poluição do solo por MP está relacionada a processos de acúmulo e transporte dessas espécies, que dependem das interações com a sua fase sólida do sistema, e essa interação envolve reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, complexação e oxi-redução (AMARAL SOBRINHO et al., 1998; OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001; SILVA, 2006), isso ocorre porque o solo é um componente muito específico da biosfera, pois além de ser um dreno para contaminantes, atua também como um tampão natural no transporte de elementos químicos e de outras substâncias para a hidrosfera, atmosfera e biota (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; GUILHERME et al., 2005).

O número de trabalhos publicados com o tema metais pesados em solos vem aumentando a cada ano, devido ao aumento de áreas poluídas, à aplicação de resíduos ao solo, e aos impactos que esses elementos podem causar ao ambiente (ABREU, et al., 2002). No

Brasil existem inúmeros trabalhos publicados com o tema MP, exemplos disso são os trabalhos de (CAMPOS, et al., (2003); FADIGAS, et al., (2002); OLIVEIRA & COSTA, (2004); CAMPOS, et al., (2005) e FERNANDES, et al., (2007), que tratam sobre teores de metais em solos. Entretanto, poucos são os trabalhos que apresentam concentração de base (background) ou valores de referência que possam ser utilizados para possível monitoramento da entrada de metais pesados em solos. Cabe informar que na prática é extremamente difícil determinar as concentrações naturais, ou seja, aquela existente em regiões sem nenhuma influência antropogênica (CHEN et al., 1998), porque segundo Rice (1999), quase toda a superfície da terra foi afetada por atividade humana. O mais apropriado seria usar o termo background (concentração de base). A concentração de base é definida como a concentração encontrada em um tempo particular durante um estudo ou programa de monitoramento (RICE,1999).

Para a determinação da concentração de base ou valor de referência é necessária uma padronização do método de extração utilizado, pois, cada método de análise possui suas particularidades, (diferenças nos ácidos, temperatura, granulometria do solo, relação solo:solução, entre outros) que resultam em diferente capacidade de solubilizar a fração orgânica e mineral dos solos.

A comparação dos teores de metais pesados obtidos por diferentes métodos de extração, permite estimar qual o procedimento mais adequado à análise de determinado elemento em cada ambiente (TEÓDULO et al., 2003). Cabe informar que a importância da escolha do método de extração reside na possibilidade de determinar não só o teor do ponto de vista quantitativo, mas também a disponibilidade, a mobilidade e por fim a possibilidade de transferência do MP do solo para a planta (RAURET, 1998).

Considerando a necessidade de se conhecer a concentração de base dos micronutrientes Cu, Zn, e Mn do ponto de vista da fertilidade química dos solos catarinenses, e também, a concentração de base do metal Cd que possui importância ambiental devido a sua alta toxicidade aos mamíferos, esse trabalho teve por objetivo determinar a concentração de base de Cd, Cu, Mn e Zn em solos da Serra Leste, da Região Oeste e do Planalto Serrano do Estado de Santa Catarina.

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 QUÍMICA GERAL DOS METAIS

Dos cento e quinze elementos químicos da Tabela periódica, noventa e um deles são classificados como metais. Do ponto de vista químico, metal é todo elemento eletropositivo, aquele cujos átomos formam cátions em solução. Esses elementos são bons condutores de calor e eletricidade, são maleáveis, dúcteis e possuem brilho metálico característico (FONSECA, 2004). As principais propriedades físico-químicas dos metais Cd, Cu, Mn e Zn encontram-se descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas dos metais Cd, Cu, Mn e Zn.

| Propriedade | Cd | Cu | Mn | Zn |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Cor | Prata esbranquiçada | Marrom avermelhado | Branco acinzentado | Branco azulado |
| Ponto de ebulição (°C) | 767 | 2.567 | 1.962 | 908 |
| Ponto de fusão (°C) | 320,9 | 1.083,4 | 1.244 | 419,5 |
| Solubilidade em água | Insolúvel | Insolúvel | Insolúvel | Insolúvel |
| Calor de vaporização | 100 kJ mol ⁻¹ | 300 kJ mol ⁻¹ | 220 kJ mol ⁻¹ | 119 kJ mol ⁻¹ |
| Calor de fusão | 6,3 kJ mol ⁻¹ | 13,1 kJ mol ⁻¹ | 13,1 kJ mol ⁻¹ | 7,32 kJ mol ⁻¹ |
| Estados de oxidação | +2 | +2, +3 | +7,+6,+4,+3,+2,0,-1 | +2 |

Fonte: Adaptado de AZEVEDO & CHASIN (2003).

O valor econômico de metais como a prata e o ouro, é reconhecido desde a antiguidade. Os metais têm sido parceiros na grande escalada humana. Estão presentes nas ferramentas que permitiram grandes saltos evolutivos, nas artes, nas ciências. Mas apesar de tanta e tão extensa convivência, nem todos os registros são positivos, isso porque, alguns metais dependendo do tempo de exposição e da dose podem causar problemas ambientais e de saúde pública (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Exemplos de danos à saúde humana por excesso de metais pesados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Efeitos negativos à saúde humana após exposição por tempo prolongado a doses do elemento acima do considerada dose máxima diária.

| Metais | Efeitos |
|----------|--|
| Cádmio | Bronquite, aumento da pressão arterial, debilitação dos ossos, produção de cálculos renais. |
| Cobre | Vômito, diarréia, dano renal e hepático, aumento da pressão sanguínea e freqüência respiratória. |
| Manganês | Inflamação nos pulmões, dores abdominais, dor de cabeça. |
| Zinco | Náuseas, dores de cabeça, vômito, dor abdominal. |

Fonte: Adaptado de AZEVEDO & CHASIN, 2003.

Cabe informar que existem alguns metais que são considerados essenciais do ponto de vista biológico, como o cobre, manganês, zinco, enquanto outros são considerados não essenciais, como o cádmio e o chumbo. Porém, mesmo aqueles elementos essenciais, podem causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos quando encontrados em concentrações acima do normal (GUILHERME, et al., 2005). Um aspecto que contribui com a capacidade que estes metais tem de causar danos aos ecossistemas é sua tendência em acumular-se nos solos. Essa capacidade de acumular-se pode possibilitar a lixiviação desses para o lençol freático e interferir no crescimento e desenvolvimento de vegetais, e estando presente nos vegetais, podem chegar até aos animais e ao homem através da cadeia alimentar (MORTVEDT, 1996).

O termo metal pesado é uma denominação genérica utilizada para designar todo metal com número atômico maior que vinte e também todos os elementos que apresentam peso específico maior que 6 g cm^{-3} . Essa definição inclui elementos não metálicos, como por exemplo, o As, e exclui outros elementos presentes no solo, que também podem ser tóxicos aos vegetais e ou animais (AZEVEDO et al. 2004). Por outro ângulo o termo elemento-traço define metais catiônicos e oxiâniões presentes em baixas concentrações ($< 0,1 \text{ dag kg}^{-1}$) em solos e plantas (SPARKS, 1995, GUILHERME et al., 2005), embora Al e Fe, os quais ocorrem em concentrações mais elevadas na litosfera, também sejam tratados como elementos-traço (McBRIDE, 1994). O termo elemento-traço parece ser o mais adequado quando o objeto de estudo são solos não contaminados.

1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS, OCORRÊNCIA, FONTES DE CONTAMINAÇÃO E EXPOSIÇÃO HUMANA DE ALGUNS METAIS PESADOS.

1.2.1 Cádmio

O Cádmio é um elemento químico de símbolo Cd, de número atômico 48, de massa atômica 112,41, membro da família II B dos elementos de transição da Tabela periódica.

O cádmio (do latim, *cadmia*, e do grego *kadmeia*, que significa "calamina") foi descoberto na Alemanha em 1.817 por Friedrich Strohmeyer, onde observou que algumas amostras de calamina com impurezas mudavam de cor quando aquecidos, o que não ocorria com a calamina pura. Durante uns cem anos a Alemanha foi o principal produtor deste metal.

O cádmio é um elemento relativamente raro. A sua presença na litosfera é estimada em cerca de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Não existem minerais que contenham cádmio em quantidades comerciais, obtendo-se o mesmo como produto secundário da extração de outros elementos.

A geoquímica do Cd é relacionada com a do Zn, sendo ambos os elementos fortemente calcófílicos e com estruturas iônicas, e eletronegatividade similares (ATKINS & JONES, 2001). O mineral mais abundante em Cd é a esfarelita. Podem ser encontradas quantidades maiores, de cádmio, em rochas sedimentares e fosfatos marinhos, numa concentração média de $15 \text{ mg de cádmio kg}^{-1}$ de rocha. (WHO, 1992).

A concentração média de Cd na crosta terrestre é de $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores médios encontram-se na faixa que varia de 0,01 a 0,6 nos basaltos, 0,15 nas rochas ígneas e de 0,01 a $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ nos granitos. Nas rochas metamórficas os teores variam entre $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ nos gnaisses e $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ nos xistos. As rochas sedimentares são as que apresentam os mais altos teores de cádmio, na faixa de 10 a 980 mg kg^{-1} (ALLOWAY, 1995).

Existem fontes de cádmio tanto naturais quanto antropogênicas. Uma das principais fontes naturais de lançamento de cádmio na atmosfera é a atividade vulcânica, sendo que, neste caso as emissões de Cd também ocorrem durante os períodos de baixa atividade vulcânica. Entre as principais fontes antropogênicas estão as minerações de metais, fundições de minérios, a mineração de carvão e os resíduos de setores industriais como os de tintas e plásticos (WHO, 1992). Em locais próximos à mineração de zinco, os teores de Cd no solo são maiores do que em solos sem interferência antropogênica, podendo alcançar algumas centenas de mg de Cd por kg de solo (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 2001). Nos solos vizinhos a fundições, os teores de Cd podem variar entre 0,2 a 350 mg kg^{-1} (ALLOWAY, 1995).

O Cd pode ser adicionado ao solo através de adubos fosfatados, calcários, pesticidas, efluentes industriais e domésticos, podendo atingir o lençol freático, assim como sendo absorvido pelas plantas, e ser inserido na cadeia alimentar, causando problemas ao meio ambiente e aos seres humanos (POMBO, 1995). O estudo da especiação do Cd tem mostrado que, na solução do solo, a espécie predominante é Cd²⁺. Dependendo do pH e de outros íons em solução, o metal também pode formar íons complexos tais como: [CdCl]⁺, [CdOH]⁺, [Cd(HCO₃)]⁺, [Cd(Cl₃)]⁻, [Cd(Cl₄)]⁻² [Cd(OH)₃]⁻, e [Cd(OH)₄]⁻². Os íons Cd²⁺ são os mais prováveis de serem adsorvidos na superfície dos sólidos do que as outras espécies. Deficiente em elétrons d como todo elemento de transição, o Cd tende a combinar-se facilmente em solução com espécies doadoras de elétrons para formar compostos (complexos) estáveis (HUHEEY et al., 1993). Assim, a reação direta do Cd²⁺ com uma fase sólida doadora de elétrons formando um complexo de superfície também estável parece ter preferência em relação à adsorção de espécies já complexadas presentes na fase líquida do solo. Este raciocínio concorda com as observações de Kabata-Pendias & Pendias (2000), segundo os quais a concentração e especiação de um metal, como o Cd, na solução do solo dependerão parcialmente da concentração dos ligantes na solução do solo e da constante de estabilidade dos complexos ligante-metal.

O material de origem e a deposição atmosférica são fontes naturais de Cd em solos. Solos derivados de rochas metamórficas contêm entre 0,1 e 1,0 mg kg⁻¹, os de rochas ígneas contêm entre 0,1 e 0,3 mg kg⁻¹, e em solos provenientes de rochas sedimentares o teor pode chegar a 10,0 mg kg⁻¹ de Cd (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 2001).

O Cd não é um elemento essencial aos vegetais, mas à semelhança do Zn, já que pertencem à mesma família da classificação periódica, é facilmente absorvido e translocado em virtude de sua grande capacidade de movimentação. As plantas variam grandemente na sua habilidade em absorver, acumular e tolerar Cd. Alface, espinafre, aipo e repolho, por exemplo, tendem a acumular Cd. Ferguson (1989) apresenta trabalhos em que foram detectados teores de Cd na parte aérea dessas plantas variando de 175–354 mg kg⁻¹. Essas plantas cresciam em solos cujo teor de Cd total era 640 mg kg⁻¹. Entretanto, entre todas as espécies vegetais estudadas, a pesquisa tem mostrado que a cultura do fumo é particularmente acumuladora de Cd (FAQUIN, 1997). Níveis de 0,02 mg Cd kg⁻¹ são considerados normais para arroz (ALLOWAY, 1990) enquanto que em grãos de trigo e soja o teor normal é de 0,2 mg Cd kg⁻¹ e 0,71 mg Cd kg⁻¹. Toxicidade de Cd em plantas manifesta-se por clorose nas folhas, murchamento e redução do crescimento. Contudo estes sintomas são raramente encontrados (ALLOWAY, 1990).

O cádmio foi considerado pelo oitavo ano consecutivo a terceira substância mais perigosa à saúde humana pela ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) juntamente com a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) (ATSDR, 2007). A principal via de absorção é a inalação em meios industriais ricos em fumos e poeiras de cádmio. Uma simples exposição a elevadas concentrações de óxido de cádmio pode causar graves irritações pulmonares ou mesmo a morte. Devem ser tomados cuidados especiais em ambientes industriais que utilizem este elemento (CARDOSO & CHASIN, 2001).

A exposição da população através da dieta pode aumentar se as precipitações ácidas provocarem a diminuição do pH do solo, ocorrendo assim o aumento do Cd na solução do solo, e consequentemente sua absorção pelos vegetais que serão utilizados como alimentos. Grãos e cereais são os alimentos que apresentam a mais elevada absorção do metal do solo e, portanto, a sua ingestão contribui com elevadas concentrações para o organismo. Rins e fígado de animais podem também representar importante fonte para indivíduos que consomem elevadas quantidades destes alimentos (CARDOSO & CHASIN, 2001). A Tabela 3 apresenta a concentração de Cd em alguns alimentos avaliados nos Estados de São Paulo e Rio de Janeiro, Brasil.

Tabela 3. Concentração de cádmio em alguns alimentos avaliados nos Estados de São Paulo e Rio de Janeiro, Brasil.

| Material analisado | Nº de amostras | Concentração | Local |
|--------------------|----------------|---|---|
| Leite de vaca | ----- | < 1,0 mg kg ⁻¹ | Vale do Paraíba, São Paulo |
| Produtos do mar | 73 | < 0,03 mg kg ⁻¹ | Estuário de Santos, São Paulo |
| Produtos do mar | 57 | < 0,06 mg kg ⁻¹ | Bahia de Guanabara, Rio de Janeiro |
| Peixes | ----- | Músculo - 0,04 g g ⁻¹ Vísceras - 0,05 g g ⁻¹ | Reservatório do rio das Pedras, São Paulo |

Fonte: CARDOSO & CHASIN, 2001.

A exposição ao cádmio nos humanos ocorre geralmente através de duas fontes principais: a primeira é por via oral (por água e ingestão de alimentos contaminados), e a segunda por inalação. Os fumantes são os mais expostos ao cádmio porque os cigarros contêm este elemento.

Vários acidentes têm sido relatados em todo o mundo, porém, um dos mais famosos é o ocorrido na localidade de Itai-Itai no Japão. Neste caso houve o consumo de arroz contaminado por água de irrigação oriundo de uma indústria processadora de zinco-chumbo (CARDOSO & CHASIN, 2001). Muitos plantadores de arroz e pescadores foram acometidos

de deformidades ósseas, distúrbios renais, dores reumáticas. A deformidade óssea provocada pelo excesso de Cd no organismo é conhecida como osteomalásia ou Doença de Itai-Itai, sendo que, esta é mais expressiva em idosos, mulheres grávidas e crianças.

Em um estudo realizado para a avaliação dos teores de chumbo e cádmio no sangue de crianças residentes no Estado da Bahia, Brasil, Carvalho et al. (1987), encontraram níveis de cádmio na população infantil bastante elevado. A média de CdS (sulfeto de cádmio) foi de $0,087 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Noventa e seis por cento das 396 crianças apresentaram CdS igual ou superior a $0,0089 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (ou $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), que é tomado comumente como valor de referência.

1.2.2 Cobre

O cobre é um elemento químico de símbolo Cu, é um metal pertencente ao grupo I B da Tabela periódica, com número atômico 29 e massa atômica 63,5.

O cobre foi descoberto cerca de 9.500 a.C., no atual Iraque. As jazidas de cobre eram encontradas, geralmente, em lugares montanhosos. No mundo antigo, as mais jazidas de cobre exploradas estavam na ilha de Chipre no Mediterrâneo (PEDROZO, 2003).

