

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO
E MEIO AMBIENTE**

NÚRIA MARIANA CAMPOS

**DISPONIBILIDADE DE METAIS-TRAÇO EM SOLOS SUBMETIDOS À
AGRICULTURA INTENSIVA EM JAGUAQUARA, BAHIA**

**SALVADOR
2014**

NÚRIA MARIANA CAMPOS

DISPONIBILIDADE DE METAIS-TRAÇO EM SOLOS SUBMETIDOS À
AGRICULTURA INTENSIVA EM JAGUAQUARA, BAHIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, na Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Montenegro Barbosa

Orientadora: Prof^a Dr^a Gisele Mara Hadlich

SALVADOR

2014

NÚRIA MARIANA CAMPOS

DISPONIBILIDADE DE METAIS-TRAÇO EM SOLOS SUBMETIDOS À
AGRICULTURA INTENSIVA EM JAGUAQUARA, BA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

PROF. DR. JOSÉ JORGE SOUSA CARVALHO

PROF^a DR^a GISELE MARA HADLICH – ORIENTADORA (PRESIDENTE)
IGEO/UFBA

PROF. DR. JOSÉ MARTIN UCHA
INSTITUTO DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BAHIA - IFBA

SALVADOR, 06 DE MAIO DE 2014.

Este trabalho é dedicado...

... àqueles que sempre fizeram parte da minha vida:
meu pai, minha mãe e meu irmão

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom de viver e por todas as oportunidades que tive até os dias de hoje.

Aos meus pais, Renilson Luis Soares Campos e Maria da Conceição Campos, pelo amor incondicional, pela confiança e apoio em mim depositados.

Ao meu irmão, Renilson Campos Junior, pelo carinho e confiança.

Meu Eng^o Agrônomo, Pedro Paulo Amorim Pereira, pelo carinho e total dedicação.

Aos meus familiares e amigos, que sempre me incentivaram e apoiaram, aos quais peço desculpas pela ausência. Em especial à minha amiga Priscylla Marinho, pelas preocupações, lágrimas, sorrisos e apoio.

À minha orientadora, Dra. Gisele Mara Hadlich, pela confiança depositada, comprometimento, ensinamentos, pela influência na minha evolução profissional e científica e pela amizade. Meu muito Obrigado!

Aos técnicos do Lepetro, Gisele, Sarah, Jorginho e Ruy, à coordenadora Karina, sempre presentes, e pelo apoio ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica, Diego Junqueira Leão e Mauro Vinicius Lessa Fróes.

Aos amigos da Pospetro e todos aqueles que ingressaram comigo nesta caminhada, em especial Andressa, Isabel e Daiane.

À Fundação de Amparo à Pesquisa da Bahia (FAPESB) pela bolsa concedida.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a finalização de mais um projeto e mais uma etapa da minha vida, muito obrigada.

Se as coisas são inatingíveis, ora! Não é motivo para não querê-las. Que tristes seriam os caminhos se não fora a presença distante das estrelas.

Mário Quintana

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a disponibilidade, mobilidade e distribuição dos metais-traço (Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn) em áreas cultivadas com olerícolas do município de Jaguaquara, Bahia. Para avaliar a disponibilidade, distribuição e/ou mobilidade dos metais nos solos oriundos de aportes antropogênicos, como uso intensivo de agroquímicos, são utilizados diferentes métodos de extração, designados parciais (EDTA e água régia), digestão total ou extração sequencial (utilização de uma série de extratores, também conhecido com extração sequencial). A extração parcial promove a retirada dos metais fracamente adsorvidos nas frações geoquímicas; total também os teores não lábeis. Os métodos de fracionamento químico visam avaliar os metais associados desde a fração trocável até os metais que estão fortemente ligados na fração residual, com a utilização de reagentes seletivos sob condições experimentais específicas para cada etapa de extração. Neste trabalho foram realizadas extração sequencial, extração parcial (EDTA e água régia) e digestão total em 37 amostras de solos cultivados (0-20 cm). Para o fracionamento foi utilizado o método proposto por Tessier et al. (1979), adaptado. Foram realizadas também as seguintes análises: granulometria, pH, Eh, matéria orgânica (MO), nitrogênio total (N), fósforo assimilável (P), capacidade de troca catiônica (CTC). Os metais-traço Ni e Cr (digestão com EDTA) permaneceram abaixo dos limites de detecção em todas as amostras. Análises estatísticas mostraram que há diferenças significativas entre os métodos estudados e em relação aos parâmetros físico-químicos e a distribuição dos metais. Os parâmetros que mais interferem na distribuição dos metais (extração EDTA e água régia) são granulometria, pH, MO e P. O fracionamento químico revelou distribuições diferenciadas dos metais nas frações geoquímicas de solos e sedimentos. Os metais Cr, Pb e Zn apresentaram distribuição diferenciada nas frações; já o Pb apresentou sempre uma maior proporção na fração residual. Com o Fator de Mobilidade foi possível verificar a ordem de mobilidade dos metais $Cr > Pb > Zn$. Uma comparação entre os métodos mostrou que o EDTA extrai os metais mais facilmente disponíveis, a água régia, extraiu além, desses os metais com menos disponibilidade, e a digestão total extraiu principalmente os metais não disponíveis para ambiente.

Palavras-chave: água régia; EDTA; extração sequencial; disponibilidade de metais; contaminação do solo; metal traço; parâmetros físico-químicos; Jaguaquara, Bahia.

ABSTRACT

The present study aims to assess the availability, mobility and distribution of trace metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb and Zn) in cultivated areas with olerícolas of the municipality of Jaguaquara, Bahia. To assess the availability, distribution of metals in soil mobility from anthropogenic contributions, as intensive use of agrochemicals are used different methods of extraction, partial designated (EDTA and aqua regia), total digestion or sequential extraction (use of a number of extractors, also known as sequential extraction). Partial extraction promotes removal of weakly metals adsorbed on geochemical fractions; total labile not levels too. . Chemical fractionation methods aim to assess the associated metals since the exchangeable fraction to the metals that are strongly linked in residual fraction, with the use of selective reagents under experimental conditions specific to each stage of extraction. In this work were performed sequential extraction, partial extraction (EDTA and aqua regia) and total digestion in 37 samples of cultivated soils (0-20 cm). For the fractionation was used the method proposed by Tessier et al. (1979), adapted. The following tests were performed: particle size, pH, Eh, organic matter (MO), total nitrogen (N), phosphorus (P) assimilable, cationic exchange capacity (CTC). The trace metals Ni and Cr (digestion with EDTA) remained below the limits of detection in all samples. Statistical analysis showed that there are significant differences between the methods studied and in relation to the physico-chemical parameters and the distribution of metals. The parameters that affect the distribution of metals (EDTA extraction and aqua regia) are particle size, pH, MO and p. the chemical fractionation revealed different distributions of metals in soil and sediment geochemical fractions. The metals Cr, Pb and Zn showed differentiated distribution in fractions; Since the Pb always presented a higher proportion on residual fraction. With the Mobility factor was possible to verify the order of mobility of metals Cr Pb Zn. a comparison between the methods showed that the EDTA extracts metals more easily available, aqua regia, extracted in addition, these metals with less availability, and total digestion extracted mainly metals not available for environment.

Keywords: aqua regia; EDTA; sequential extraction; availability of metals; soil contamination; trace metal; physico-chemical parameters; Jaguaquara, Bahia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO: JAGUAQUARA	117
2	MATERIAIS E MÉTODOS	17
2.1	TRABALHO EM CAMPO	17
2.2	ANÁLISES LABORATORIAIS.....	20
2.3	ANÁLISES, DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	23
3	METAIS TRAÇO E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM SOLOS AGRÍCOLAS DO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BA	24
3.1	INTRODUÇÃO.....	24
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
3.4	CONCLUSÕES	32
3.5	REFERÊNCIAS	34
4	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE TEORES DE CROMO, COBRE, NIQUEL E CHUMBO EM SOLOS AGRÍCOLAS DO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BAHIA	40
4.1	INTRODUÇÃO.....	40
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.4	CONCLUSÃO.....	50
4.5	REFERÊNCIAS	51
5	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL E MOBILIDADE DOS METAIS COBRE, CHUMBO E ZINCO EM SOLOS DE AGRICULTURA INTENSIVA NO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BAHIA	57
5.1	INTRODUÇÃO.....	57
5.2	MATERIAS E MÉTODOS	60
	5.2.1 Extração Sequencial.....	60

5.2.2 Mobilidade dos Metais.....	61
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.3.1 Distribuição dos metais no solo.....	63
5.3.2 Mobilidade dos Cd, Pb e Zn nos solos.....	66
5.4 CONCLUSÃO.....	67
5.5 REFERÊNCIAS	68
6 CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE.....	85

1 INTRODUÇÃO

A agricultura intensiva caracteriza-se por monocultivos e elevado uso de insumos agrícolas (inseticidas, fungicidas, herbicidas, fertilizantes e corretivos), que promovem alterações importantes na estrutura do solo (ASSAD; ALMEIDA, 2004; ANDERSON, 2009; EMBRICK et al., 2005; MARCHÃO et al., 2009).

Os agroquímicos são utilizados para evitar perdas de produtividade das culturas, porém o uso desses compostos sintéticos representa riscos de contaminação ao meio ambiente (CHOUDHORY et al., 2008). Insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura podem ser uma fonte de contaminação com metais-traço no solo. Entre os agroquímicos, os herbicidas são os mais utilizados (SINDAG, 2011) e também os mais frequentemente encontrados em estudos de poluição (BACIGALUPO; MERONI, 2007; LAPWORTH; GOODDY, 2006; MARKOVIC et al., 2010; NAVEEDULLAH et al., 2013; ZOFFOLI et al., 2012).

Devido ao uso intensivo do solo e à utilização de variedades produtivas melhoradas e mais exigentes em relação à nutrição, a adubação é uma prática fundamental e há necessidade de um melhor acompanhamento dos níveis de micronutrientes nas áreas agricultáveis (OLIVEIRA et al., 2001). Os fertilizantes utilizados para suprir micronutrientes possuem na sua composição, além dos elementos desejáveis, também, em geral, metais-traço (CAKMAKETAL, 2010; CHIEN et al., 2003; GONÇALVES JUNIOR et al., 2000; LOTTERMOSER, 2009; NAVA et al., 2011). Fertilizantes fosfatados contêm metais-traço da rocha que os originou, dependendo de sua origem geológica e localização ou dos ingredientes usados na sua industrialização (CAMPOS et al, 2005; AYDIN et al., 2010). Fertilizantes comerciais abrangem uma gama extremamente variável de produtos, provenientes de matérias primas diferentes, resultando em diversos tipos de matrizes (KANE; HALL, 2006). Nesse contexto, a utilização de métodos eficazes para o monitoramento destes metais em fertilizantes tem grande importância para a avaliação do risco potencial quanto à sua aplicação aos solos.

Muitos trabalhos têm demonstrado o acúmulo de metais no solo e em plantas, como Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe e Cr, em decorrência do uso intensivo de fertilizantes (AL-SHAWI; AYDIN et al., 2010; DAHL, 1999; EL-TAHER; ALTHOYAIB, 2012; HADLICH; UCHA, 2010; NZIGUHEBA; SMOLDE, 2008; SABIHA-JAVIED et al., 2009; ZHANG; ZHANG, 2010;)

O aumento de registros de solos contaminados por metais-traço tem acentuado as preocupações com a qualidade do meio ambiente porque estes elementos podem, em elevadas concentrações, causar alterações na estrutura e no funcionamento dos ecossistemas além de proporcionar riscos à saúde dos seres humanos. Nesse contexto, a utilização de métodos precisos para o monitoramento destes metais em solos tem grande importância para a avaliação de risco (GUVEN; AKINCI, 2011).

O solo é considerado um sistema dinâmico e organizado, que possui propriedades físicas, químicas e biológicas sujeitas a alterações quando ocorre algum tipo de intervenção antrópica (ABREU JUNIOR et al., 2002; BRITO et al., 2005; CUNHA et al., 2012; SANTOS; MAFRA; MADARI, 2003; SILVA et al., 2008;). Dessa forma, observa-se amplo espectro de características associadas à ligação ou adesão de cada contaminante, proporcionando mecanismos diferentes ou interação com cada tipo de solo (TAKAKI; OKADA; NASCIMENTO, 2006).

A disponibilidade dos metais no solo é afetada pelos processos de adsorção/dessorção que são controlados pelo pH, potencial redox, força iônica, íons competidores e pelos constituintes do solo, sendo a importância relativa destes fatores diferente para os diversos metais e condições físicas e químicas do sistema (COSTA et al., 2004; FARIAS et al., 2007; PIERANGELI et al., 2007).

Em termos gerais, disponibilidade indica a concentração do contaminante de interesse, que está sob forma lábil no solo, sendo esta forma tratada como um mecanismo dinâmico, composto pelos processos de dessorção, absorção e físico-quimicamente mediados (PEIJNENBURG et al., 1997, NOLAN et al., 2003,).

Conhecer o comportamento e distribuição destes elementos no solo é essencial para avaliar o impacto, em solos agrícolas, do uso de agroquímicos que contenham metais-traço pode provocar em solos agrícolas (CANET et al., 1997), sendo que a amplitude desse impacto relaciona-se com a concentração dos metais presentes e com as características do solo em reter esses metais (OLIVEIRA et al., 2002; SILVEIRA et al., 2003).