O cobre é amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Na crosta terrestre, apresenta uma abundância natural de aproximadamente 60 mg kg^{-1} (PEDROZO & LIMA, 2001). Pode ser encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos, apresentando-se na natureza tanto na forma elementar como metálica (PEDROZO & LIMA, 2001).

Por estar presente na crosta terrestre, a principal fonte natural de cobre são as poeiras. Outras fontes naturais, em ordem de importância são os vulcões, os processos biogênicos, os incêndios florestais e as névoas aquáticas. Os ventos, por possibilitarem a movimentação do metal, depositado no solo da superfície terrestre, são fatores importantes na distribuição do metal, distribuindo até 65% do cobre emitido pelas fontes naturais para a atmosfera. A atividade vulcânica injeta pós e partículas na atmosfera, as quais também se depositam no solo e nas águas superficiais (WHO, 1998).

Como outros metais, é também distribuído no meio ambiente pela precipitação e fluxo das águas que transportam as partículas. Dependendo deste fluxo, as partículas se depositam e formam os sedimentos. Uma fonte importante de cobre nos sedimentos aquáticos oceânicos são os organismos mortos (WHO, 1998).

A exposição ambiental ao cobre é inevitável. Estima-se que mais de 75.000 toneladas sejam liberadas para a atmosfera anualmente, das quais $\frac{1}{4}$ decorre de fontes naturais e o

restante é decorrente das atividades antropogênicas. As fontes antropogênicas de cobre incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos municipais. Outras fontes de menor relevância incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas, na agricultura (fertilizantes, algicidas e suplemento alimentar) e em excretas de animais e humanos.

O cobre aparece no solo na forma complexada e os complexos orgânicos formados são relativamente mais abundantes que os inorgânicos. A associação do Cu²⁺ com o material orgânico é supostamente maior em solos ricos em matéria orgânica. A argila e a matéria orgânica são os componentes principais envolvidos na retenção do cobre no solo. Não é fácil discriminar o efeito de cada um, pois a matéria orgânica se acha intimamente ligada com a argila, formando um complexo argila-metal-matéria orgânica.

A concentração ótima de cobre na maioria das plantas encontra-se geralmente entre 5 a 20 mg kg⁻¹ na matéria seca. Teores inferiores a 4 mg kg⁻¹ podem gerar deficiências para as culturas, como por exemplo, folhas novas inicialmente verde escuras e com aspecto flácido, com tamanho desproporcionalmente grande (FAQUM, 1997).

As concentrações de cobre, em alimentos, variam de 0,2 a 44 ppm de cobre por peso seco. Deve se levar em consideração que este intervalo pode variar de país para país, de acordo com o tipo de produto, condições de cultivo (solo, água, uso de fertilizantes e fungicidas que contenham cobre), tipo de processamento e utilização do produto, pH, uso de embalagens ou utensílios de cobre. Em geral, a maior parte dos alimentos contém menos de 10 mg kg⁻¹ de Cu. Concentrações de 60 mg L⁻¹ de cobre foram detectadas em leite fervido em utensílios de cobre. No leite o cobre se liga a caseína e é liberado em pH ácido (estomacal), facilitando sua absorção. O chocolate pode conter mais de 5 mg kg⁻¹ de Cu. O chá e café podem apresentar valores superiores a 10 mg Kg⁻¹ de Cu (WHO, 1998).

Para indivíduos adultos saudáveis e não ocupacionalmente expostos, a principal via de ingresso de cobre no organismo é a via oral. A variação da ingestão da concentração de cobre depende, como já mencionado, dos hábitos alimentares e da concentração de cobre na água consumida. Em áreas onde a tubulação não é de cobre, raramente os valores de ingestão diária excedem de 0,1 mg dia⁻¹. Todas as demais vias, pulmonar ou dérmica, são insignificantes quando comparados com a oral (WHO, 1998).

Um dos maiores acidentes relatados foi o que ocorreu na Mina de Aznállollar, na Espanha, onde ocorreu o derramamento do lodo do tratamento dos resíduos da fundição, o que acarretou em altas concentrações de Cu no ambiente, gerando problemas em áreas agrícolas com árvores frutíferas, olivais, cultivo de arroz, algodão e cereais, pastagens e

vegetação ribeirinha, e também acarretou na morte e remoção de 30 toneladas de peixes, 40 toneladas de anfíbios, 20 toneladas de pássaros e 8 toneladas de mamíferos (PEDROZO & LIMA, 2001).

1.2.3 Manganês

O manganês é um elemento químico de símbolo Mn, é um metal pertencente ao grupo VII B da Tabela periódica, com número atômico 25 e massa atômica 55,0. O Mn foi isolado por Scheele, em 1774. Desde a Antiguidade, os romanos utilizavam o óxido de manganês para fabricação de vidros.

O Mn é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, na forma particulada. Encontra-se sempre na forma ligada. Os óxidos compostos de Mn são abundantes e encontrados na pirolusita (MnO_2), hausmanita (Mn_3O_4), manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), carbonato, sulfeto e silicato de manganês. É um elemento relativamente abundante, compreendendo aproximadamente 0,1% da crosta terrestre (MARTINS, 2003).

A erosão do solo é uma das mais importantes fontes naturais de manganês, apesar da insuficiência de dados que permitam avaliar a real distribuição deste metal proveniente de tal fonte. As fontes antropogênicas são as indústrias e os combustíveis fósseis (BARCELOUX, 1999 apud MARTINS & LIMA, 2001). O Mn é o elemento mais abundante do solo depois do ferro. A principal forma de manganês para a nutrição de plantas é o Mn^{+2} , que pode encontrar-se adsorvido aos colóides, solúvel na solução do solo na forma iônica ou na forma de quelato. Nos solos brasileiros o Mn aparece variando de 10 a 4.000 $mg\ kg^{-1}$ em teores totais e de 0,1 a 100 $mg\ kg^{-1}$ em teores solúveis (FAQUIN, 1997).

Os alimentos são a maior fonte de Mn para a população, apesar da absorção de Mn ser de apenas 3 a 5%. A Tabela 4 apresenta teores de Mn em alimentos. Altos teores de Mn no organismo podem causar problemas nos pulmões e no sistema nervoso central (MARTINS, 2003).

Tabela 4. Concentração de Mn em alimentos selecionados nos EUA.

| Alimento | Intervalo de concentração $mg\ kg^{-1}$ |
|-----------------------------|--|
| Legumes | 2,24-6,73 |
| Frutas | 0,2-10,38 |
| Vegetais e seus produtos | 0,42-6,64 |
| Leite e seus produtos | 0,02-0,49 |
| Grãos e seus produtos | 0,42-40,70 |
| Carne bovina, peixes e ovos | 0,1-3,99 |

Fonte: MARTINS, 2003.

Siqueira et al. (1991) apud Martins (2003), avaliaram alguns parâmetros bioquímicos em trabalhadores expostos ao manganês e em trabalhadores não-expostos (controle), e os resultados demonstraram aumento significativo nos valores de fosfato inorgânico e colesterol HDL plasmático, cálcio urinário, uréia plasmática e urinária e manganês urinário nos indivíduos expostos.

1.2.4 Zinco

O zinco é um elemento químico de símbolo Zn, é um metal pertencente ao grupo II B da Tabela periódica, com número atômico 30 e massa atômica 65,5. Usualmente o Zn ocorre no estado +2 de oxidação e possui a característica de formar complexos com ânions, aminoácidos e ácidos orgânicos (EVANKO & DZOMBACK, 1997).

Desde a Antigüidade, o Zn era utilizado sob a forma de óxido de zinco, para curar feridas e queimaduras. No fim do século XIX, Gabriel Bertrand descobriu que o Zn era indispensável ao crescimento do cogumelo *Aspergillus niger*.

Os principais minerais são a blenda (sulfeto de zinco, ZnS), a esmitsonita (carbonato de zinco, ZnCO₃), a franklinita (espinélio de zinco e ferro), a calamina (silicato básico de zinco) e a zincita (óxido de zinco, ZnO). Em rochas graníticas e basálticas, o zinco é encontrado em concentrações de 40 e 100 mg kg⁻¹, respectivamente. Os calcários contêm de 10 a 450 mg kg⁻¹ de Zn, os fertilizantes fosfatados, de 50 a 1450 mg kg⁻¹, e os pesticidas, de 1,3 a 25 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

As principais fontes antropogênicas de Zn são: mineração, purificação do zinco, chumbo e cádmio, produção de aço, queima de carvão e lixo (SILVA, 2003). O zinco pode ser encontrado no ar, no solo, na água e está naturalmente presente nos alimentos. Produtos marinhos, grãos, carnes, laticínios, legumes e nozes apresentam altos teores de zinco. Os vegetais podem conter níveis de Zn na faixa de 2 mg kg⁻¹ e carne, peixes e aves 29 mg kg⁻¹ (SILVA, 2003). A Tabela 5 apresenta níveis de Zn em algumas classes de alimentos.

Tabela 5. Concentrações médias de zinco em algumas classes de alimentos, e a média da ingestão diária desse elemento.

| Alimentos | Concentração média (mg kg ⁻¹) | Ingestão média (mg dia ⁻¹) |
|-----------------------|---|--|
| Derivados do leite | 4,57 | 3,47 |
| Carnes, peixes e aves | 29,20 | 7,67 |
| Grãos e cereais | 8,68 | 3,64 |
| Vegetais verdes | 2,26 | 0,12 |

Fonte: Martins (2003).

1.3 METAIS PESADOS EM SOLOS

Já existem grandes extensões de áreas contaminadas por metais pesados no mundo, representando perigo ambiental, com impacto negativo ao solo, vegetação, organismos do solo, águas superficiais ou subterrâneas. Constituindo assim, uma ameaça direta ou indireta à saúde pública (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000).

O teor de metais pesados (MP) nos solos está relacionado ao material de origem desse solo, ou a fontes antropogênicas, sendo esta a principal razão do aumento dos teores de MP em solos (ABREU et al., 2002). Em um solo sem interferência antropogênica, os teores de MP, dependem da quantidade destes nas rochas de origem, e do grau de intemperismo que esse material foi submetido (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Solos formados a partir de rochas magmáticas básicas, como o basalto, são conhecidos por terem teores mais elevados de MP (CAMPOS et al., 2003). Entretanto, as fontes antropogênicas são, na maioria das vezes, responsáveis pelo aumento da concentração de MP no solo, sejam por descarte de resíduos industriais e agrícolas, ou por outras fontes.

De acordo com Alloway (1995), as principais fontes antropogênicas de MP para os solos são os restos de mineração, os insumos agrícolas, o lodo de esgoto, a queima de combustível fóssil, a indústrias metalúrgicas, a indústrias químicas e os depósitos de resíduos. A Tabela 6 apresenta as adições globais de MP em solos.

Tabela 6. Adições globais de alguns metais pesados ao solo (Gg ano⁻¹).

| Fonte | Cd | Cu | Mn | Pb | Zn |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| Gg ano ⁻¹ | | | | | |
| Resíduos | | | | | |
| agrícolas | 0-0,3 | 3-38 | 15-112 | 1,5-27 | 12-150 |
| Resíduos animais | 0,2-1,2 | 14-80 | 50-140 | 3,2-20 | 150-320 |
| Resíduos de madeira | 0,2,2 | 3,3-52 | 18-104 | 6,6-8,2 | 13-65 |
| Rejeitos urbanos | 0,88-7,5 | 13-40 | 7-42 | 18-62 | 22-97 |
| Lodo de esgoto | 0,02-0,34 | 4,9-21 | 4,4-11 | 2,8-9,7 | 18-57 |
| municipal | | | | | |
| Resíduos de | 0-0,08 | 0,95-7,6 | 0,41-4,9 | 4,1-11 | 2,7-19 |
| manufatura de | | | | | |
| metais | | | | | |
| Fertilizantes | 0,03-0,25 | 0,05-0,58 | 0,13-0,83 | 0,42-2,3 | 0,26-1,1 |
| Deposição | 2,2-8,4 | 14-36 | 7,4-46 | 202-263 | 49-135 |
| atmosférica | | | | | |

Fonte: Adaptado de NRIAGU & PACYNA (1988); GUILHERME et al. (2005).

Solo contaminado é aquele que apresenta concentrações de determinado elemento químico acima do esperado em condições naturais (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000). O conhecimento de teores de metais pesados em solos é essencial no diagnóstico da contaminação e definição de estratégias de remediação (SILVA, 2006).

No Brasil, já foram realizados alguns trabalhos (CAMPOS, et al., 2003; FADIGAS et al., 2002; OLIVEIRA & COSTA, 2004) sobre levantamento das concentrações de base de metais pesados em solos naturais, porém, não foram definidos valores de referência para possível monitoração dos teores de metais pesados em solos. A Tabela 7 apresenta as concentrações máximas permitidas de MP em solos no mundo, e a Tabela 8 para o Estado de São Paulo estabelecidos pelo CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo)

Tabela 7. Concentrações máximas permitidas para alguns metais pesados em solos de regiões agrícolas no mundo.

| Elemento | Áustria 1977 | Polônia 1977–1993 | Alemanha 1992 | EUA 1988 | EUA 1993 |
|---------------------------------|-----------------|----------------------|------------------|-------------|-------------|
| ----- mg kg ⁻¹ ----- | | | | | |
| As | 50 | 30 | - | 14 | - |
| Cd | 5 | 1-3 | 1,5 | 1,6 | 20 |
| Cr | 100 | 50-80 | 100 | 120 | 1.500 |
| Cu | 100 | 30-70 | 60 | 100 | 750 |
| Hg | 5 | 5 | 1 | 0,5 | 8 |
| Ni | 100 | 30-75 | 50 | 32 | 210 |
| Pb | 100 | 70-150 | 100 | 60 | 150 |
| Zn | 300 | 100-300 | 200 | 220 | 1.400 |

Fonte: KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001.

Tabela 8. Teores máximos permitidos para metais pesados para os solos estabelecidos pela CETESB para o Estado de São Paulo.

| Elemento | Valor máx. permitido em solos (mg kg ⁻¹) |
|----------|---|
| Arsênio | 35 |
| Cádmio | 3 |
| Chumbo | 180 |
| Cobre | 200 |
| Cromo | 150 |
| Manganês | ---- |
| Mercúrio | 12 |
| Zinco | 450 |

Fonte: CETESB, 2005.

A CETESB em 2005, lançou valores de referências para metais pesados para solos e água subterrânea do Estado de São Paulo. Entretanto, esses valores de referência devem ser utilizados com certa cautela para outros estados do Brasil, pois, os teores de metais no solo podem ser bastante distintos, devido aos diferentes materiais de origem. Outra questão reside em comparar teores obtidos por diferentes métodos de abertura de amostras. Cabe informar que os valores de referência para solos apresentados pela CETESB foram determinados pelo método USEPA 3050 B, sendo assim, o ideal seria compará-los com teores obtidos pelo mesmo método ou similar (por ex. USEPA 3051 A).

O solo é componente essencial para o crescimento das plantas e para degradação e reciclagem de toda a biomassa morta. Variações no estado de umidade, valores de pH e condições de oxi-redução fazem com que os solos, e mais especificamente, suas propriedades, exerçam controle sobre a forma e a biodisponibilidade de metais pesados (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Vários processos podem estar envolvidos na sorção de íons metálicos, como a capacidade de troca de cátions, adsorção não específica (eletrostática), adsorção específica, complexação orgânica e co-precipitação (ALLOWAY, 1995). A adsorção não específica depende das cargas negativas livres presentes nas superfícies dos colóides dos solos. É uma reação reversível, e a difusão é controlada (ALLOWAY, 1995). Na adsorção específica há dessorção de íons H^+ , tendência à irreversibilidade, alta especificidade entre o grupo funcional e o cátion, e a superfície da partícula torna-se mais positiva (MEURER, 2006). Os cátions metálicos que podem ser adsorvidos dessa forma, como, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, ligam-se aos grupos funcionais de superfície sem a interposição de moléculas de água, formando um complexo de esfera interna (MEURER, 2006). Na complexação orgânica, além da troca de cátions, substâncias húmicas da fase sólida, como os ácidos húmicos, adsorvem metais formando complexos (ALLOWAY, 1995). A co-precipitação é a precipitação simultânea de um agente químico, junto com outros elementos por qualquer modo ou mecanismo (ALLOWAY, 1995).

Para o cádmio, as condições de oxidação do solo promovem a liberação de íons de Cd solúveis e móveis. A alta mobilidade é atribuída ao fato de o Cd adsorver fracamente na matéria orgânica, nos silicatos de argila, e óxidos, a menos que o pH seja maior que 6. Acima de pH 7, o Cd^{+2} pode co-precipitar com $CaCO_3$ ou precipitar com o $CdCO_3$. A mobilidade e a biodisponibilidade de Cd em solos neutros e alcalinos é baixa. A presença do ânion fosfato pode resultar na formação de $Cd_3(PO_4)_2$, que limita a solubilidade de Cd.