Para avaliar a disponibilidade de metais traço no ambiente, vários métodos analíticos podem ser adotados. Considerando que a digestão total de metais não é considerada adequada para essa avaliação (BIRD et al., 2003; MA, RAO, 1997; VIOLANTE et al., 2010), podem ser usados agentes quelantes como o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) ou ácidos em diferentes proporções (água régia, ataque parcial com HNO₃, entre outros). Uma revisão sobre os métodos de extração utilizadas para análise de metais em solo é apresentado no apêndice 1.

Considerando a importância da avaliação da contaminação de solos em áreas agrícolas e da avaliação de sua disponibilidade para o ambiente, foi escolhido o município de Jaguaquara, localizada no sudoeste do Estado da Bahia, como área de estudo. Jaguaquara possui 10 mil hectares de áreas cultivadas, sobretudo com olerícolas (IBGE, 2006), o que representa 78% da área total do município que é de 928,24 km² (IBGE, 2013).

Em trabalho em campo foi aplicado questionário nas propriedades visitadas. As práticas agrícolas adotadas na região são semelhantes, envolvendo adubação, irrigação, calagem, monocultura ou subdivisão da área para diferentes produções. Essas propriedades possuem um tempo médio de produção de 20 anos.

O uso de agroquímicos é comum nas propriedades. Dentre os mais utilizados estão o herbicida glifosato, o agroquímico mais utilizado no país (FAO, 2009), sendo este bastante solúvel em água (12 gL⁻¹) e que se complexa com íons Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ e Cu²⁺ em corpos hídricos, sendo carregado para o fundo onde se adere fortemente às partículas de argila (PASTRO, 1995).

Dentre outros produtos citados, alguns possuem em sua fórmula química metais em sua composição, tais como os fungicidas dos grupos Metiram e Mancozebe que possuem o Zn e Mn, respectivamente, em sua fórmula química (MAPA, 2013).

O objetivo deste trabalho é avaliar a disponibilidade de metais-traço em solos de agricultura intensiva no município de Jaguaquara, Bahia. Essa disponibilidade foi analisada através da realização de diferentes métodos de extração de metais (digestão total, extrações parciais – EDTA e água regia; extração sequencial), a fim de compará-los. Também foram realizadas análises físico-químicas do solo para averiguar a relação entre quantidade de metais presentes e esses parâmetros físico-químicos. Com as análises realizadas, será possível caracterizar os solos agrícolas de Jaguaquara no que tange suas características físico-químicas, destacando a concentração de alguns metais-traço que apresentam.

1.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO: JAGUAQUARA

O município de Jaguaquara, localizado no sudoeste da Bahia (Figura 1.1), possui as coordenadas geográficas 13°31'51''S e 39°58'15''W (Sede Municipal). Foi escolhido para este estudo por se tratar de uma região que se destaca como polo regional de produção e comercialização de olerícolas (OLALDE et al., 2009).

Inserido no território do Vale do Jequiçá, Jaguaquara destaca-se no contexto agrícola pela produção de olerícolas no Estado da Bahia, e atende outros estados do NE. As práticas agrícolas são semelhantes nas propriedades amostradas, tais como adubação, irrigação e calagem (Figura 1.2).

Como em muitos municípios produtores, o processo de produção denominado de “agricultura moderna” tem como característica o cultivo intenso e o forte uso de insumos agrícolas (GLIESSMAN, 2000). É um município com densidade populacional de 53,12 habitantes/km² (IBGE, 2010), Produto Interno Bruto (PIB) anual de R\$ 226 518,906 mil e o PIB per capita de R\$ 4 709,63 em 2008 (IBGE, 2008).

Figura 1.1- - Localização do município de Jaguaquara em relação a Salvador, capital do Estado da Bahia, Brasil



Fonte: Google Earth, adaptado pela autora

A população economicamente ativa reflete uma maior ênfase nas atividades agrícolas: 73% encontra-se em atividades relacionadas à agricultura, 11% em atividades industriais, 9% em atividades de serviços e 7% em atividades de comércio (SEBRAE/BA, 2006).

Segundo da Empresa Baiana de Alimentos S/A (EBAL), o maior produtor estadual de hortaliças é o município de Jaguaquara, sendo considerado o principal produtor de repolho, contribuindo com 27,4% da produção no estado; de tomate é o segundo maior produtor, contribuindo com 3,9% (EBAL/CEASA, 2007).

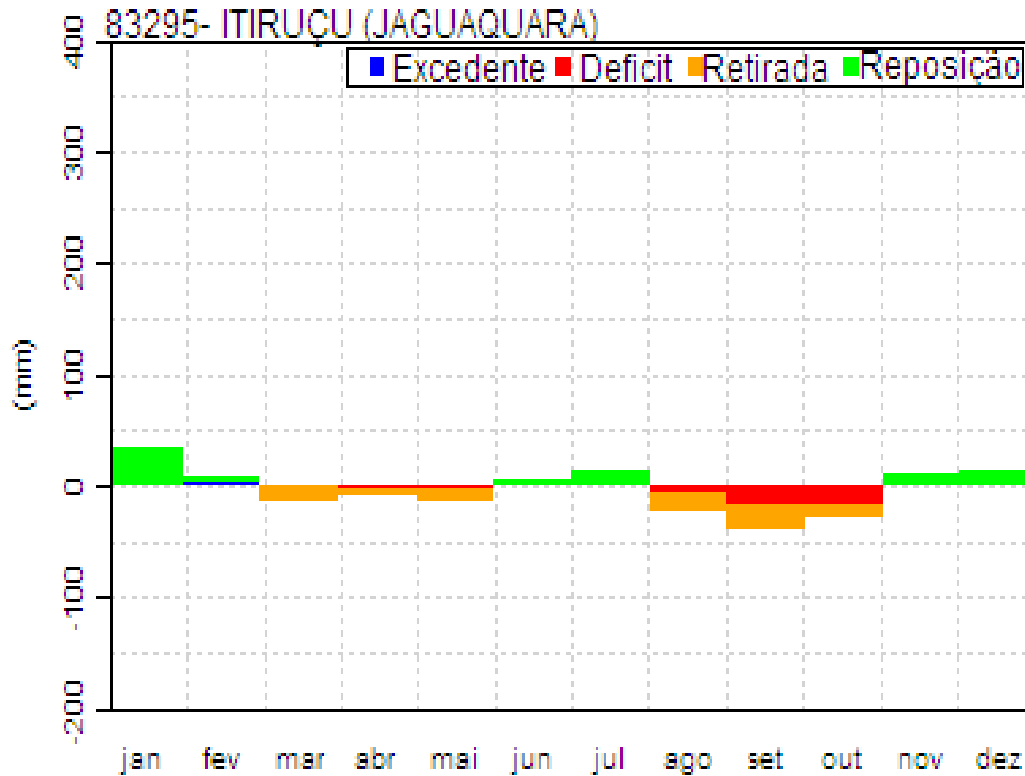
Figura 1.2. Práticas agrícolas adotadas em propriedades do município de Jaguaquara; (a) aração do solo, (b) irrigação por gotejamento, (c) adubação e (d) aplicação de agroquímico



O clima da região é semi-árido, com temperatura variando entre 14 °C e 28 °C. O balanço hídrico climático (Figura 1.3) demonstra a baixa pluviosidade na região, pluviosidade anual média é de 600 mm, sendo que o período de máxima pluviosidade está compreendido

entre novembro e março (INMET, 2013; MARIANO, 2005). Os agricultores utilizam, durante os períodos de menor precipitação, sistemas de irrigação, normalmente por gotejamento.

Figura 1.2 - Balanço hídrico climatológico (normal 1961-90) da estação Itiruçu (Jaguaquara) do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET)



Fonte: INMET (2013)

Jaguaquara encontra-se inserido nas unidades geomorfológicas Pediplano Cimeiro e Serras Marginais, pertencentes à Região Geomorfológica Planalto Sul-Baiano/Maracás-Jaguaquara, caracterizado por relevos de topos aplanados, recobertos por materiais detríticos com patamares limitados por serras na vertente horizontal (BAHIA, 1980), relevo que pôde ser observado em campo (Figura 1.4).

Figura 1.4- Relevo de Jaguaquara: (a) coleta das amostras em área de Serras Marginais e (b) no Pediplano Cimeiro.



Geologicamente o município é caracterizado pela presença de rochas cristalinas datadas do meso/neoarqueano pertencentes ao complexo Jequié, representada por granulitos heterogêneos de granulação média, com relíquias de supracrustais, granulito básico e migmatito granulítico (CRUZ et al., 2009). Nas partes mais elevadas, cobrindo alguns topos de morros, encontra-se material detrítico do Terciário-Quaternário (BAHIA, 1978), o que também foi verificado em campo.

Solos bem desenvolvidos, destacando-se Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (EMBRAPA, 2006), estão associados a um relevo plano a suave ondulado, facilitam a atividade agrícola. Entretanto, encostas declivosas, nas Serras Marginais também são cultivadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em diversas etapas, incluindo revisão de literatura, trabalhos em campo, em laboratório e análise e discussão dos dados.

A revisão de literatura consistiu num levantamento dos métodos de extrações de metais, a incidência dos insumos agrícolas na adição de metais no solo e sobre aspectos gerais da área de estudo.

As atividades em campo consistiram na coleta de amostras de solo na zona rural, tendo sido coletadas, ao todo, 37 amostras.

Em laboratório foram realizadas o pré-tratamento das amostras, análises de parâmetros físico-químicos, digestão total, parciais e a extração sequencial e, enfim, determinação dos analitos.

Seguem maiores informações sobre as etapas desenvolvidas.

2.1 TRABALHO EM CAMPO

O trabalho em campo foi dividido em pré-campo e campo propriamente dito que consistiu na coleta de amostras.

No pré-campo foram utilizadas imagem de relevo, mapa geológico e geomorfológico da região, com a finalidade de reconhecer o meio físico do município. Foram realizadas visitas preliminares às propriedades e foi elaborado um questionário (Apêndice 2) para obter o conhecimento do manejo agrícola utilizado.

Para a realização da coleta foram separados sacos plásticos devidamente etiquetados, caixa térmica, gelo, além da pá e de espátulas plásticas.

A coleta das amostras foi realizada de 27 a 29 agosto de 2012, após período de maior excedente hídrico (figura 1.3).

No campo foram coletadas 37 amostras de solo superficialmente (0 - 20 cm), em 8 diferentes propriedades. As amostras de solos foram retiradas em propriedades que praticam agricultura intensiva com culturas de ciclo curto (Quadro 2.1).

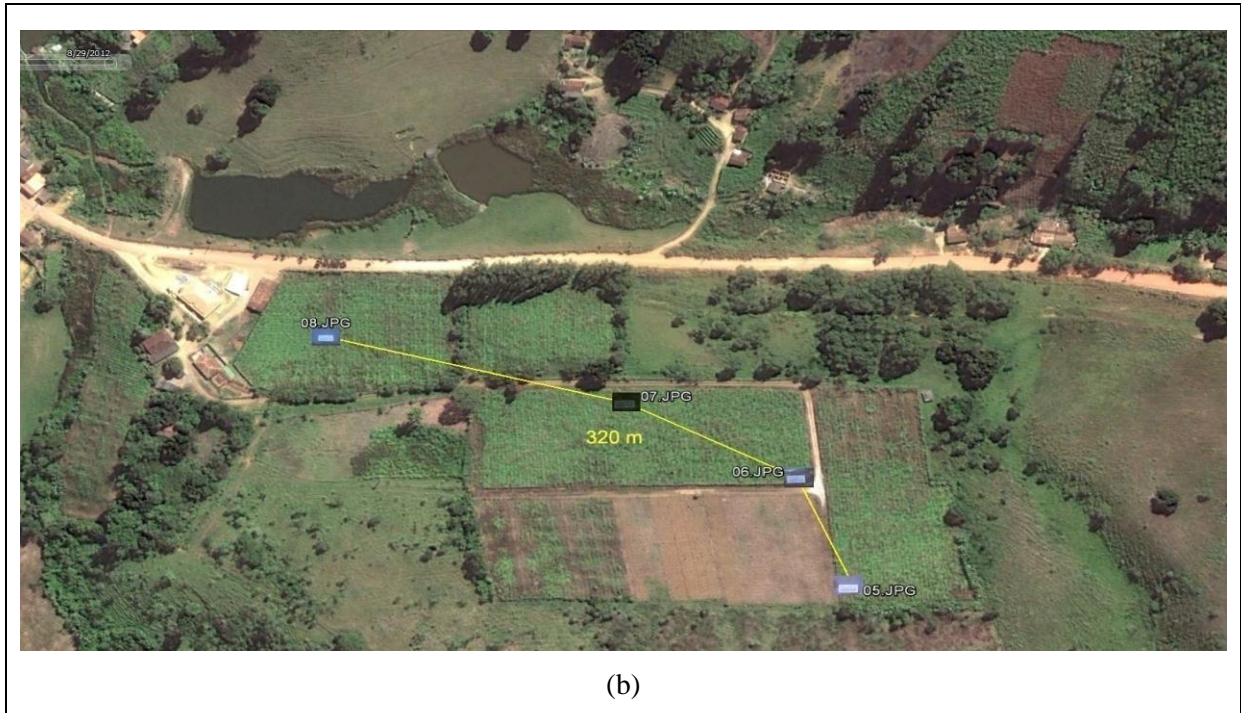
Quadro 2.1: Tipos de culturas e anos de cultivos das propriedades nas quais foram realizadas coletas de amostras de solos em Jaguaquara

Propriedades	Cultura Anterior	Cultura Atual	Tempo de cultivo (anos)
P1	Cana-de-açúcar	Chuchu	10 a 20
P2	Chuchu	Chuchu	30 a 40
P3	Café	Repolho, Pimentão	10 a 20
P4	Batata, Pimentão, Tomate	Berinjela, Repolho, Abobrinha.	20 a 30
P5	Pastagem	Tomate	< 10
P6	Café	Repolho, Tomate, Pimentão.	>40
P7	Pimentão, Tomate	Pepino	<10
P8	Tomate, Berinjela, Pimentão	Abobrinha, Tomate, Berinjela, Repolho, Maracujá.	>40

As coletas foram feitas ao longo das vertentes com diferentes culturas implantadas e/ou em diferentes estágios de crescimento (Figura 2.1). A abertura das covas para retirada das amostras foi realizada com o auxílio de pá ou cavador (Figura 2.2). Tomou-se o devido cuidado de desprezar as laterais do solo retirado que teve contato com a pá ou cavador a fim de evitar contaminações.