O íon mais comum de cobre no solo é Cu^{+2} . O cobre é um elemento pouco móvel no solo. A maioria dos materiais coloidais do solo (óxidos de Mn, Al e Fe, silicatos de argila e húmus) adsorve fortemente o Cu^{+2} . Devido à alta afinidade do cobre com os colóides do solo, faz com que este elemento seja pouco móvel no solo.

O Mn tem três estados de oxidação no solo Mn^{+2} , Mn^{+3} e Mn^{+4} . A solubilidade do Mn é controlada pelo potencial redox e pelo pH do solo. A mobilidade do Mn é muito sensível às condições do solo (acidez, atividade biológica, etc.).

O íon Zn^{+2} é o único estado de oxidação possível no solo. O aumento do pH, a quimiossorção nos óxidos e aluminosilicatos e a complexação com húmus diminui a solubilidade do Zn^{+2} , consequentemente a mobilidade do Zn em solos neutros é muito baixa. (McBRIDE, 1994).

1.4 METAIS PESADOS EM PLANTAS

Os metais pesados podem ocorrer na solução do solo em forma iônica ou complexado com compostos orgânicos. Os íons absorvidos são: Cu^{+2} , Mn^{+2} , HMnO_4^- , MoO_4^{-2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} (MALAVOLTA, 1994).

As espécies vegetais variam grandemente quanto à sua sensibilidade aos metais. A concentração de metais também varia nos tecidos das plantas, um exemplo são os grãos que contêm menor teor de metais do que as partes vegetativas das plantas (PEDROZO, 2003).

A concentração e o acúmulo de metais pesados nos tecidos das plantas dependem da disponibilidade na solução do solo, pois, quanto maior a concentração desses elementos na solução, maior será o teor na raiz e na parte aérea desses elementos (MARQUES, et al., 2000).

Com relação à entrada dos metais pesados na cadeia alimentar, Chaney & Oliver (1996), citados por Bettiol & Camargo (2000), afirmam que as plantas se comportam tanto como transferidoras de metais pesados do solo para níveis mais altos da cadeia trófica, quanto como uma barreira de transferência, restringindo a absorção de vários metais pesados. Para elementos como Cu, Mn e Zn, a planta não consegue barrar a entrada destes na cadeia alimentar.

O Cu é requerido em pequenas quantidades para o crescimento da planta, entre 5 a 20 mg kg^{-1} ; acima de 20 mg kg^{-1} este elemento torna-se tóxico para a planta (PEDROZO, 2003). A toxidez de Cu manifesta-se em menor crescimento da planta, funcionamento anormal das raízes, indicando danos na permeabilidade da membrana plasmática (FAQUIN, 1997). Em

relação ao Mn, a toxidez é mais freqüente do que a deficiência, uma vez que este elemento torna-se mais disponível em solos ácidos. Para o Zn, a concentração ótima para as plantas, de acordo com a espécie, varia de 20 a 120 mg kg⁻¹ na matéria seca das plantas, e teores de Zn acima de 400 mg kg⁻¹ são considerados tóxicos para as mesmas (FAQUIN, 1997).

No solo, em condições normais, raramente aparecem concentrações elevadas de Cd que possam resultar em toxidez às plantas. O elemento é absorvido pela raiz na forma de Cd²⁺, porém o aumento do valor de pH do solo diminui a disponibilidade desse elemento no solo e consequentemente a absorção pelos vegetais. As quantidades absorvidas deste metal dependem da cultura explorada, sendo particularmente a cultura do fumo, acumuladora de Cd (FAQUIN, 1997).

1.5 MÉTODOS PARA EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS

A determinação do teor total de metais pesados em solos é muito utilizada em estudos de gênese do solo e da geoquímica. O teor total, entretanto, não é um bom indicador da biodisponibilidade de metais pesados. Por outro lado, é muito difícil escolher um extrator que realmente mensure o biodisponível. Muitos extratores, como Mehlich-1 (0,05 HCl + 0,0125 H₂SO₄), HCl 0,1 mol L⁻¹ e DTPA (Ácido Dietilenotrinitrilotriacetico), por exemplo, foram desenvolvidos para medir a biodisponibilidade de Cu e Zn, para as culturas, quando os teores são relativamente baixos (CAMPOS et al., 2003). Entretanto, esses extratores não são os mais adequados quando os teores podem ser da ordem de centenas de mg kg⁻¹ (RIBEIRO et al., 1999).

Os metais pesados em solos não poluídos encontram-se ligados principalmente em silicatos e minerais primários, onde são relativamente imóveis. Já em solos poluídos, eles são geralmente móveis. Estudos ambientais para a determinação de MP em solos, fornecem informação importante para a avaliação de sua disponibilidade ou toxicidade, em comparação com o teor total do elemento (RAURET, 1998).

Durante as últimas décadas, tem-se desenvolvido e modificado vários procedimentos para extração de metais pesados em solos. Os extratores ácidos mais utilizados são: HNO₃ 0,43 – 2 mol L⁻¹, Água Régia (HNO₃+HCl), HCl 0,1 – 1 mol L⁻¹, CH₃COOH 0,1 mol L⁻¹, HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹, Mehlich 1, USEPA 3050B, USEPA 3051A entre outros. Os outros extratores bastante utilizados são os agentes quelantes e as soluções salinas: EDTA 0,01 – 0,05 mol L⁻¹, DTPA 0,005 mol L⁻¹ + TEA 0,1 mol L⁻¹, CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹,

Mehlich 3, NH_4F 0,015 mol L⁻¹, EDTA 0,001 mol L⁻¹, CaCl_2 0,1 mol L⁻¹, CaCl_2 0,05 mol L⁻¹, NaNO_3 0,1 mol L⁻¹, AlCl_3 0,3 mol L⁻¹ (RAURET, 1998). A figura 1 apresenta diferentes reagentes e misturas utilizadas em digestões. Cabe informar que a água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) é o extrator recomendado para determinação de metais pesados em solos contaminados na Europa (URE, 1990), enquanto que os métodos USEPA 3050 e 3051 são intensamente utilizados nos EUA (CHEN & MA, 1998).

Quando o alvo do estudo é o comportamento de MP em solos a extração seqüencial é a mais utilizada. Os elementos contidos no material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, e esses elementos podem ser extraídos pelo uso de reagentes apropriados (SILVA, 2006).

Segundo Abreu et al. (2002) os principais esquemas de fracionamento de MP são: fração solúvel em água: geralmente é a primeira a ser quantificada, onde são utilizados solo e água deionizada, destilada ou purificada, em várias relações solo:solução e diferentes modos e tempos de agitação; fração trocável: diversas soluções salinas tamponadas ou não são utilizadas para extração de metais dos sítios de troca iônica do solo, os cátions mais empregados são Ca^{+2} , Mg^{+2} e NH_4^{+2} nas concentrações entre 0,5 e 1 mol L⁻¹ e os ânions mais utilizados são Cl^- , NO_3^- e CH_3COO^- ; fração sorvida: para essa fração podem ser empregado o ácido acético 2,5 mol L⁻¹ para a quantificação de Cu e também de outros metais; fração orgânica: o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), é um reagente bastante utilizado na extração de elementos ligados à fração orgânica; fração oxídica: para os óxidos de Mn, os reagentes mais empregados são a hidroquinona e a hidroxilamina, já para os óxidos de Fe, são utilizados o oxalato de amônio a pH 3,0 e também hidroxilamina 0,25 mol L⁻¹ em HCl 0,25 mol L⁻¹ a 50°C por 30 minutos em banho-maria com agitação; fração carbonatada: os reagentes sugeridos pra essa fração são: NaOAc 1 mol L⁻¹ mais ácido acético até pH 5,0 que dissolvem calcita e dolomita sem atacar os silicatos e também podem ser utilizados o EDTA e HCl 0,1 mol L⁻¹, sendo que o primeiro solubiliza até 91% da fração carbonatada; fração residual: os ácidos HF, HNO_3 , HCl e HClO_4 são utilizados para solubilizar os silicatos e outros minerais resistentes, o HF digere os silicatos liberando os metais ocluídos na sílica, porém, como este reagente é de difícil manuseio, não é recomendado em rotinas de laboratório, a água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) é uma mistura fortemente oxidante porém não digere totalmente os silicatos. Outras misturas de ácidos como USEPA 3050B, também são bastante oxidantes.

Procedimentos de extração por meio de um único extrator são extensamente usados na ciência do solo, estes procedimentos são projetados para dissolver a fase do solo, cujos teores do elemento estão correlacionados com a disponibilidade do elemento para a planta. Também

são utilizadas soluções extratoras, que utilizam mais de um extrator, e ambos os tipos de extração são aplicados não somente em diferentes esquemas de extrações, mas também em diferentes condições de laboratórios (RAURET, 1998).

Amostras inorgânicas, solos, sedimentos, rochas e minerais, podem ser digeridos em ácidos concentrados ou mistura de ácidos. Contudo, para a dissolução total, deve ser usado o ácido fluorídrico como último passo da digestão para dissolver os silicatos (KEBBEKUS, 2003).

A determinação do teor total de metais pesados em solos tem por objetivo a obtenção de dados sobre o acúmulo desses elementos ao longo do tempo. Para a determinação do teor de MP em solos, é realizada a abertura das amostras com ácido fluorídrico (HF) juntamente com outros ácidos fortes. Pelo difícil manuseio desse ácido, não é recomendado em rotinas de laboratório. Por esse motivo, a preferência pelo uso de outros reagentes é muito comum (ANJOS & MATTIAZZO, 2001).

Outras metodologias como Água Régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$), USEPA 3050B ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) e Tedesco (1995) ($\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) podem ser alternativas bastante viáveis para abertura de amostras e determinação de teores semi-totais de MP em solos.

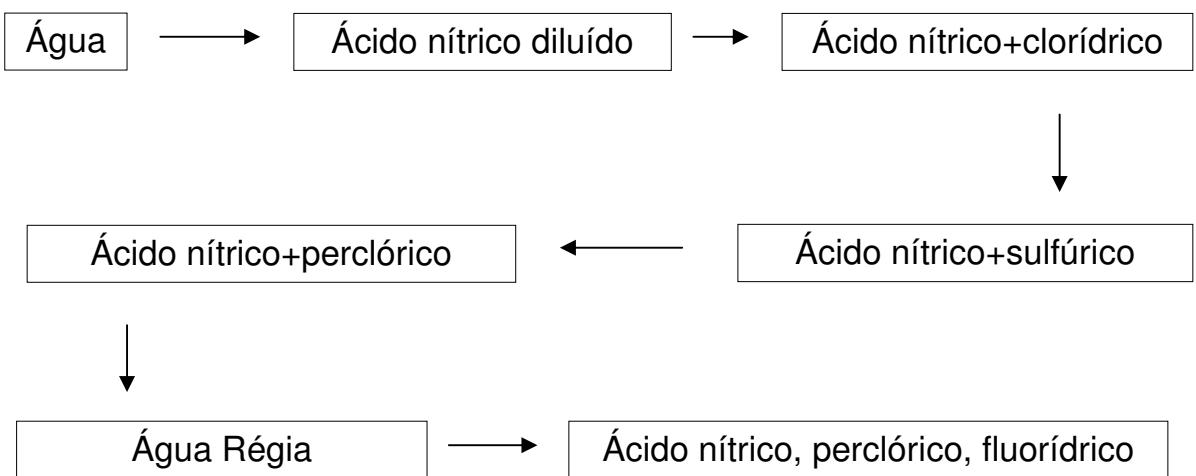


Figura 1. Mistura de ácidos usados em digestões. Fonte: KEBBEKUS, 2003.

A disponibilidade de metais pesados pode ser determinada através de um extrator químico apropriado, onde a quantidade extraída é correlacionada com o acúmulo ou com a

concentração do elemento nas plantas. As soluções ácidas mais utilizadas para extração de metais pesados para as plantas são HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich 1 (ABREU et al, 2002).

O extrator ácido HCl 0,1 mol L⁻¹ consegue extrair quantidades próximas do total, pois dissolve estruturas minerais que retêm metais pesados no solo. Além disso, muitas vezes as quantidades extraídas se correlacionam com as absorvidas pelas plantas (TAYLOR et al., 1993, ROCA & POMARES, 1991).

1.6 OBJETIVO GERAL

Quantificar os teores semi-totais e disponíveis de Cd, Cu, Mn e Zn em solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste do Estado de Santa Catarina e selecionar métodos analíticos para abertura de amostras.

1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os teores semi-totais de Cd, Cu, Mn e Zn em onze classes de solos naturais do Estado de Santa Catarina;
- Avaliar os teores disponíveis de Cd, Cu, Mn e Zn em onze classes de solos naturais do Estado de Santa Catarina;
- Comparar metodologias analíticas (USEPA 3050 B, Tedesco (HSO₄+H₂O₂) e Água Régia) para abertura de amostras de solos na determinação dos teores semi-totais de Cd, Cu e Zn.

1.8 HIPÓTESES

- Solos originados de rochas magmáticas extrusivas básicas apresentam teores maiores de elementos-traços, do que solos derivados de rochas magmáticas intrusivas ácidas e as metamórficas dessas.

- Há diferenças no poder de extração de algumas misturas ácidas, e nas condições da digestão na eficácia da extração de MP. O método analítico Água Régia deve ser o melhor extrator químico para análise dos teores semi-totais de elementos-traço em solos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 EXPERIMENTO I - COMPARAÇÃO ENTRE TRÊS MÉTODOS QUÍMICOS DE ABERTURA DA MATRIZ DO SOLO

Foram utilizados amostras do horizonte superficial de 3 solos localizados na Serra Leste e 3 solos do Oeste do Estado de Santa Catarina. Estas amostras provêm de áreas reconhecidamente não sujeitas à contaminação intencional com Cd, Cu e Zn (as únicas fontes possíveis são deposição atmosférica e a adição de insumos que, porventura, contenham esses elementos). Resultados da caracterização física, química e mineralógica desses solos, bem como informações sobre a localização e a classificação dos mesmos podem ser encontrados nas Tabelas 9 e 10. Cabe informar que os solos avaliados neste experimento foram coletados e caracterizados química, física e mineralogicamente por Almeida, Erhart e Paes Sobrinho (2005) no que se refere aos solos das Serras Leste Catarinense e por Corrêa (2004) no que se refere aos solos da Região Oeste.

Tabela 9. Características gerais dos solos utilizados.

| Símbolo | Classificação | Material de Origem | Uso Atual | Localização |
|---------------------|---|--------------------|-------------------------------|---------------|
| Região Oeste | | | | |
| MT | Chernossolo Argilúvico férreico | Basalto | Mata secundária | Ipira |
| NV | Nitossolo Vermelho | Basalto | Mata nativa | Ipira |
| LB | Latossolo Bruno distroférreico | Basalto | Campo nativo | Curitibanos |
| Serra Leste | | | | |
| PVA(m) | Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico latossólico | Migmatito | Capoeira-vegetação secundária | Águas Mornas |
| PAd | Argissolo Amarelo distrófico | Migmatito | Floresta nativa | São Bonifácio |
| PVA(g) | Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico | Granito | Lavoura cultura anual | São Gabriel |

Tabela 10. Propriedades químicas dos solos coletados.

| Solo | pH | pH | Ca | Mg | K | Al | H+Al | S |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|------------------------------------|-------------|----------|
| | Água | KCl | | | | cmol _c kg ⁻¹ | | |
| PVA(m) | 4,37 | 3,73 | 0,09 | 0,27 | 0,16 | 1,43 | 5,96 | 0,69 |
| PAd | 4,76 | 3,95 | 1,24 | 0,91 | 0,33 | 0,96 | 6,36 | 2,61 |
| PVA(g) | 4,43 | 3,75 | 0,06 | 0,04 | 0,07 | 0,50 | 2,32 | 0,36 |
| NV | 5,90 | 5,00 | 11,89 | 2,87 | 0,55 | 0,00 | 3,95 | 15,31 |
| LB | 4,54 | 3,74 | 0,76 | 0,70 | 0,21 | 2,90 | 14,00 | 1,66 |
| MT | 6,00 | 5,20 | 17,16 | 4,86 | 1,09 | 0,00 | 3,86 | 23,14 |

Todas as análises foram conduzidas no Departamento de Solo e Recursos Naturais do CAV – UDESC. As amostras coletadas foram secas em estufa a 60°C, por 48 horas e em seguida foram moídas e peneiradas em peneira de metal de 1,25 mm, até que toda a amostra coletada passa-se pela peneira. Desse material peneirado foi retirada uma amostra de 20 g que foi novamente moída, porém desta vez em gral de ágata, sendo que nesta fase a peneira utilizada foi a de 0,125 mm. As 20 g foram retiradas da amostra original de forma a conter a maior heterogeneidade de partículas e todo o material da sub-amostra foi passada pela peneira de 0,125 mm. Estas amostras finamente moídas foram submetidas a três processos de abertura, que seguiram as metodologias de Tedesco (1995), USEPA 3050B (USEPA, 1998) e Água Régia (URE, 1990 modificado por PIERANGELI, 1999).