Figura 2.1. Localização de pontos de coleta de amostras em Jaguaquara-Ba: (a) pontos de coleta 01 a 04, (b) pontos 05 a 07. Nota-se que os pontos amostrais localizam-se em diferentes posições da vertente, normalmente em diferentes culturas ou culturas em diferentes estágios de desenvolvimento





As amostras coletadas foram individualmente colocadas em sacos plásticos identificados e vedados, minimizando o efeito da oxidação. As amostras ficaram armazenadas em caixa térmicas a uma temperatura de aproximadamente 4°C. Os pontos de coleta das amostras foram georreferenciados utilizando uma máquina fotográfica com GPS acoplado (georreferenciamento em coordenadas UTM, WGS84).

Foi aplicado um questionário (Apêndice 2) nas propriedades, sendo entrevistados 8 produtores para obter informações sobre o manejo das culturas e do solo.

Figura 2.2. Coleta de amostras em Jaguaquara: (a) abertura da cova; (b) coleta de amostra em pastagem; (c) coleta de amostra em meio ao plantio de berinjela e (d) cova (0-20 cm), mostrando uma área com Latossolo.





As amostras foram congeladas no mesmo dia em que foram coletadas e foram transportadas congeladas para o Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro) do Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, onde foram mantidas em freezer.

2.2 ANÁLISES LABORATORIAIS

Todas as análises foram realizadas no Lepetro do Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.

As amostras congeladas foram liofilizadas com o intuito da eliminação de água. Em seguida passaram por um pré-tratamento que consistiu no peneiramento com a malha de 2 mm, catação de objetos estranhos na amostra, como fragmentos de folhas ou galhos e homogeneização.

Em seguida foram realizadas as medições de pH, Eh, matéria orgânica – M.O., nitrogênio total – N, fósforo assimilável – P. Uma síntese dos métodos utilizados para essas e outras análises realizadas consta no Quadro 2.2, incluindo a síntese dos métodos de extrações parciais (EDTA, Água Régia, extração parcial) e digestão total que foram realizadas para análise de metais.

Todo o material utilizado para a análise de metais-traço foi devidamente descontaminado com ácido nítrico (HNO_3) 15% v/v por 24 horas e em seguida enxaguada com água destilada e ultrapura (sistema Milli-Q).

Para determinação do teor de metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em diferentes frações foi realizada a extração sequencial seguindo o método proposto por Tessier et al. (1979), adaptado na última fração (residual) no qual foi utilizado o método de digestão total em sistema aberto (Quadro 2.3), conforme realizado por outros autores (CHEN; MA, 1998; CAIRES, 2009; SALDANHA et al., 1997; PELOZATO et al, 2011).

Os metais-traço (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar (equipamento marca Analytikjena, modelo contrAA 300, com lâmpada de Xenon short-arc como fonte de radiação operando no modo *hot spot*). Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) (tabela 2.1) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975).

Para um controle da qualidade nas análises citadas, foram realizadas triplicatas (10% do total das amostras), além de brancos.

Quadro 2.2 – Técnicas de análise de parâmetros físicos e químicos 37 amostras de solo coletadas em Jaguaquara-Ba.

Parâmetro	Análise / Determinação
GRANULOMETRIA	Análise é realizada em analisador de partículas com difração a laser (mod. Silas 1064); pré-tratamento da amostra com H ₂ O ₂ para degradar a matéria orgânica e posterior adição de (NaPO ₃) ₆ 0,1 mol.L ⁻¹ para evitar floculação, segundo Embrapa (1997). Após leitura no equipamento, utiliza-se o programa GRADSTAT para tratamento dos dados.
pH e Eh	Determinação com sonda portátil Horiba mod. D-54, após mistura de 10 g de amostra seca com 25 mL de água deionizada e repouso por 1 h, segundo Embrapa (1997).
MATÉRIA ORGÂNICA – M.O.	Determinação do carbono orgânico total pelo método de Walkey-Black (1947) baseado na oxidação do carbono com uma solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ ; o excesso de dicromato é titulado com FeSO ₄ . Para cálculo de M.O., tomou-se o valor de C.O. x 1,724 (EMBRAPA, 1997).
NITROGÊNIO TOTAL – N	Utilizado o método Kjeldahl, seguindo recomendação da Embrapa (1997).
FÓSFORO ASSIMILÁVEL – P	Determinado através dos métodos de Grasshoff et al. (1983) e Aspilla (1976).
CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS – CTC	Determinação segundo Embrapa (1997).

EXTRAÇÃO EDTA	São traços 5 g de solo (peso seco) e adicionados 20 mL de solução de EDTA 0,5 M; agitação por 30 minutos e filtração (INRA2010).
EXTRAÇÃO ÁGUA RÉGIA	Em proporção de 3:1 (HCl+HNO ₃) são utilizados 0,75 g de solo, com aquecimento por 2hs; após resfriamento, são adicionados 5 mL de H ₂ O destilada e o material é filtrado (EMBRAPA,1999).
DIGESTÃO TOTAL	Realizada seguindo metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996), utilizando ácidos HNO ₃ a 65% (v/v), HCl a 37% (v/v), HF a 40% (v/v), com digestão em placa aquecedora.
EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	Descrição no Quadro 2.3

Quadro 2.3 – Método de extração sequencial adotado para as amostras coletadas baseado no método proposto por Tessier et al. (1979), modificada na fração residual.

Fração	Amostra inicial	Condições experimentais
1 – TROCÁVEL	2,5 g de amostra	20 mL de MgCl ₂ 1 mol L ⁻¹ em pH 7. Agitação continua por 1h numa mesa agitadora em temperatura ambiente.
2 – CARBONÁTICA (metais associados a carbonatos)	Resíduo da fração 1	20 mL de CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ ajustado para pH 5 com CH ₃ COOH. Agitação continua por 5h numa mesa agitadora em temperatura ambiente.
3 – ÓXIDO-HIDRÓXIDO DE Fe e Mn (metais associados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn)	Resíduo da fração 2	40 mL de hidroxilamina (NH ₂ OH.HCl) 0,04 mol L ⁻¹ em solução de 25% (v/v) de CH ₃ COOH. Numa temperatura de 96°C por 6h com agitação periódica.
4 – MATÉRIA ORGÂNICA (metais associados aos compostos orgânicos)	Resíduo da fração 3	7,5 mL de HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ + 12,5 mL de H ₂ O ₂ 30% ajustado para pH 2 HNO ₃ , numa temperatura de 85°C por 2h com agitação periódica, com intervalo de 30 min.
5 – RESIDUAL (metais associados aos filossilicatos)	Resíduo da fração 4	Nesta fração são utilizadas as mesmas condições nas amostras que sofreram Digestão total (Quadro 2.3), diferindo do método original proposto por Tessier, utilizando-se placa aquecedora.