A metodologia descrita por Tedesco (1995) propõe a digestão de 0,5 g de solo em 5 mL de H₂SO₄ concentrado e 1 mL de H₂O₂. A abertura das amostras foi realizada em bloco digestor aberto por 1 hora a 180 ± 10°C. As amostras foram resfriadas por 30 minutos, e após a adição de mais 1 mL de H₂O₂, foram novamente levadas ao bloco digestor para aquecimento a 350°C ± 10°C, onde permaneceram no bloco por 2h 30m. Após resfriamento e adição de 10 mL de água, as amostras foram filtradas e armazenadas em recipiente plástico.

O segundo método, USEPA 3050B, prevê a utilização de 0,5 g da amostra que é digerida em 5 mL de HNO₃ concentrado em tubos de digestão em bloco digestor aberto por 10 minutos a 95 ± 5 °C, então as amostras foram resfriadas por 15 minutos e novamente foram adicionados 5 mL de HNO₃. Estas foram conduzidas ao bloco digestor para aquecimento a 95 ± 5°C por mais 2 horas. Após este período as amostras foram resfriadas por 30 minutos e então foram adicionados 1 mL de água destilada e 1,5 mL de H₂O₂ a 30%. Após ceder a efervescência, foi adicionado mais 5 mL de H₂O₂ e as amostras foram levadas novamente ao bloco digestor por mais 2 horas a 95 ± 5°C. Por fim as amostras foram resfriadas e receberam 10 mL de HCl concentrado e 20 mL de água destilada e foram aquecidas por 15 minutos a 95 ± 5°C. As alíquotas foram resfriadas, filtradas e armazenadas em recipiente plástico.

Para execução do método da Água Régia ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$ numa proporção de 3/1) foram utilizadas 0,75g de solo, o qual foi digerido em 0,5 mL de H_2O e 7 mL da solução de água régia. As amostras permaneceram durante 2 horas no bloco digestor em uma temperatura de $90 \pm 5^\circ\text{C}$. Após o resfriamento das amostras, foram adicionados 5 mL de H_2O destilada, e as mesmas foram filtradas. Foram pesadas todas as amostras, os frascos utilizados no armazenamento das amostras e também a alíquota final.

Todas as análises foram realizadas em triplicata, e nas baterias de digestão foram incluídas oito provas em branco. Estas provas em branco foram utilizadas para cálculo do Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQ) (Tabela 11). O LDQ foi calculado seguindo a equação (APHA, 1989), onde F_d é o fator de diluição das amostras, M é a média das provas em branco, k é o coeficiente de Kaiser que possui valor fixo igual a 3 (SKOOG, 2003) e s é o desvio padrão das provas em branco. Além do cálculo do LDQ, também foi conduzida a análise de difratometria de raio-X do resíduo das digestões.

Tabela 11. Limite de detecção quantitativo do método analítico (LDQ) para Cd, Cu e Zn.

| Elemento | LDQ | | |
|----------|----------------|-------------------------------------|------------|
| | Tedesco (1995) | USEPA 3050 B mg kg ⁻¹ | Água Régia |
| Cd | 0,62 | 9,19 | 0,20 |
| Cu | 5,15 | 4,80 | 2,88 |
| Zn | 7,46 | 9,19 | 3,88 |

Em todos os casos, a quantificação dos teores de Cd, Cu e Zn nas amostras de solos, foram realizadas através de espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama. Para análise de variância foi utilizado o software SISVAR e para comparação entre médias o teste de Scott-Knott a 5 %.

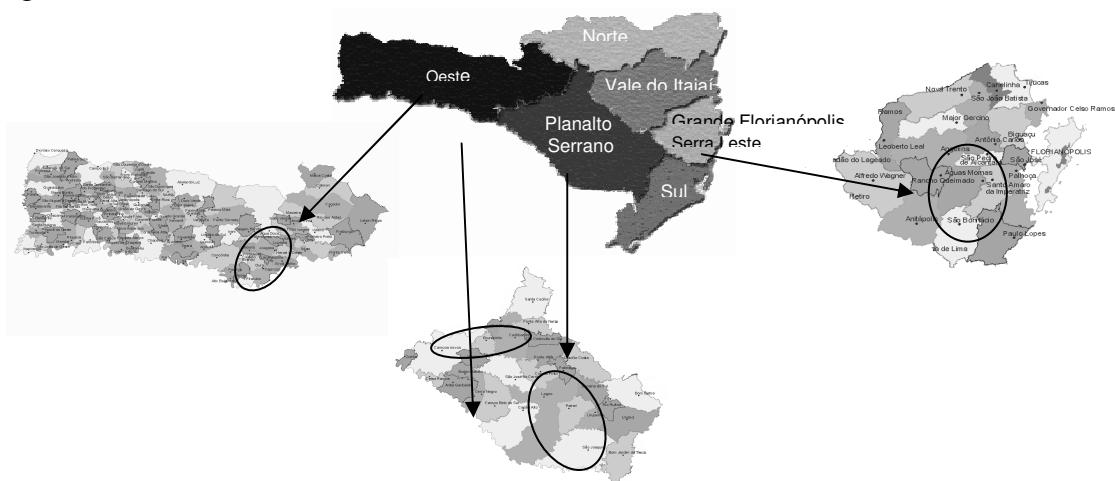
O resíduo de digestão de dois solos, um derivado de basalto (MT) e outro de migmatito (PVA), foi submetido a análise de difratometria de raio-X. Para tanto as amostras foram homogeneizadas e moídas em almofariz de ágata, até constituírem um pó fino com granulometria inferior a 0,05mm. As pastilhas de amostras foram preparadas pela técnica de *back loading*, que consiste no pressionamento do pó contra a abertura de lâmina de alumínio, disposta sobre superfície lisa e firme. O equipamento utilizado foi um PW 3710 mpd control - Philips, que dispõe de goniômetro vertical e monocromador de grafite, controlados por computador. Este equipamento dispõe de programas de tratamentos de dados (procura automática de picos, suavização da curva, correção, cálculo da largura a meia altura, procura dos possíveis minerais, análise qualitativa). As condições de operação para análise rotineira

foram padronizadas, iniciando com um ângulo de 3,200 e um ângulo final de 64,000 o tempo para cada parada para leitura foi de 2 segundos com 3.041 paradas. O maior espaçamento entre os átomos foi de 32,02546 Å, o menor espaçamento entre os átomos foi de 1.68796 Å.

2.2. EXPERIMENTO II - TEORES SEMI-TOTAIS E DISPONÍVEIS DE Cd, Cu, Mn E Zn EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA

Foram utilizadas amostras dos horizontes A e B de 11 solos, sendo 3 solos localizados na Serra Leste e 5 na Região Oeste e 3 localizados no Planalto Serrano do Estado de Santa Catarina (Tabela 12). De acordo com a divisão geopolítica de Santa Catarina os Municípios de Curitibanos e Campos Novos encontram-se na Região do Planalto Serrano, porém, como neste estudo foram coletadas amostras na clinosequência Curitibanos – Ipira, esses dois municípios do Planalto Serrano foram incluídos na seqüência da Região Oeste (Figura 2).

As amostras provêm de áreas reconhecidamente não sujeitas à contaminação intencional com Cd, Cu, Mn e Zn (as únicas fontes possíveis são deposição atmosférica e a adição de insumos que, porventura, contenham esses elementos). Resultados da caracterização física, química e mineralógica desses solos, bem como informações sobre a localização e a classificação dos mesmos podem ser encontrados nas Tabelas 12 e 13. Cabe informar que os solos da Serra Leste Catarinense, avaliados neste experimento foram coletados e caracterizados químico, físico e mineralogicamente por Almeida, Erhart e Paes Sobrinho (2005), enquanto que, os solos da Região Oeste foram caracterizados por Corrêa (2004) (Figura 2).



Fonte: <http://www.turismocatarinense.tur.br/mapas/maparegios.htm> (acesso em março de 2008).

Figura 2. Mapa do Estado de Santa Catarina. Em destaque as Regiões e os locais de Identificação e Classificação do perfil representativo da Classe de Solo. Nesses mesmos locais foram coletas as amostras de solos utilizadas neste estudo.

Tabela 12. Classificação e localização dos solos estudados.

| Símbolo | Classificação | Material de Origem | Localização |
|-------------------------|---|--------------------|---------------|
| Serra Leste | | | |
| PVA(m) | Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico latossólico | Migmatito | Águas Mornas |
| PAd | Argissolo Amarelo distrófico | Migmatito | São Bonifácio |
| PVA(g) | Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico | Granito | São Gabriel |
| Região Oeste | | | |
| NXd | Nitossolo Háplico distrófico | Basalto | Luzerna |
| MT | Chernossolo Argilúvico férrico | Basalto | Ipira |
| NV | Nitossolo Vermelho | Basalto | Ipira |
| LB | Latossolo Bruno distroférrico | Basalto | Curitibanos |
| LV | Latossolo Vermelho distroférrico | Basalto | Campos Novos |
| Planalto Serrano | | | |
| NB | Nitossolo Bruno distrófico | Basalto | Painel |
| CHa | Cambissolo Húmico alumínico | Siltito | Lages |
| RLh | Neossolo Litólico húmico | Riodacito | São Joaquim |

Tabela 13. Propriedades químicas dos solos coletados.

| Solo | pH | pH | Ca | Mg | Ca+Mg | K | Al | H+Al |
|------------|------|------|-------|------|---|------|------|-------|
| | Água | KCl | | | -----cmol _c kg ⁻¹ | | | |
| NXd (A) | 4,40 | 3,60 | ---- | ---- | 3,55 | 0,24 | 3,44 | 15,21 |
| NXd (B) | 4,80 | 3,90 | ---- | ---- | 0,96 | 0,09 | 2,81 | 5,80 |
| MT (A) | 6,00 | 5,20 | 17,16 | 4,86 | ---- | 1,09 | 0,00 | 3,86 |
| MT (B) | 6,10 | 5,00 | 13,90 | 5,70 | ---- | 0,27 | 0,09 | 2,60 |
| PVA(m) (A) | 4,37 | 3,73 | 0,09 | 0,27 | ---- | 0,16 | 1,43 | 5,96 |
| PVA(m) (B) | 4,77 | 3,99 | 0,01 | 0,01 | ---- | 0,09 | 0,99 | 2,49 |
| PAd (A) | 4,76 | 3,95 | 1,24 | 0,91 | ---- | 0,33 | 0,96 | 6,36 |
| PAd (B) | 4,70 | 3,86 | 0,06 | 0,19 | ---- | 0,11 | 1,23 | 3,94 |
| PVA(g) (A) | 4,43 | 3,75 | 0,06 | 0,04 | ---- | 0,07 | 0,50 | 2,32 |
| PVA(g) (B) | 4,58 | 4,12 | 0,04 | 0,02 | ---- | 0,05 | 0,70 | 1,89 |
| NV (A) | 5,90 | 5,00 | 11,89 | 2,87 | ---- | 0,55 | 0,00 | 3,95 |
| NV (B) | 5,80 | 5,10 | 8,22 | 2,63 | ---- | 0,30 | 0,13 | 2,77 |
| LB (A) | 4,54 | 3,74 | 0,76 | 0,70 | ---- | 0,21 | 2,90 | 14,00 |
| LB (B) | 4,69 | 3,82 | 0,09 | 0,24 | ---- | 0,06 | 2,75 | 9,40 |
| LV (A) | 4,61 | 3,79 | 1,01 | 1,17 | ---- | 0,24 | 3,43 | 14,60 |
| LV (B) | 4,68 | 3,87 | 0,14 | 0,37 | ---- | 0,06 | 3,33 | 10,80 |
| NB (A) | 4,40 | ---- | ---- | ---- | 2,19 | ---- | 3,99 | 12,72 |
| NB (B) | 4,50 | ---- | ---- | ---- | 0,01 | ---- | 4,20 | 9,37 |
| CHa (A) | 4,55 | ---- | ---- | ---- | 0,23 | 0,13 | 4,49 | 12,15 |
| CHa (B) | 4,55 | ---- | ---- | ---- | 0,08 | 0,11 | 5,20 | 11,52 |
| RLh (A) | 4,20 | 4,00 | ---- | ---- | 0,30 | 0,20 | 7,70 | 16,10 |
| RLh (B) | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |

Todas as análises foram conduzidas no Departamento de Solo e Recursos Naturais do CAV – UDESC. As amostras coletadas foram secas em estufa a 60°C, por 48 horas e em seguida foram moídas e peneiradas em peneira de 0,125 mm. Do material peneirado foi retirada uma amostra de 20 g que foi novamente moída, porém desta vez em gral de ágata, sendo que nesta fase a peneira utilizada foi a de 0,125 mm.

Para a quantificação dos teores semi-totais, as amostras finamente moídas, foram submetidas à abertura pelo método USEPA 3050 B (USEPA, 1998) selecionado após comparação com os métodos Tedesco e Água Régia. O protocolo do método USEPA 3050 B encontra-se descrito no item 3.1, na página 38 do item materiais e método.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e em cada bateria de digestão ácida foram incluídas provas em branco que foram utilizadas para cálculo do LDQ (Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico). Cabe informar, que os teores de Pb também foram determinados, para todos os solos os teores semi-totais encontram-se abaixo do LDQ que é de $79,95 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb.

Para avaliação dos teores disponíveis de Cd, Cu, Mn e Zn, as amostras foram moídas e passadas em peneira de metal de 1,25 mm. Foram utilizadas 10 g de TFSA cada amostra de solo em snap-cap de 100 mL e adicionou-se 40 mL da solução extratora de HCl 0,1 mol L⁻¹. Foi utilizado papel filme na boca do snap-cap para que não ocorresse perda das amostras. Logo após, as amostras foram levadas para agitar em um agitador horizontal, usando a velocidade de 120 rpm por 30 minutos (TEDESCO, 1995). Após a agitação, as amostras permaneceram em repouso por 24 horas e após este período as suspensões foram coletadas e filtradas.

Em todos os casos a quantificação dos teores de Cd, Cu, Mn e Zn, nas amostras de solos, foram feitas através do estectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama. Para análise de variância foi utilizado o software SISVAR e para comparação entre médias o teste de Scott-Knott a 5 %.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. EXPERIMENTO I - COMPARAÇÃO ENTRE TRÊS MÉTODOS QUÍMICOS DE ABERTURA DE SOLO

Em média os teores extraídos foram de 10,20 mg kg⁻¹ de Cd, 77 mg kg⁻¹ de Cu e 135 mg kg⁻¹ de Zn pelo método USEPA 3050 B, de 3,37 mg kg⁻¹ de Cd, 40 mg kg⁻¹ de Cu e 86 mg kg⁻¹ de Zn pelo método Tedesco e de 1,45 mg kg⁻¹ de Cd, 42 mg kg⁻¹ de Cu e 10 mg kg⁻¹ de Zn pela água régia (Tabela 14). Os métodos diferiram significativamente, sendo que, o método USEPA 3050 B (USEPA, 1998) extraiu quantidades de Cd, Cu e Zn superiores aos demais.

Tabela 14. Médias dos teores de Cu e Zn, comparando métodos de abertura.

| Metais | USEPA 3050 B | Tedesco (1995) | Água Régia modificado |
|--------|--------------|----------------|-----------------------|
| Cd | 10,20 A | 3,38 B | 0,74 C |
| Cu | 77 A | 40 B | 42 B |
| Zn | 135 A | 86 B | 10 C |

Letras maiúsculas comparam métodos.

O método USEPA 3050B extraiu, em média, 45% e 36% a mais de Cu que a água e o método Tedesco (1995), respectivamente. A maior quantidade extraída pelo método USEPA 3050 B pode estar associada à composição da solução extratora e ao tempo de digestão. Esse método combina o uso de dois ácidos fortes, o ácido nítrico e o ácido clorídrico, além de um poderoso oxidante o peróxido de hidrogênio. O uso do ácido nítrico também garante que não haverá formação de sais insolúveis durante e após o processo de digestão, o que nem sempre acontece com os ácidos clorídrico e sulfúrico (KEBBEKUS, 2003).

De certa forma não era esperado que o método da Água Régia fosse inferior até ao método Tedesco, porém cabe salientar que o protocolo utilizado foi o Ure (1990) modificado por Pierangelli (1999). Neste caso, as amostras permaneceram apenas 2 horas no bloco digestor, a uma temperatura de 90°C. A menor temperatura aliado ao menor tempo de bloco

digestor podem ter contribuído para os menores teores de Cd, Cu e Zn extraídos pelo método água régia. Segundo Abreu (2002), as diferentes quantidades extraídas por soluções extratoras está intimamente ligada à composição e concentração dos reagentes que compõem a solução extratora, ao tempo e a temperatura de extração, entre outros fatores. Por outro lado, o Método Água Régia modificado por Pierangelli (1999) apresentou os melhores Limites de Detecção Qualitativo dos Métodos Analíticos (LDQ) avaliados (Tabela 11, item materiais e método).

A análise estatística revelou interação entre métodos e material de origem do solo. Em média, o teor de Cu extraído pelo método USEPA 3050 B foi superior aos demais métodos quando o material de origem do solo era o basalto, enquanto que, para o material de origem granito/migmatito não houve diferença significativa entre métodos. Outra questão a ser considerada é que os solos derivados de basalto aqui avaliados apresentaram teores médios extraídos pelos diferentes métodos entre de 75 – 145 mg kg⁻¹ de Cu, enquanto os solos derivados de granito/migmatito apresentaram intervalo de teores de Cu entre 3 - 10 mg kg⁻¹ (Tabela 15). Resultado semelhante foi encontrado por Marques et al. (2004) para solos do Cerrado brasileiro, sendo que, os solos derivados de basalto apresentaram teor de Cu (159 ± 54 mg kg⁻¹) superior ao de solos derivados de gnaisse (34 ± 15 mg kg⁻¹). Os teores totais de metais elementos-traço nativos no solo são, dentro de certos limites, impostos pelo grau de intemperismo, pela intensidade da lixiviação e pela composição química do material de origem (McBRIDE,1994). A interação método e material de origem para teores de Zn segui a mesma tendência do Cu, porém, o método USEPA 3050 B foi superior aos demais métodos tanto para solo derivado de basalto como de granito/migmatito. Para o Cd, os maiores teores foram obtidos pelo método USEPA 3050B, e assim, como aconteceu para o Cu e Zn, onde os teores de Cd foram superiores quando o material de origem do solo era o basalto.

Tabela 15. Médias dos teores de Cd, Cu e Zn, comparando métodos de abertura e material de origem.

| Métodos | Basalto | Cd mg kg ⁻¹ | |
|--------------|---------|------------------------|--------|
| | | Granito/migmatito | |
| USEPA 3050 B | 11,14 A | | 9,26 A |
| Tedesco | 3,43 B | | 3,35 B |
| Água régia | 1,06 C | | 0,39 C |
| | | Cu mg kg ⁻¹ | |
| USEPA 3050 B | 145 A | | 9 A |
| Tedesco | 78 B | | 3 A |
| Água régia | 75 B | | 10 A |
| | | Zn mg kg ⁻¹ | |
| USEPA 3050 B | 189 A | | 81 A |
| Tedesco | 143 B | | 30 B |
| Água régia | 8 C | | 13 B |

Letras maiúsculas comparam métodos.

Os difratogramas de raios-X dos resíduos dos solos MT e PVA, obtidos após a abertura pelos três métodos avaliados, reafirma o descrito acima, ou seja, o método USEPA 3050 B foi capaz de solubilizar a grande maioria dos minerais presentes no solo MT, derivado de basalto, porém para o solo PVA, derivado de granito/migmatito, a capacidade solubilizar os minerais foi a igual para os três métodos (Figura 3).

A análise do difratograma do solo MT revela o que o método 3050 B foi capaz de solubilizar os minerais caulinita (valor d: 7,15; 4,47 e 3,56 Å), Hematita e Goethita (4,12; 3,66; 2,69), parte dos feldspatos (valor d entre 3,18 – 3,30 Å) entre outros. A capacidade de solubilização dos minerais para o solo MT segue a mesma seqüência encontrada para os teores semi-totais de Cd, Cu e Zn, ou seja, método 3050 B > Tedesco (1995) > Água Régia. Este resultado confirma a maior capacidade de solubilização dos minerais pelo método 3050 B para solos derivados de basalto.

A análise do difratograma do resíduo de digestão do solo PVA(g) sugere, num primeiro momento, que o método Tedesco (1995) foi capaz de solubilizar mais os minerais presentes no resíduo que os outros métodos, porém, essa maior solubilidade não alterou significativamente os teores de Cu e Zn extraíveis. A maior solubilização aliada a não alteração nos teores semi-totais obtidos pelo método Tedesco (1995), pode estar relacionada a solubilização de minerais que continham quantidades muito pequenas de Cu e Zn.

O método da água régia de Ure (1990) modificado por Pierangeli (1999), teve sua capacidade de extrair Pb de 19 Latossolos brasileiros comparada com o método USEPA 3051 A, este último extraiu 29% de Pb a mais que o método água régia modificado. É notório que o método USEPA 3051 A, além de ser um método mais eficiente, é também mais simples, menos laborioso e proporciona menor risco ao laboratorista que o método da água régia, já que utiliza apenas o ácido nítrico em sistema fechado (microondas) (CAMPOS et al., 2003).

O método USEPA 3050 B tem sido utilizado com o intuito de determinar os teores de metais pesados em outros materiais como, por exemplo, em fertilizantes fosfatados. O referido método foi comparado com o método 3051 A e o método EMBRAPA (1999), este último específico para fertilizantes (CAMPOS et al., 2005). Os autores concluíram que os três métodos podem ser empregados para a determinação dos teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em fosfatos de rochas. Entretanto, fazem uma ressalva que, métodos convencionais em bloco digestor aberto, como o USEPA 3050 B, são laboriosos e podem resultar em possíveis perdas por volatilização. Em outro estudo, também com fertilizantes fosfatados, Bizarro (2007) comparou o USEPA 3050B e com método de extração nitroperclórica. Os autores observaram

que a extração nitroperclórica extraiu mais Cd que o método USEPA e associaram esse resultado ao maior poder de solubilização da matriz pela solução nitroperclórica.

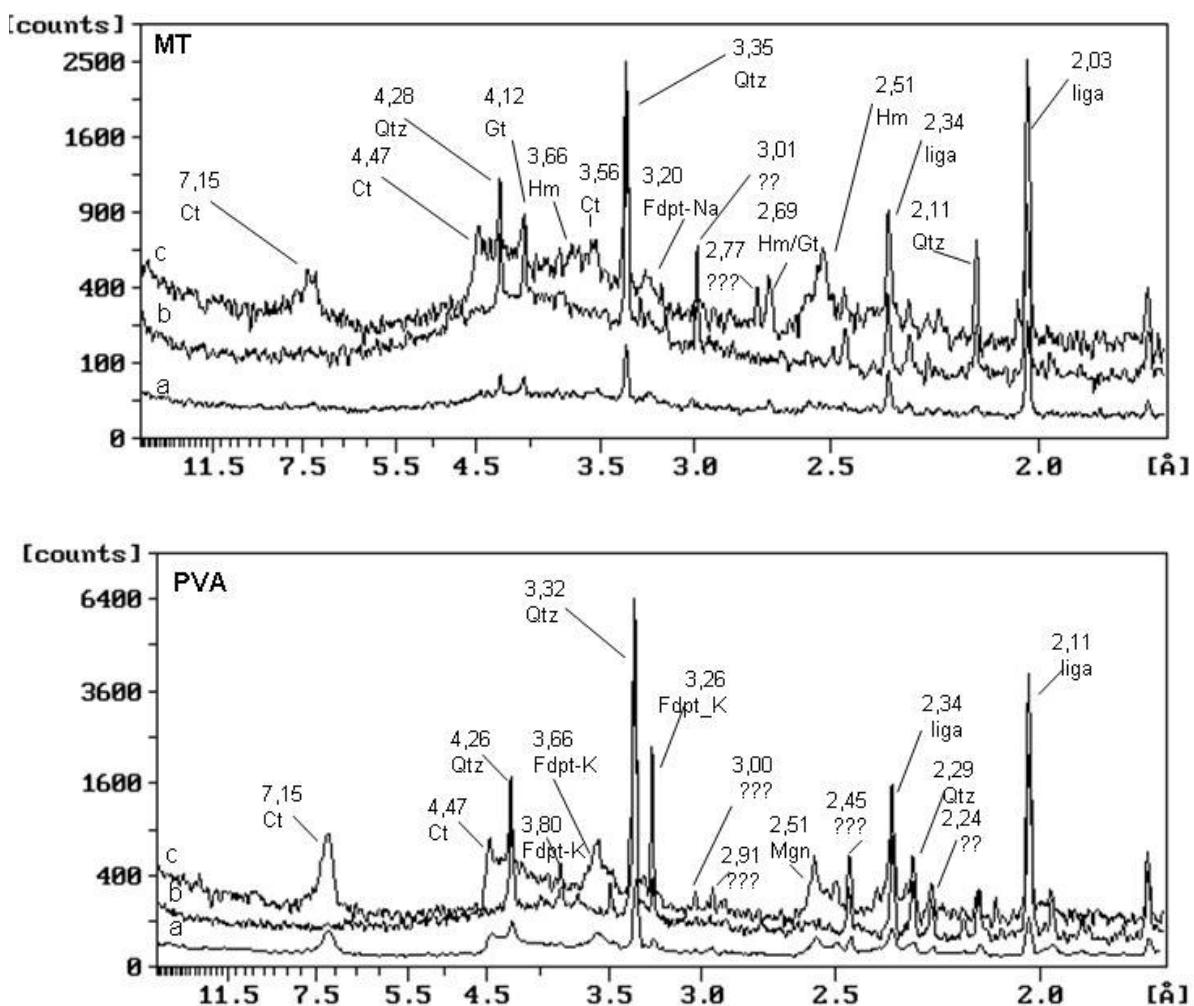


Figura 3. Difratograma do resíduo pós-digestão dos solos MT e PVA. As letras a, b e c representam respectivamente os métodos USEPA 3050 B, Tedesco (1990) e Água Régia. Os acrônimos Ct, Qtz, Mgn, Fdpt-K, Fdpt-Na Hm e Gt relacionam respectivamente aos minerais Caulinita, Quartzo, Magnetita, Feldspato-K, Feldspato-Na, Hematita e Goethita, enquanto que a palavra liga refere-se ao material do recipiente utilizado durante a análise de difratometria de raio-X.

Outra aplicação do método USEPA 3050 B tem sido em extrações seqüenciais como o último procedimento, ou seja, para extrair metais do resíduo final após extração dos metais associados à CTC, a matéria orgânica, a óxidos e hidróxidos de Fe e Al, a óxidos de manganês e carbonatos. Silveira et al. (2006) compararam os métodos de extração seqüencial desenvolvidos por Tessier et al. (1979) e Ahnstrom & Parker (1999) com método adaptado pelos autores para solos tropicais. Nos três casos o resíduo foi submetido à extração de Cu e Zn pelo método 3050 B. Também comparando métodos de extração seqüencial, Costa et al.

(2005) submeteram os resíduos ao extrator 3050B, para a avaliação dos teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em solos.

3.2 EXPERIMENTO II - TEORES SEMI-TOTAIS E DISPONÍVEIS DE Cd, Cu, Mn E Zn EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA

3.2.1 Teores de Cádmio em solos Catarinenses

Os teores semi-totais de Cd nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano variaram entre $7,9 - 17,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd¹ (Figura 4), entretanto, apenas 14%, em média, do teor semi-total de Cd encontra-se na forma disponível. Considerando o teor semi-total máximo encontrado para estes solos, os 14% corresponderiam a $1,2 - 2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd disponível no solo, este valor encontra-se abaixo da concentração máxima permitida para solos agrícolas estabelecido pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental para solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005) apresentado na Tabela 16. Cabe salientar que os teores semi-totais dos solos do Planalto Catarinense, neste avaliados, são menores que os valores máximos permitidos em outros locais do mundo (Tabela 16).

Os teores semi-totais observado para os solos da Serra Leste e Região Oeste Catarinense encontram-se entre $8,3 - 15,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd, e entre $8,4 - 16,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd (respectivamente) (Figura 4), ou seja, os teores semi-totais desses solos também se encontram abaixo dos valores máximos permitidos em outros locais do mundo (Tabela 16). Sendo que, o valor máximo permitido de Cd pela CETESB (2005) para solos do Estado de São Paulo é de 3 mg kg^{-1} , enquanto que para solos dos EUA este valor é de 39 mg kg^{-1} de Cd (Tabela 16). O valor da CETESB (2005) para os solos de São Paulo, é bastante restritivo e assemelhando-se aos limites estabelecidos por vários países, diferentemente dos critérios adotados pela Agência Ambiental dos EUA, onde se constata que a partir de 1988 os limites tornaram-se crescentes e mais tolerantes, chegando em 1990 a 39 mg kg^{-1} de Cd. A opção por estabelecer teores máximos permitidos menos tolerantes ou não deve estar calçada não só no teor semi-total em si, mas também nas características físico-químicas intrínsecas do metal e nas condições do ambiente solo que possam aumentar sua biodisponibilidade e assim potencializar o risco de entrada do metal na cadeia alimentar.

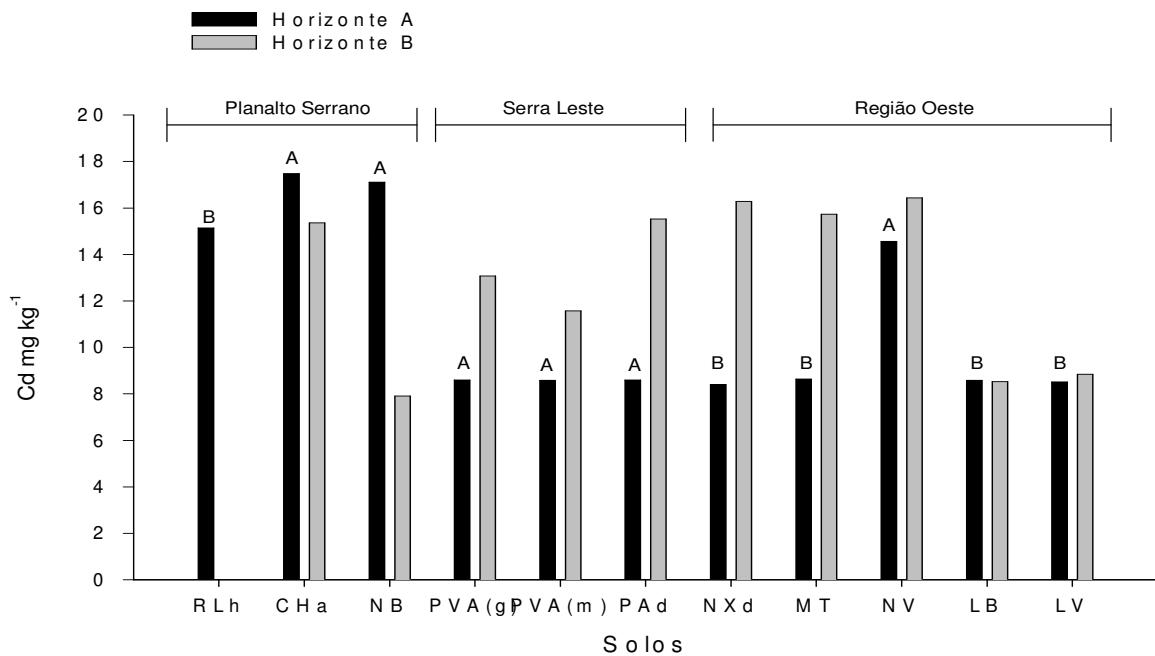


Figura 4. Teores semi-totais de Cd nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste. Letras maiúsculas sobre as colunas do gráfico comparam apenas teores de Cd nos solos dentro de uma mesma região.

A porcentagem de Cd disponível nos solos da Serra Leste e Região Oeste foi em média de 15%, o que significa que em torno de 1,2 – 2,5 mg kg⁻¹ do Cd está na forma disponível. Esses valores assemelham-se aos dos solos do Planalto Catarinense (Figura 5). Cabe considerar que praticamente todo o Cd disponível pode ser absorvido pelas plantas, porém, nem todo Cd absorvido pelas plantas, é transportado para a parte aérea. Esta característica varia entre as espécies, com resultados mostrando uma variação que abrange de 10 a 50% da quantidade total absorvida. As quantidades absorvidas deste metal dependem da cultura explorada, exceção é cultura do fumo, que é particularmente acumuladora de Cd (FAQUIN, 1997). A absorção de Cd pelas plantas e disponibilidade pode ser diminuída pelo aumento do pH. A elevação do pH provoca aumento das cargas negativas das superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico (ALLOWAY, 1990). Em solos com cargas variáveis, com altos teores de matéria orgânica ou óxidos de ferro, a concentração de cádmio na solução do solo pode ser reduzida com consequente redução na fitodisponibilidade e lixiviação do elemento (NAIDU et al., 1994).

Cabe informar que o valor máximo permitido é estabelecido levando em consideração a capacidade e a forma de retenção (adsorção específica ou não específica) do metal pelo solo

e seu potencial de risco ambiental e a saúde humana. Neste contexto há duas questões importantes a serem ressaltadas, a primeira é que o teor total é comumente utilizado para identificar o grau de contaminação de um solo, porém, é a concentração na solução associado à disponibilidade do metal quem melhor se relaciona ao potencial de exposição ou risco ambiental. A partição do metal pesado entre o solo e a solução é a chave para a avaliação do possível potencial de impacto ambiental do metal (SPOSITO, 1989). A distribuição do metal entre o solo e a solução depende de reações complexas que envolvem não só as características fisico-químicas do metal mais também várias propriedades de solo (p.ex. textura, teor de matéria orgânica) e características da solução (p.ex. força iônica).