As extrações foram realizadas em tubos de polipropileno de 50 mL
 * Centrifugação a 3000rpm por 40min; coleta do sobrenadante para determinação de metais; adição de 10 mL de água deionizada para lavagem da amostra e nova centrifugação nas mesmas condições de rotação e tempo, e o sobrenadante era descartado.

Tabela 2 - Limites de detecção e quantificação para os analitos provenientes das extrações de metais quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

ANALITO	LD* (mg kg ⁻¹)	LQ** (mg kg ⁻¹)
Cd	0,002	0,006
Cr	3,0	9,0
Cu	3,0	9,0
Fe	4,0	12,0
Mn	2,0	6,0
Ni	0,04	0,12
Pb	0,04	0,12
Zn	2,0	6,0

*Limite de detecção; **Limite de quantificação.

2.3 ANÁLISES, DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Uma vez obtidos os valores de concentração de metais-traço e demais parâmetros analisados, estes foram inseridos em um arquivo no programa Excel. Em seguida, o arquivo foi importado para o programa *Statistica* Versão 7.0. Statsoft®.

Os resultados estão sendo apresentados sob forma de artigos científicos, que contemplam:

- Metais-traço e parâmetros físico-químicos em solos agrícolas do município de Jaguaquara, BA;
- Métodos de extração para determinação de teores de Cr, Cu, Pb e Ni em solos agrícolas do município de Jaguaquara, BA;
- Extração sequencial e mobilidade dos metais Cu, Pb e Zn em solos de agricultura intensiva no município de Jaguaquara, BA.

Seguem os artigos citados.

3 METAIS-TRAÇO E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM SOLOS CULTIVADOS DO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BA

A agricultura é uma atividade que adiciona ao solo materiais que contém metais-traço, podendo atingir concentrações suficientemente altas para comprometer a qualidade do ecossistema. O comportamento e a distribuição dos metais nos solos são influenciados por parâmetros físico-químicos. O objetivo deste trabalho foi verificar a relação dos metais-traço com parâmetros físico-químicos em solos intensamente cultivados com olerícolas do município de Jaguaquara. Foram coletadas 37 amostras superficiais (0-20 cm) desses solos cultivados. Foram analisados granulometria, pH, nitrogênio (N), fósforo (P), matéria orgânica (MO), capacidade de troca catiônica (CTC) e metais Cd, Fe, Mn, Pb (extração com EDTA e com água régia). Com o teste Mann-Whitney foi possível observar uma diferença significativa entre os métodos de extração, a influência dos parâmetros físico-químicos e à concentração dos metais. Uma Análise de Componentes Principais revelou o comportamento diferenciado, sendo que os parâmetros argila-silte, MO e P contribuem de forma diferente para a distribuição dos metais extraídos com EDTA e com água régia.

Palavras-chave: água régia; EDTA; contaminação do solo; metal traço; parâmetros físico-químicos.

3.1 Introdução

A agricultura intensiva caracteriza-se por monocultivos extensos e elevados uso de insumos agrícolas (inseticidas, fungicidas, herbicidas, fertilizantes e corretivos), que promovem alterações importantes no solo (ASSAD; ALMEIDA, 2004; ANDERSON, 2009; EMBRICK et al., 2005; MARCHÃO et al., 2009) e que podem conter metais traço em sua composição (ALEXANDRE, 1995; CAMPOS, 2001; FILIZOLA et al., 2002). Em decorrência de crescentes atividades humanas que adicionam ao solo materiais que contém metais traço, esses podem atingir concentrações suficientemente altas para comprometer a qualidade do ecossistema (GLEYZES et al., 2002; GUSIANTIN; KLIMIUK, 2012; LARCHER, 2004; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; NOWACK et al., 2010).

As concentrações dos metais no solo dependem do material original, processos intempéricos e adções antrópicas (ANJOS, 2005), e o comportamento e distribuição dos metais no ambiente está associado principalmente aos processos químicos e bioquímicos que ocorrem no ambiente (VIOLANTE et al., 2010),

O solo é considerado um sistema dinâmico e organizado, que possui propriedades físicas, químicas e biológicas sujeitas a alterações quando ocorre algum tipo de intervenção antrópica (ABREU JUNIOR et al., 2002; BRITO et al., 2005; CUNHA et al., 2012; SANTOS; MAFRA; MADARI, 2003; SILVA et al., 2008;). Dessa forma, observa-se amplo

espectro de características associadas à ligação ou adesão de cada contaminante, proporcionando mecanismos diferentes ou interação com cada tipo de solo (TAKAKI; OKADA; NASCIMENTO, 2006).

Os processos físicos e químicos fazem com que os metais estejam no solo das seguintes formas: solúvel, fixada pelos minerais do solo; precipitado com outros componentes, na biomassa ou complexado com alguns componentes da matéria orgânica (WARMAN; COPPER, 2000). Assim o valor de pH e o potencial redox (Eh) interferem significativamente no comportamento e disponibilidade/mobilidade de metais-traços no solo. Outros atributos tais como teor de matéria orgânica, presença de óxidos de ferro, alumínio ou manganês e quantidade de argila também são fatores que controlam a disponibilidade dos metais-traços na solução do solo (ACOSTA et al, 2011; LOPES et al, 2005; PIERANGELI et al., 2001; PRATA, 2002; OLIVEIRA; COSTA, 2004; RELIC et al., 2010; ZHONG et al., 2011).

A detecção da quantidade de metais-traço presentes em solos que se encontra na forma disponível, depende das características do solo, do metal avaliado e de outros elementos presentes, sendo extremamente difícil definir uma forma única de avaliação capaz de levar em conta todas essas variáveis (BOSSO; ENZWEILER, 2008; MATTIAZZO et al., 2001; RAO et al., 2008). Estudos foram realizados sobre a eficiência dos extratores para avaliar a disponibilidade de metais-traço, porém ainda não foi estabelecido um método universal que estime eficientemente os teores disponíveis em diferentes solos (MILAGRES et al., 2007).