A segunda questão relaciona-se a interação material de origem, grau de intemperismo e teor no solo, ou seja, materiais de origem ricos em minerais que contenham o metal em questão, tendem a concentrações superiores aos valores permitidos estabelecidos por agências ambientais brasileiras e internacionais, neste caso, a ausência do conhecimento da geologia da região estudada, pode conduzir a conclusão errônea de que a contaminação seja antropogênica. Portanto, teores acima do máximo permitido não necessariamente estão relacionados à atividade humana.

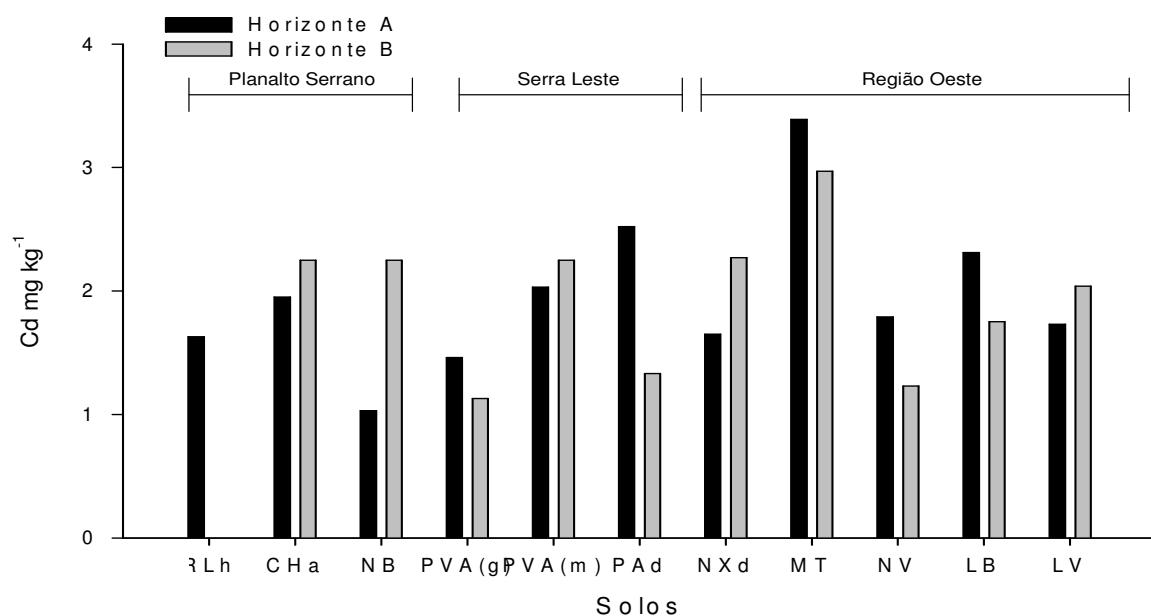


Figura 5. Teores disponíveis de Cd nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste.

Os teores de Cd em solos, considerados não contaminados pela atividade humana, Brasileiros e do mundo são muito variáveis, até porque, como afirmado acima, os teores dependem do tipo de material de origem, grau de intemperismo e da lixiviação. Alguns exemplos de teores observados por outros autores são apresentados a seguir. Campos et al. (2003), encontrou teores médios de $0,66 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd em vários Latossolos brasileiros. Ker (1995), em Latossolos do Cerrado brasileiro, derivados de rochas básicas, encontrou teores médios de $10,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd. Oliveira & Costa (2004) encontraram uma média de $1,31 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. Fernandes et al. (2007), em solos de áreas olerícolas de MG, encontraram teores de Cd entre $1,82 - 16,22 \text{ mg kg}^{-1}$. Silva (2006), trabalhando com elementos-traço, determinou os teores de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn em um Latossolo Vermelho, e encontrou teores de Cd entre $20 - 28 \text{ mg kg}^{-1}$. Doelsch et al. (2005), trabalhando com solos de Réunion (Indian Ocean), encontraram teores de Cd entre $0,02 - 0,67 \text{ mg kg}^{-1}$. Nos solos não cultivados, encontraram uma média $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd. Horckmans et al. (2005), em um estudo sobre concentração de base de metais pesados em solos, encontrou uma média de $0,73 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd.

Tabela 16. Concentrações máximas permitidas para Cd em solos de regiões agrícolas.

| Elemento | Concentração no solo (mg kg^{-1}) proposta em diferentes países e em diferentes anos | | | | | | |
|----------|---|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|----------------|
| | EUA 1988 | Alemanha 1992 ^a | CEE 1988 | EUA 1993 | EUA 1998 | Austrália 1997 | CETESB 2005 |
| Cd | 1.6 | 1.5 | 1-3 | 20 | 39 | 1 | 3 |

Fonte: Dados extraídos de KABATA-PENDIAS & PENDIAS (2001), à exceção daqueles referentes a EUA-1998, os quais são citados por CHANEY et al. (1998), os de Austrália-1997, os quais advêm de NSW EPA (1997) e CETESB (2005).

3.2.2 Teores de Cobre, Zinco e Manganês em Solos Catarinenses

Os teores de Cu variaram entre $7,57 - 151,117 \text{ mg kg}^{-1}$ nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, já nos solos da Serra Leste, que são os solos derivados do granito/migmatito, os teores encontram-se no intervalo de valores entre $7,12 - 8,60 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu (Figura 6). Esses teores encontram-se abaixo do teor máximo permitido para solos do Estado de São Paulo, que é de 200 mg kg^{-1} de Cu (CETESB, 2005). Os menores valores encontrados nos solos da Serra Leste podem estar relacionados ao material de origem, uma vez que esses solos são derivados de granito/migmatito. Oliveira & Costa (2004), encontraram em solos derivados de gnaisse, um valor médio de $16,18 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu, e em solos derivados de basalto $236,15 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu.

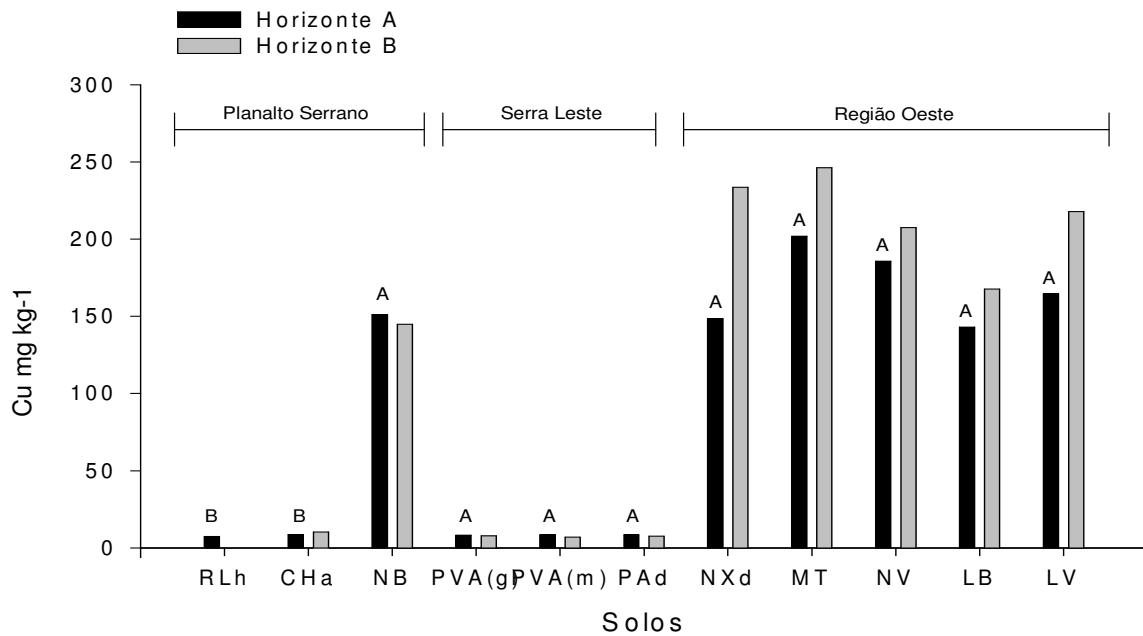


Figura 6. Teores semi-totais de Cu nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste. Letras maiúsculas sobre as colunas do gráfico comparam apenas teores de Cu nos solos dentro de uma mesma região.

Nos horizontes A e B dos solos da Região Oeste os teores médios variam em 148,41 – 359,10 mg kg⁻¹ de Cu (Figura 6). Esses teores encontram-se acima do valor estabelecido pela CETESB (2005), porém estão abaixo do máximo permitido para solos nos EUA (1998) (Tabela 17). Os teores disponíveis de Cu estão entre 23,44 – 82,02 mg kg⁻¹, sendo o horizonte A do Latossolo Bruno de Curitibanos, o que apresentou maior teor de Cu disponível (82 mg kg⁻¹) (Figura 7).

Tabela 17. Concentrações máximas permitidas para Cu e Zn em solos de regiões agrícolas.

| Elemento | Concentração no solo (mg kg ⁻¹) proposta em diferentes países e em diferentes anos | | | | | | |
|----------|--|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|----------------|
| | EUA 1988 | Alemanha 1992 ^a | CEE 1988 | EUA 1993 | EUA 1998 | Austrália 1997 | CETESB 2005 |
| Cu | 100 | 60 | 50-140 | 750 | 1500 | 100 | 200 |
| Zn | 220 | 200 | 150-300 | 1400 | 2800 | 200 | 450 |

Fonte: Dados extraídos de KABATA-PENDIAS & PENDIAS (2001), à exceção daqueles referentes a EUA-1998, os quais são citados por CHANEY et al. (1998), os de Austrália-1997, os quais advêm de NSW EPA (1997) e CETESB (2005).

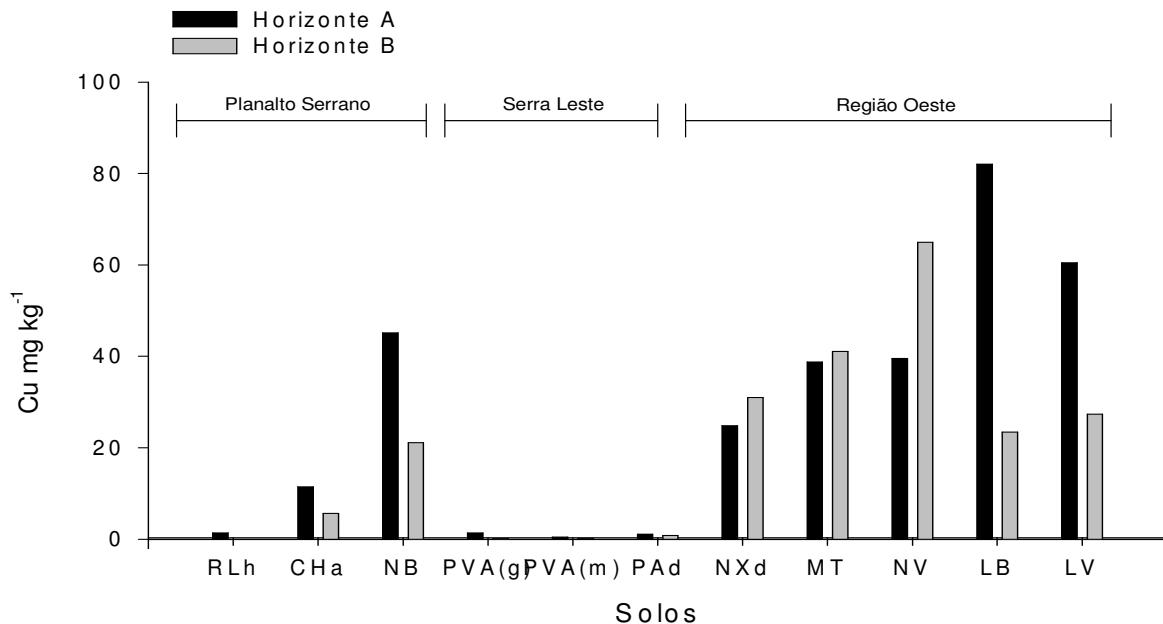


Figura 7. Teores disponíveis de Cu nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste.

O Cu é micronutriente essencial ao desenvolvimento das plantas. Como a Região Oeste é o seleiro agrícola Catarinense, o conhecimento dos teores de micronutrientes dos solos da Região pode colaborar com o manejo da fertilidade das áreas agrícolas. Em Curitibanos e Campos Novos, o milho, o feijão e a soja são culturas predominantes, para elas os níveis adequados de Cu estão entre 5 – 15 mg kg⁻¹, 6 – 20 mg kg⁻¹, e 12 – 15 mg kg⁻¹, respectivamente (MALAVOLTA, 2006). Os teores de Cu disponíveis nos solos da Região Oeste estão acima desses níveis considerados adequados para essas culturas. Porém, cabe informar que segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001) o teor de Cu disponível que pode gerar fitotoxicidade é da ordem de 100 mg kg⁻¹.

Para os teores semi-totais de Zn, os solos do Planalto Serrano apresentaram teores entre 40,33 – 108,32 mg kg⁻¹, e os teores disponíveis entre 3,48 – 13,49 mg kg⁻¹ de Zn (Figura 8), sendo que, apenas 14,97% de Zn está disponível no solo RLh, 24,40% no solo CHa e 9,02% no solo NB.

Nos solos da Serra Leste os teores semi-totais de Zn encontrados variaram entre 38,69 – 74,35 mg kg⁻¹, enquanto que, nos solos da Região Oeste variaram entre 87,19 – 256,97 mg kg⁻¹ de Zn (Figura 8). Os teores disponíveis de Zn nestes solos variaram entre 4,83 – 22,20

mg kg^{-1} (Serra Leste) e $3,07 - 122,40 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn¹ (Região Oeste) (Figura 9) e encontram-se abaixo do teor considerado fitotóxico de 300 mg kg^{-1} , por Kabata-Pendias & Pendias (2001).

Os teores semi-totais e disponíveis de Cu e Zn obtidos para os solos avaliados neste estudo assemelham-se ao observado por Silva (2006). Esse autor avaliou os teores semi-totais e disponíveis de Cu e Zn de um Latossolo Vermelho, e encontrou valores de teores semi-totais médios de $158,85 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu e $182,57 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn e teores disponíveis que variaram entre $9,3 - 77,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu e $3,5 - 255,8 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn no solo.

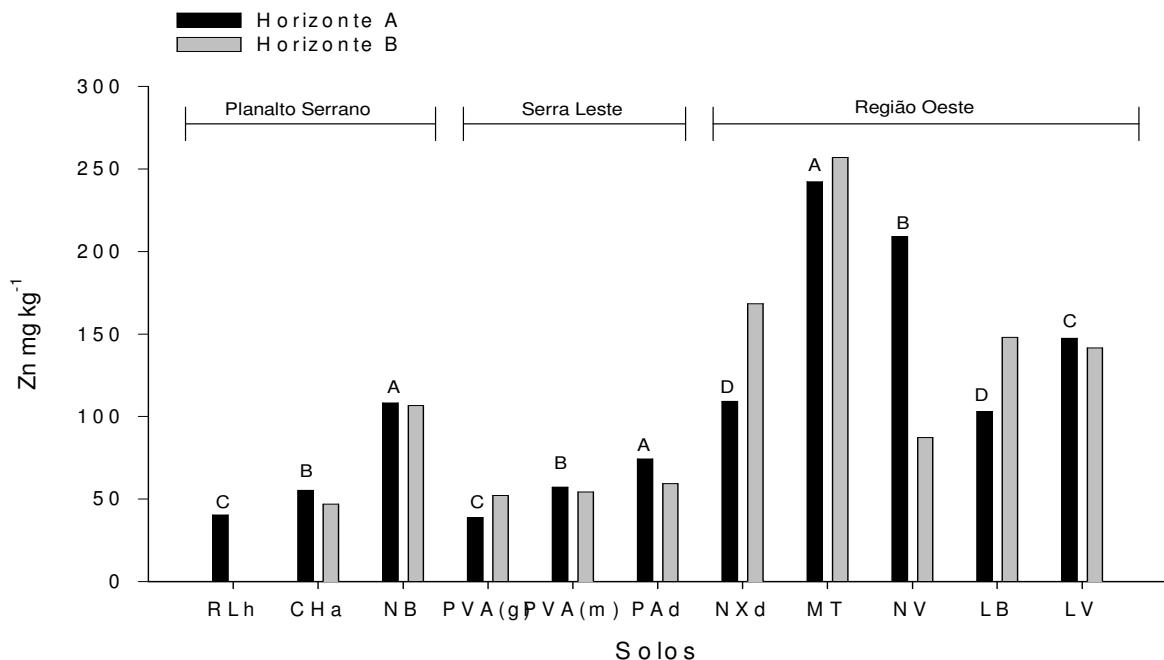


Figura 8. Teores semi-totais de Zn nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste. Letras maiúsculas sobre as colunas do gráfico comparam apenas teores de Zn nos solos dentro de uma mesma região.