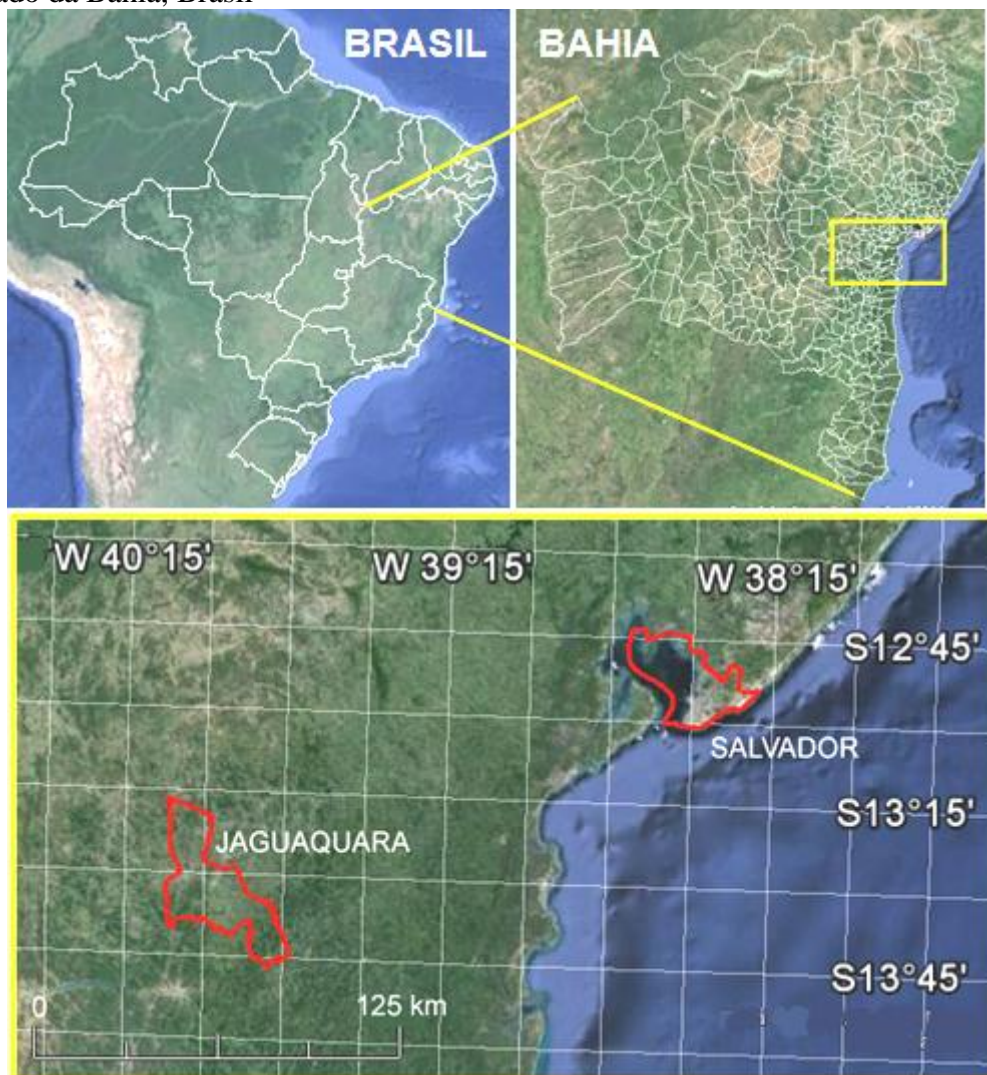
Alguns trabalhos com o objetivo de comparar soluções extratoras em solos que receberam resíduos, ou foram de alguma forma contaminados, mostram que, entre muitos extratores, o ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA) pode ser utilizado como método químico para indicar a disponibilidade de metais-traço, apresentando boa correlação com os teores disponíveis em solo (ABREU et al., 2005; CUNHA et al., 2008; HADLICH; UCHA, 2013; SANTOS et al., 2002).

O método da água régia (HNO_3/HCl concentrados - 3:1 v/v), considerada uma extração pseudototal, tem sido adotada como método oficial para substratos pelo Comitê Europeu de Normalização (CEN, 2003) para quantificar os elementos potencialmente tóxicos, ou seja, os metais-traço que possam estar presentes nos solos. Essa extração visa determinar o potencial de disponibilidade e de mobilidade dos metais-traço nos solos (RAURET, 1998; FADIGAS, 2006; USEPA, 2007).

Nesse estudo avaliou-se a relação dos metais-traço Cd, Fe, Mn, Pb extraídos por EDTA e por água regia com parâmetros físico-químicos em amostras de solos do município de Jaguaquara, Bahia.

O município de Jaguaquara, localizado no sudoeste da Bahia (Figura 3.1), foi escolhido para este estudo por se tratar de uma região que se destaca como polo regional de produção e comercialização de olerícolas (OLALDE et al., 2009; IBGE, 2008).

Figura 3.1- - Localização do município de Jaguaquara em relação a Salvador, capital do Estado da Bahia, Brasil



Fonte: Google Earth, adaptado pela autora

O solo predominante no município é o Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (EMBRAPA, 2006). O clima da região é semi-árido, com temperatura variando entre 14 °C e 28 °C. O balanço hídrico climático demonstra a baixa pluviosidade na região, pluviosidade anual média é de 600 mm, sendo que o período de máxima pluviosidade está compreendido entre novembro e março (INMET, 2013; MARIANO, 2005).

3.2 Material e métodos

Foram coletadas, contemplando oito diferentes propriedades agrícolas, um total de 37 amostras superficiais (0-20 cm) de solos. As coletas foram feitas ao longo de vertentes com diferentes culturas implantadas e/ou em diferentes estágios de crescimento.

A abertura das covas para retirada das amostras foi realizada com o auxílio de pá ou cavador. Tomou-se o devido cuidado de desprezar as laterais do solo retirado que teve contato com a pá ou cavador, a fim de evitar contaminações. As amostras coletadas foram individualmente colocadas em sacos plásticos identificados e vedados, minimizando o efeito da oxidação.

Após coletadas, as amostras foram resfriadas e congeladas. Em laboratório, foram secas em liofilizador (L101-LIOTOP). Das amostras foram retirados os objetos estranhos (fragmentos de folhas ou galhos) e cada uma foi destorroada e peneirada em malha 2 mm, sendo então armazenada à temperatura ambiente (cerca de 20°C) para as análises subsequentes.

Em laboratório, os parâmetros pH, nitrogênio total (N), capacidade de troca catiônica (CTC) foram determinados segundo Embrapa (1997). A análise granulométrica foi realizada em um analisador de partículas com difração a Laser, com pré-tratamento da amostra com H_2O_2 e $[(NaPO_3)_6]$ 0,1 mol L⁻¹; após leitura no equipamento, os dados foram tratados no programa GRADSTAT. A matéria orgânica (MO) foi determinada pelo método de Walkey-Black (1947). O fósforo assimilável (P) foi determinado através dos métodos de Grasshoff et al. (1983) e Aspilla (1976).

A extração EDTA e a extração com água regia (Cd, Fe, Mn e Pb) foram realizadas utilizando reagentes de pureza analítica. Para um controle da qualidade nas análises citadas foram realizadas triplicatas (10% do total das amostras), além de brancos.