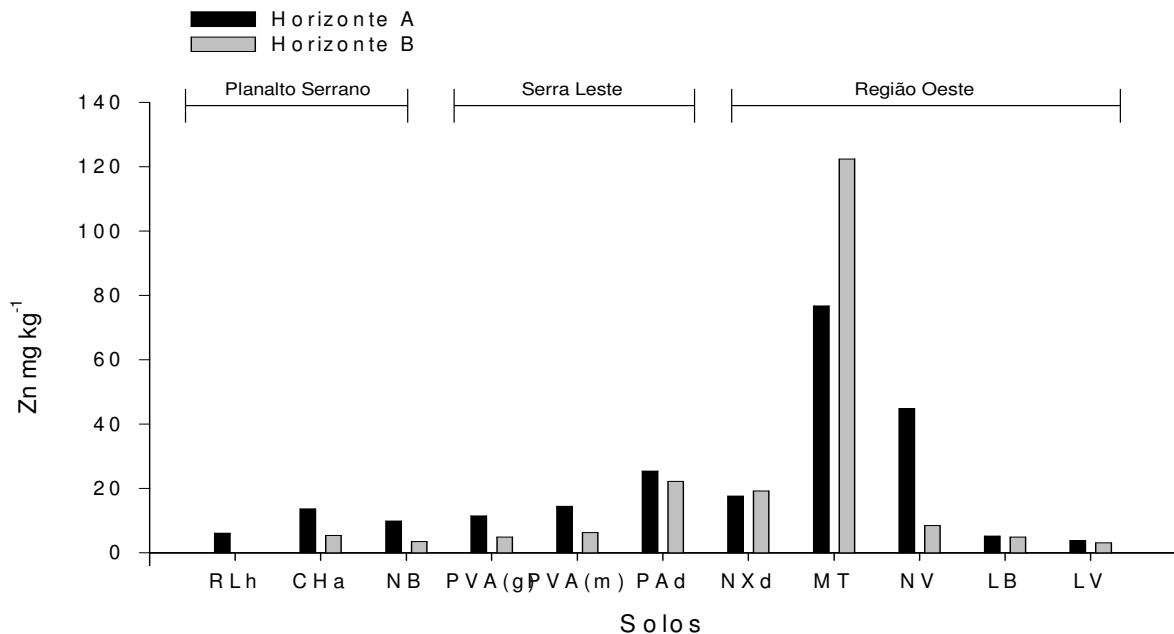


Figura 9. Teores disponíveis de Zn nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste.

Para os solos derivados de rochas magmáticas intrusivas e extrusivas os teores semi-totais médios de Cu, Mn e Zn seguem a seguinte ordem: Solos da Região Oeste derivados de basalto \approx Solo NB do Planalto Catarinense derivado de basalto $>$ Solo RLh do Planalto Catarinense derivado de riódacito $>$ Solos da Serra Leste derivados de granito/migmatito. Outros autores também observaram que solos derivados de rochas maficas tendem a concentrações mais altas de Cu e Zn, quando comparado com outros materiais de origem. Marques et al. (2004) avaliaram os solos de Cerrado e observaram que os solos derivados de basalto apresentaram teor de Cu ($159 \pm 54 \text{ mg kg}^{-1}$) superior ao de solos derivados de gnaisse ($34 \pm 15 \text{ mg kg}^{-1}$). Oliveira & Costa (2004), trabalhando com solos de uma topolitossequência do triângulo mineiro encontraram uma média de $252,27 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu e $110,76 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn nos Latossolos Vermelhos distróficos derivados de basalto. Fadigas et al. (2006), observou teor médio de 283 mg kg^{-1} para Cu e 149 mg kg^{-1} para Zn em LV, NV e LB formados sobre basalto.

Segundo, Alloway (1990) as rochas ígneas maficas, como o basalto, possuem maiores teores de Cu, Mn e Zn que as rochas ígneas graníticas (Tabela 18). A variabilidade da composição química das rochas ígneas esta relacionada à variedade composicional dos

magmas que por sua vez é fruto dos próprios processos geradores de magma. Magmas diversos são produzidos em função da constituição da área-fonte, tipo de rocha cuja fusão produziu o magma, da taxa de fusão desta rocha geradora e da profundidade em que ocorreu a fusão (SZABÓ et al. 2003). A origem do magma é o que determina, por exemplo, as diferentes concentrações de SiO₂ entre o basalto (< 52%), riodacito (66-52%) e o granito (>66%) e o predomínio de minerais maficos na rocha ígnea basalto. Essas diferenças entre as rochas ígneas, aliada, dentro de certos limites, ao grau de intemperismo e a intensidade da lixiviação resultam nos teores de metais encontrados em ambientes naturais, ou seja, sem entrada antropogênica (McBRIDE, 1994). Cabe informar que existem outras fontes naturais de metais pesados (por exemplo, erupções vulcânicas, aerossóis do mar, entre outros) que podem influenciar os teores de metais, principalmente nas camadas mais superficiais do solo.

Tabela 18. Concentrações de alguns metais pesados na crosta terrestre e em rochas ^a.

| Elemento | Crosta | | Rochas ígneas | | | Rochas sedimentares | | |
|----------|-----------|--------------|---------------|-----------|----------|---------------------|-----------|--|
| | Terrestre | Ultramáficas | Máficas | Granítica | Calcária | Arenito | Pelíticas | |
| Cd | 0,1 | 0,12 | 0,13 | 0,09 | 0,028 | 0,05 | 0,22 | |
| Cu | 50 | 42 | 90 | 13 | 5,5 | 30 | 39 | |
| Mn | 950 | 1040 | 1500 | 400 | 620 | 460 | 850 | |
| Pb | 14 | 14 | 3 | 24 | 5,7 | 10 | 23 | |
| Zn | 75 | 58 | 100 | 52 | 20 | 30 | 120 | |

^a Valores para crosta terrestre e rochas são expressos como médias.

Fonte: Dados relativos a crosta terrestre e rochas, extraídos de ALLOWAY, 1990.

Os teores de Mn encontrados nas amostras dos solos do Planalto Serrano variaram entre 28,65 – 147,36 mg kg⁻¹ e os teores disponíveis entre 22,22 – 166,94 mg kg⁻¹. Nos solos da Serra Leste, os teores semi-totais encontram-se no intervalo de valores entre 14,25 – 129,52 mg kg⁻¹ de Mn, e nos disponíveis entre 9,21 – 158,83 mg kg⁻¹. Para os solos da região Oeste, os valores médios encontrados para Mn estão entre 94,20 – 209,86 mg kg⁻¹, e os teores disponíveis entre 25,20 – 230,20 mg kg⁻¹ de Mn (Figura 10 e 11).

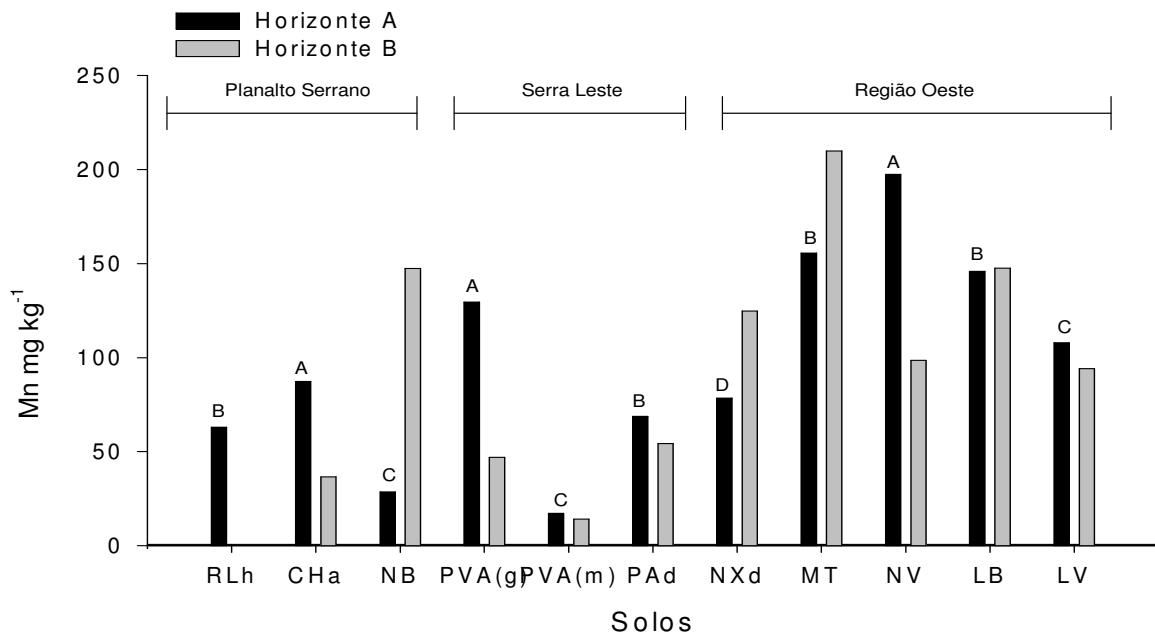


Figura 10. Teores semi-totais de Mn nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste. Letras maiúsculas sobre as colunas do gráfico comparam apenas teores de Mn nos solos dentro de uma mesma região.

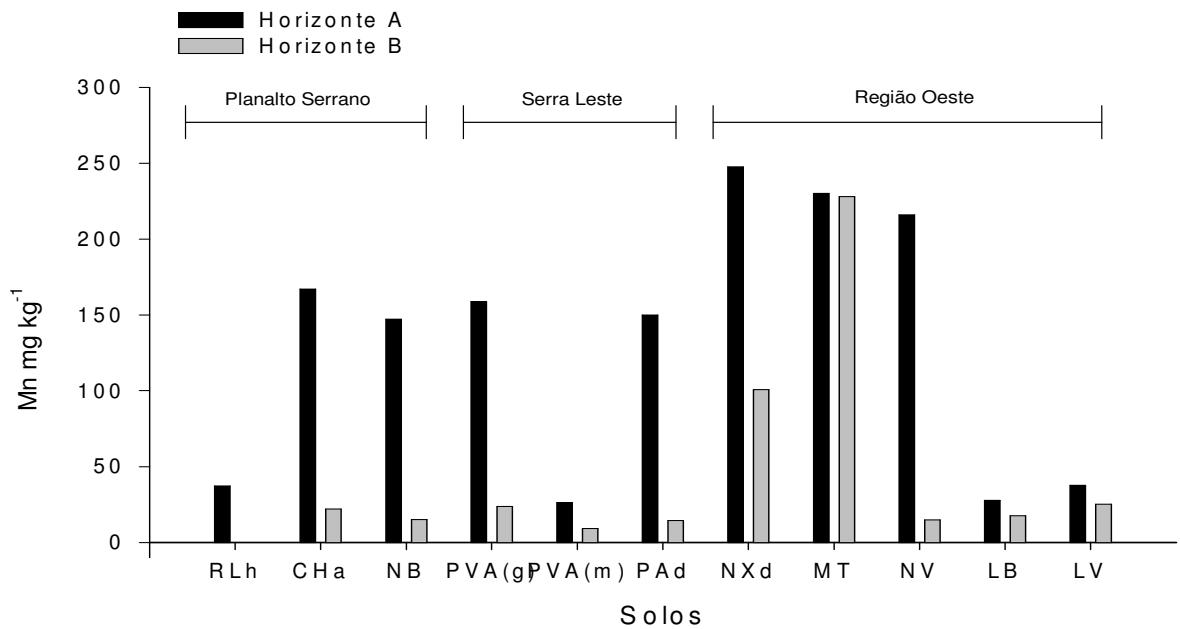


Figura 11. Teores disponíveis de Mn nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano, Serra Leste e Região Oeste.

Para Cd, Cu e Zn os teores semi-totais são superiores aos disponível, o que era esperado para Mn. Entretanto, para Mn houve duas situações distintas, a primeira coincide com o encontrado para os outros metais aqui avaliados, ou seja, para o solo RLh, LB e LV e os horizontes B dos solos CHa, NB, NV, PVA (g), PVA (m), PAd, NXd e MT os teores semi-totais são superiores ao disponível (Figura 10). A segunda situação ocorreu para os teores disponíveis de Mn no horizonte A dos solos CHa, NB, NV, PVA (g), PVA (m), PAd, NXd e MT que são superiores aos teores semi-totais. Este resultado, num primeiro momento, sugere que o método 3050 B possui menor capacidade de solubilizar minerais que contenham Mn que o método HCl 0,1 mol L⁻¹. Este comportamento é estranho já que o método 3050 B tem como solução extratora os ácidos nítrico e clorídrico concentrados, que a rigor teriam maior capacidade solubilizadora que o ácido clorídrico diluído a 0,1 mol L⁻¹. Esse comportamento distinto entre solos e horizontes merece uma investigação mais minuciosa, pois, a seleção de métodos com base nos teores semi-totais de Cu e Zn, como a realizada neste estudo, pode conduzir a escolha de método que não seja o mais indicada para Mn.

Cabe informar que todos os teores de Mn, tanto o semi-total quanto o disponível encontram-se dentro da faixa de valores encontrados para outros locais do mundo (20 – 10.000 mg kg⁻¹ de Mn) citados por Alloway (1990). Em contrapartida os teores disponíveis de Mn nos solos avaliados encontram-se, na sua maioria, acima dos níveis adequados (20 – 150 mg kg⁻¹ de Mn) para a cultura do milho (MALAVOLTA, 2006).

CONCLUSÕES

O método USEPA 3050 B apresentou a maior capacidade de extração de Cd, Cu e Zn em solos derivados de rochas magmáticas extrusivas básicas do tipo basalto avaliados neste trabalho.

Os métodos 3050 B, Tedesco (1995) e Água Régia modificado por Pierangeli (1999) não diferiram significativamente, quando da extração de Cd, Cu e Zn em solos derivados de rochas magmáticas intrusivas ácidas do tipo granito e metamórficas do tipo migmatito, avaliados neste trabalho.

Em geral os solos derivados de rochas maficas do tipo basalto apresentaram os maiores teores de Cd, Cu, Zn e Mn.

Entre as regiões, em média os teores de Cd, Cu, Zn e Mn decrescem na seguinte seqüência: Região Oeste > Planalto Serrano > Serra leste.

Os teores disponíveis de Cd, Cu, e Zn nos solos estudados, estão abaixo dos valores máximos permitidos por agências ambientais do mundo.

REFERÊNCIAS

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

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa. v.2, p.299-349, 2000.

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

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. London: Blackie Academic e Professional, 1995. 368p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa. v.22, p.345-353, 1998.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and waster**. 17 ed. Washington, 1989. 1215p.

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

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Porto Alegre: Bookman, 2001. 914p.

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead.** Disponível em : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html#bookmark03> Acesso em: 11/08/07.

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for cadmio.** Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html#bookmark03> Acesso em: 15/10/07.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Atheneu, 2003. 554p.

AZEVEDO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; PEDRON, F. A. **Solos e Ambiente / I Fórum Solos e Ambiente.** Santa Maria : Pallotti, 2004.

BETTIOL, W.; CAMRGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.** Jaguariúna: EMBRAPA meio ambiente, 2000. 312p.

BIZARRO, V.G. Teor e biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados. 2007. 65p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification.** Mineralogical Society, 41 Queen's Gate, London, 1980.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in brasilian latosols. **Communications in Soil Scince and Plant Analysis**, v.32, p.547-557, 2003.

CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A. S.; Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.4, p.361-367, 2005.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos.** Salvador: CRA, 2001. 121p.

CARVALHO, F.M.; SILVANY NETO, A.M.; LIMA, M.E.C.; TAVARES, T.M.; AZARO, M.G.A.; QUAGLIA, G.M.C. Chumbo e cádmio no sangue e estado nutricional de crianças, Bahia, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v.21, p.44-50, 1987.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – Decisão de Diretoria nº 195-2005-E. **Valores orientados para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005.

CHANAY, R.; BROWN, S.L.; ANGLE, J.S. Soil-root interface; Ecosystem health and human food-chain protection. In: HUANG, P.M., ed. Soil chemistry and ecosystem health. **Madison, Soil Science Society of America**, USA, p.279-311, 1998.

CHEN, M.; MA, L.Q.; Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. **Journal Environmental Quality**, v.27, p.1294-1300, 1998.

CORRÊA, J. Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina, 2004. 92p. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2004.

COSTA, C.N. Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. 2005. 110p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

DOELSCH, E.; KERCHOVE, V.V.; MACARY, H.S. Heavy metal content in soils of Réunion (Indian Ocean). **Geoderma**, Amsterdam, v.02510, 2005.

DUDKA, S.; MILLER, W. P. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain. **J. Environ. Sci. Health**, v.34, p.681-708, 1999.

EMBRAPA. **Manual de análises de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: EMBRAPA, 1999. 370p.

EVANKO, C.R. e DZOMBAK, D.A. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Technology evaluation report, Série E: TE 97-01, 1997. 61p. Disponível em <<http://www.gwrtac.org>> Acesso em: 18/08/07.

FADIGAS, F.S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v.61, p.151-159, 2002.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: UFLA/FAEPE, 1997. 230p.

FERNANDES, R.B.A.; LUZ, W.V.; FONTES, M.P.F.; FONTES, L.E.F.; Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.1, p.81-93, 2007.

FONSECA, M. R. M. **Química integral: ensino médio**. São Paulo: FTD, 2004. 624p.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4, p.345-390, 2005.

HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J.; MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, Amsterdam, v.59, p.279-304, 2005.

HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. **Inorganic Chemistry; Principles of Structure and Reactivity**, Harper Collins College Publishers, USA, 1993.

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. 1 ed. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1985. 315p.

KEBBEKUS, B.B. Preparation of samples for metals analysis. In: WINEFORDNER, J.D. **Chemical analysis**, 2003. 110p.

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

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

MALAVOLTA, E. **Micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 154p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 631p.

Mapa das Regiões de Santa Catarina. Disponível em:
[<http://www.turismocatarinense.tur.br/mapas/maparegios.htm>](http://www.turismocatarinense.tur.br/mapas/maparegios.htm). Acesso em 20 mar. 2008.

MARQUES, J.J.G.S.M.; SCHULZE, D.G.; CURI, N. MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.121 p.31-43, 2004.

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

MARTINS, I.; LIMA, I.V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 121 p.,

MARTINS, I. Manganês. In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554p.

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

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285p.

MORTVEDT, J.J. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. **Fert. Res.**, v.43, p.55-61, 1996.

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

NRIAGU, J.O. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metal to the atmosphere. **Nature**. London, 1988. Disponível em <<http://www.nature.com/nature/journal/v338/n6210/abs/338047a0.html> 16/08/07> Acesso em 11/11/07.

NRIAGU, J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, v.338, p.47-49, 1989.

NSW EPA. Environmental guidelines: use and disposal of biosolids products. Chatswood, **NSW Environment Protection Authority**, 1997.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p.785-796, 2004.

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. **Sciencia Agrícola**, Piracicaba, v.58, p.581-593, 2001.

PAES SOBRINHO, J.B. Mineralogia da fração argila de solos das Serras do Leste Catarinense, 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2005.

PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 128 p.

PEDROZO, M.F.M. Cobre. In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554p.

PIERANGELI, M.A.P. Chumbo em Latossolos Brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica. 1999. 108p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 1999.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.19, p.19-24, 1995.

RAIJ, B.V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Potafos, 1991. 343p.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, p.449-455, 1998.

RIBEIRO FILHO, M.R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O.; MOTTA, P.E.F.; Metais pesados em solos de áreas de rejeitos de indústrias de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, p.453-464, 1999.

ROCA, J.; POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants a sewage sludge-amended soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, p.2129-2136, 1991.

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

SILVA, M.L.S. Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas. 2006. 112p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.

SILVA, E.S. Zinco. In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo : Atheneu, 2003. 554p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 268p.

TAYLOR, R.W.; IBEABUCHI, I.O.; SISTANI, K.R.; SHUFORD, J.W. Heavy metal concentration in forage and extractability from some acid mine spoils. **Water, Air and Soil Pollution**, v.68, p.363-372, 1993.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 174p.

TEÓDULO, M.J.R.; LIMA, E.S.; NEUMANN, V.H.M.L.; LEITE, P.R.B.; SANTOS, M.L.F. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**, Pernambuco, v.13, p.23-34, 2003.

TESSIER, R.W. et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-elements. **Environmental Technology**, v.15, p.844-851, 1979.

URE, A.M. Methods of analysis of heavy metals in soils. In: Alloway, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. 368p.

USEPA. **Method 3050 B**. 1998a. Disponível em <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>> Acesso em: 10/08/06.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Cadmium**. Geneva: WHO, 1992. Disponível em <<http://www.who.gov>> Acesso em: 06/01/08.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Copper**. Geneva: WHO, 1998. Disponível em <<http://www.who.gov>> Acesso em: 09/01/08.

ANEXOS

ANEXO A - Valores das médias e desvio padrão de todas as amostras de solos, utilizadas para a determinação dos teores semi-totais e disponíveis de Cd, Cu, Mn e Zn em solos do Estado de Santa Catarina.

ANEXO B - Valores das médias e desvio padrão de todas as amostras de solos utilizadas no experimento para avaliação dos métodos de extração.

Anexo A. Valores das médias e desvio padrão de todas as amostras de solos, utilizadas para a determinação dos teores semi-totais e disponíveis de Cd, Cu, Mn e Zn em solos do Estado de Santa Catarina.

TEORES SEMI-TOTAIS

| Solo | Média | Desvio Padrão |
|-------------------------|--------|---------------|
| | Cd | Cd |
| Planalto Serrano | | |
| RLh A | 15,14 | 0,28 |
| CHa A | 17,48 | 0,47 |
| CHa B | 15,64 | 0,13 |
| NB A | 17,11 | 0,47 |
| NB B | 7,91 | 1,23 |
| Serra Leste | | |
| PVA(g) A | 8,60 | 0,34 |
| PVA(g) B | 13,07 | 4,52 |
| PVA(m) A | 8,58 | 0,04 |
| PVA(m) B | 11,57 | 3,77 |
| PAd A | 8,60 | 0,34 |
| PAd B | 15,52 | 0,94 |
| Região Oeste | | |
| NXd A | 8,40 | 0,20 |
| NXd B | 16,28 | 0,13 |
| MT A | 8,64 | 0,16 |
| MT B | 15,73 | 0,35 |
| NV A | 14,56 | 5,20 |
| NV B | 16,43 | 1,73 |
| LB A | 8,58 | 0,16 |
| LB B | 8,53 | 0,29 |
| LV A | 8,51 | 0,25 |
| LV B | 8,84 | 0,26 |
| Cu | | |
| Planalto Serrano | | |
| RLh A | 7,57 | 0,14 |
| CHa A | 8,74 | 0,23 |
| CHa B | 10,43 | 4,55 |
| NB A | 151,11 | 1,52 |
| NB B | 144,91 | 8,85 |
| Serra Leste | | |
| PVA(g) A | 8,26 | 0,20 |
| PVA(g) B | 7,84 | 0,19 |
| PVA(m) A | 8,58 | 0,04 |
| PVA(m) B | 7,12 | 1,34 |
| PAd A | 8,60 | 0,34 |
| PAd B | 7,76 | 0,47 |
| Região Oeste | | |
| NXd A | 148,41 | 1,33 |
| NXd B | 233,60 | 3,54 |
| MT A | 201,89 | 13,10 |
| MT B | 246,36 | 6,04 |

| | | |
|-------------------------|--------|-----------|
| NV A | 185,80 | 9,69 |
| NV B | 207,47 | 12,25 |
| LB A | 143,08 | 2,57 |
| LB B | 167,77 | 1,80 |
| LV A | 164,65 | 11,41 |
| LV B | 217,97 | 9,03 |
| | | Mn |
| Planalto Serrano | | Mn |
| RLh A | 63,04 | 3,51 |
| CHa A | 87,41 | 2,36 |
| CHa B | 36,52 | 4,80 |
| NB A | 28,65 | 10,35 |
| NB B | 147,36 | 19,45 |
| Serra Leste | | |
| PVA(g) A | 129,52 | 4,83 |
| PVA(g) B | 47,09 | 1,15 |
| PVA(m) A | 17,17 | 0,09 |
| PVA(m) B | 14,25 | 2,69 |
| PAd A | 68,83 | 2,79 |
| PAd B | 54,33 | 3,29 |
| Região Oeste | | |
| NXd A | 78,52 | 10,67 |
| NXd B | 124,82 | 8,42 |
| MT A | 155,66 | 3,02 |
| MT B | 209,86 | 13,16 |
| NV A | 197,34 | 7,08 |
| NV B | 98,58 | 10,39 |
| LB A | 145,95 | 2,82 |
| LB B | 147,55 | 12,95 |
| LV A | 107,84 | 9,98 |
| LV B | 94,20 | 9,08 |
| | | Zn |
| Planalto Serrano | | Zn |
| RLh A | 40,33 | 3,78 |
| CHa A | 55,28 | 3,65 |
| CHa B | 46,92 | 0,39 |
| NB A | 108,32 | 2,29 |
| NB B | 106,64 | 12,60 |
| Serra Leste | | |
| PVA(g) A | 38,69 | 10,27 |
| PVA(g) B | 52,26 | 3,60 |
| PVA(m) A | 57,22 | 4,64 |
| PVA(m) B | 54,33 | 8,93 |
| PAd A | 74,35 | 7,52 |
| PAd B | 59,40 | 3,81 |
| Região Oeste | | |
| NXd A | 109,26 | 2,64 |
| NXd B | 168,28 | 8,95 |
| MT A | 242,15 | 4,70 |
| MT B | 256,97 | 11,48 |

| | | |
|------|--------|-------|
| NV A | 209,06 | 3,17 |
| NV B | 87,19 | 7,23 |
| LB A | 103,02 | 1,99 |
| LB B | 147,88 | 3,57 |
| LV A | 147,45 | 10,85 |
| LV B | 141,44 | 4,30 |

TEORES DISPONÍVEIS

| Solo | Média Cd | Desvio Padrão Cd |
|-------------------------|-------------|---------------------|
| Planalto Serrano | | |
| RLh A | 15,14 | 0,28 |
| CHa A | 17,48 | 0,47 |
| CHa B | 15,64 | 0,13 |
| NB A | 17,11 | 0,47 |
| NB B | 7,91 | 1,23 |
| Serra Leste | | |
| PVA(g) A | 8,60 | 0,34 |
| PVA(g) B | 13,07 | 4,52 |
| PVA(m) A | 8,58 | 0,04 |
| PVA(m) B | 11,57 | 3,77 |
| PAd A | 8,60 | 0,34 |
| PAd B | 15,52 | 0,94 |
| Região Oeste | | |
| NXd A | 8,40 | 0,20 |
| NXd B | 16,28 | 0,13 |
| MT A | 8,64 | 0,16 |
| MT B | 15,73 | 0,35 |
| NV A | 14,56 | 5,20 |
| NV B | 16,43 | 1,73 |
| LB A | 8,58 | 0,16 |
| LB B | 8,53 | 0,29 |
| LV A | 8,51 | 0,25 |
| LV B | 8,84 | 0,26 |
| Cu | | Cu |
| Planalto Serrano | | |
| RLh A | 1,33 | 0,17 |
| CHa A | 11,44 | 0,36 |
| CHa B | 5,63 | 0,34 |
| NB A | 45,12 | 0,63 |
| NB B | 21,09 | 0,07 |
| Serra Leste | | |
| PVA(g) A | 1,36 | 0,20 |
| PVA(g) B | 0,10 | 0,17 |
| PVA(m) A | 0,42 | 0,17 |
| PVA(m) B | 0,20 | 0,17 |
| PAd A | 1,05 | 0,18 |
| PAd B | 0,82 | 0,17 |

| Região Oeste | | |
|-------------------------|-----------|-----------|
| NXd A | 24,84 | 1,44 |
| NXd B | 30,99 | 1,46 |
| MT A | 38,78 | 1,29 |
| MT B | 41,07 | 0,31 |
| NV A | 39,54 | 1,14 |
| NV B | 64,92 | 0,88 |
| LB A | 82,02 | 1,03 |
| LB B | 23,44 | 0,52 |
| LV A | 60,47 | 2,67 |
| LV B | 27,35 | 0,39 |
| | Mn | Mn |
| Planalto Serrano | | |
| RLh A | 37,27 | 0,49 |
| CHa A | 166,94 | 1,07 |
| CHa B | 22,22 | 0,33 |
| NB A | 147,13 | 5,73 |
| NB B | 15,05 | 0,36 |
| Serra Leste | | |
| PVA(g) A | 158,83 | 5,10 |
| PVA(g) B | 23,77 | 0,77 |
| PVA(m) A | 26,33 | 1,35 |
| PVA(m) B | 9,21 | 0,49 |
| PAd A | 149,90 | 2,15 |
| PAd B | 14,49 | 0,80 |
| NXd A | 247,58 | 5,56 |
| NXd B | 100,78 | 15,49 |
| MT A | 230,20 | 8,73 |
| MT B | 227,97 | 2,84 |
| NV A | 215,84 | 5,58 |
| NV B | 14,84 | 0,32 |
| LB A | 27,86 | 0,43 |
| LB B | 17,66 | 0,67 |
| LV A | 37,75 | 0,42 |
| LV B | 25,20 | 0,38 |
| | Zn | Zn |
| Planalto Serrano | | |
| RLh A | 6,04 | 0,64 |
| CHa A | 13,49 | 0,10 |
| CHa B | 5,32 | 0,19 |
| NB A | 9,78 | 0,61 |
| NB B | 3,48 | 0,17 |
| Serra Leste | | |
| PVA(g) A | 11,40 | 0,34 |
| PVA(g) B | 4,83 | 0,36 |
| PVA(m) A | 14,40 | 0,87 |
| PVA(m) B | 6,24 | 0,43 |
| PAd A | 25,37 | 0,57 |
| PAd B | 22,20 | 0,62 |

| Região Oeste | | |
|---------------------|--------|------|
| NXd A | 17,59 | 1,42 |
| NXd B | 19,16 | 0,69 |
| MT A | 76,72 | 2,28 |
| MT B | 122,40 | 0,81 |
| NV A | 44,72 | 0,70 |
| NV B | 8,45 | 0,35 |
| LB A | 5,15 | 0,49 |
| LB B | 4,85 | 0,16 |
| LV A | 3,78 | 0,48 |
| LV B | 3,07 | 0,01 |

Anexo B. Valores das médias e desvio padrão de todas as amostras de solos utilizadas no experimento para avaliação dos métodos de extração.

| Solo TEDESCO (1955) | Média | Desvio Padrão |
|--------------------------------|--------------|----------------------|
| | Cd | Cd |
| MT | 3,53 | 0,33 |
| NV | 3,38 | 0,44 |
| LB | 3,97 | 0,32 |
| PVA(m) | 3,05 | 0,04 |
| PAd | 2,77 | 0,10 |
| PVA(g) | 4,17 | 0,17 |
| Cu | | Cu |
| MT | 134,67 | 21,75 |
| NV | 17,90 | 8,91 |
| LB | 80,80 | 7,03 |
| PVA(m) | 2,54 | 0,03 |
| PAd | 4,34 | 1,52 |
| PVA(g) | 2,45 | 0,10 |
| Zn | | Zn |
| MT | 191,24 | 9,39 |
| NV | 188,92 | 16,55 |
| LB | 50,09 | 12,47 |
| PVA(m) | 27,21 | 6,70 |
| PAd | 41,69 | 2,89 |
| PVA(g) | 19,63 | 0,83 |
| USEPA 3050 B | | |
| Cd | | Cd |
| MT | 80,80 | 0,48 |
| NV | 15,01 | 5,41 |
| LB | 9,59 | 0,18 |
| PVA(m) | 9,42 | 0,10 |
| PAd | 8,95 | 0,25 |
| PVA(g) | 9,40 | 0,37 |

| | Cu | | Cu |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| MT | 177,23 | | 40,59 |
| NV | 143,57 | | 31,90 |
| LB | 113,91 | | 0,49 |
| PVA(m) | 3,18 | | 5,51 |
| PAd | 8,95 | | 0,25 |
| PVA(g) | 6,12 | | 5,30 |
| | | Zn | |
| MT | 196,39 | | 3,72 |
| NV | 223,97 | | 11,53 |
| LB | 142,36 | | 12,80 |
| PVA(m) | 72,23 | | 4,68 |
| PAd | 107,50 | | 3,02 |
| PVA(g) | 62,55 | | 3,06 |
| Água Régia modificado | | Cd | Cd |
| MT | 1,41 | | 0,08 |
| NV | 1,14 | | 0,08 |
| LB | 0,64 | | 0,03 |
| PVA(m) | 0,34 | | 0,07 |
| PAd | 0,48 | | 0,08 |
| PVA(g) | 0,35 | | 0,07 |
| | | Cu | Cu |
| MT | 114,74 | | 21,00 |
| NV | 57,46 | | 1,71 |
| LB | 52,05 | | 17,52 |
| PVA(m) | 2,16 | | 0,72 |
| PAd | 10,09 | | 0,97 |
| PVA(g) | 16,87 | | 3,15 |
| | | Zn | Zn |
| MT | 10,92 | | 2,10 |
| NV | 7,34 | | 3,38 |
| LB | 4,95 | | 1,75 |
| PVA(m) | 2,16 | | 0,72 |
| PAd | 20,19 | | 0,97 |
| PVA(g) | 16,87 | | 3,15 |