Para a extração EDTA transferiu-se 0,5 g de cada amostra para um tubo de digestão ao qual foram adicionados 50 mL da solução de EDTA 0,05 M com pH 7.0. A mistura foi

agitada durante 1 hora no agitador mecânico e em seguida foi centrifugada a 3000 rpm por 10 min. A solução foi filtrada com auxílio de bomba a vácuo e transferida para tubos de 50 mL de polipropileno (INRA,2010, adaptado). Foi escolhida a concentração de 0,05 M por esta ter sido considerada a mais adequada para extração de metais que apresentam disponibilidade ao ambiente e por ser utilizada por diversos autores (HADLICH; UCHA, 2013; QUEVAUVILLER et al. , 1997; MANOUCHEHRI et al., 2006; MELO et al., 2008; FANGUEIRO et al., 2002).

Na extração por água régia transferiu-se 0,75 g de cada amostra para tubo de digestão ao qual foram adicionados 7 mL da solução água régia, sendo acoplados aos tubos condensadores com água chamados de “dedo frio”. O conjunto foi mantido por 2 horas em bloco digestor à temperatura de $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$, seguindo a metodologia Embrapa (1999), Após resfriamento, as soluções foram filtrados em papel filtro quantitativos (\varnothing 12,5cm, 14 μm de porosidade, gramatura 80 g/m^2) e transferidos para tubos de 15,0 mL, sendo o volume completado com água ultrapura.

A quantificação dos metais Cd, Fe, Mn e Pb foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar (equipamento marca Analytikjena, modelo contrAA 300, com lâmpada de Xenon short-arc como fonte de radiação operando no modo *hot spot*). Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975) e encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os analitos provenientes das extrações de metais quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

ANALITO	LD (mg g^{-1})	LQ (mg g^{-1})
Cd	1,0	3,0
Fe	4,0	12,0
Mn	2,0	6,0
Pb	4,0	12,0

Sobre os dados foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk, teste Mann-Whitney e a estatística descritiva. Para a Análise de Componentes Principais (ACP), os dados obtidos foram normalizados (transformação \log^x) (MOITA NETO e MOITA, 1998; GOLOBOÈANIN et al., 2004; YÜDEL e DEMIR,2004).

3.3 Resultados e Discussão

Na Tabela 3.2 constam os valores obtidos para os parâmetros químicos e físicos obtidos, e na Figura 3.2 são apresentados os gráficos resultantes da ACP.

Tabela 3.2 Valores médios e desvio padrão dos parâmetros químicos-físicos e das concentrações de metais das amostras de solo município de Jaguaquara, Bahia..

Parâmetro	Médias ± D. P.
pH	5,99 ± 0,55
Eh	51,27 ± 32,66
Areia (%)	72,60 ± 0,21
Silte (%)	25,0 ± 0,19
Argila	2,40 ± 0,02
CTC (cmolc kg⁻¹)	137,57 ± 81,73
N (%)	15,64 ± 0,04
MO (%)	9,40 ± 0,45
P (mg Kg⁻¹)	618,94 ± 653,57
Cd - EDTA	0,04 ± 0,03 (mg g ⁻¹)
Fe – EDTA	248.10 ± 219.07 (mg g ⁻¹)
Mn - EDTA	7.02 ± 8.22 (mg g ⁻¹)
Pb - EDTA	0.68 ± 0.36 (mg g ⁻¹)
Cd - Água Régia	0.05 ± 0.04 (mg g ⁻¹)
Fe – Água Régia*	36531.70 ± 19161.61(mg g ⁻¹)
Mn – Água Régia*	80.54 ± 27.56 (mg g ⁻¹)
Pb – Água Régia*	4.36 ± 4.21(mg g ⁻¹)

* Os valores de metais extraídos por água régia seguidos por asterisco diferem significativamente ($p < 0,001$, teste de Mann – Whitney) dos valores de metais extraídos por EDTA

O teste de diferenciação de médias apontou uma diferença significativa entre os métodos de extrações estudados para os metais Fe, Mn e Pb.

A disponibilidade dos metais em solo agrícola, oriundo de intervenções antrópicas, é afetado pelos processos de adsorção/dessorção que são controlados pelo pH, potencial redox, força iônica, íons competidores e pelos constituintes do solo, sendo a importância relativa

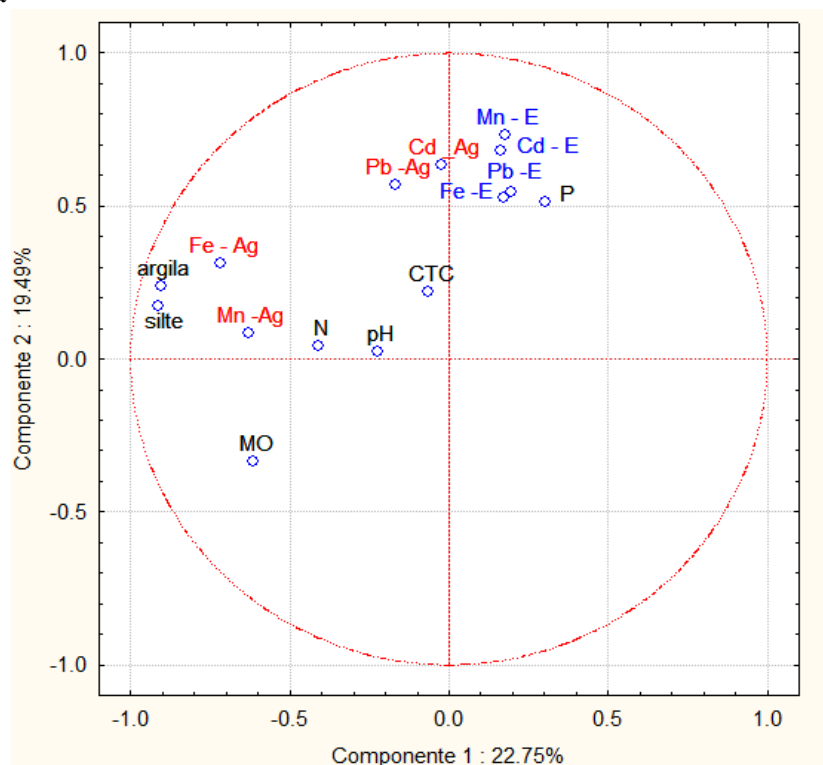
destes fatores diferente para os diversos metais e condições físicas e químicas do sistema (COSTA et al., 2004; FARIAS et al., 2007; PIERANGELI et al., 2007).

O solo agrícola estudado destaca-se pelo elevado teor de P (Tabela 3.2). Esse parâmetro, indica o componente residual no uso de fertilizantes fosfatados. A PC1 e PC2 explicaram 42,24% da variância total dos dados (Figura 3.2), com os metais parcialmente extraídos (EDTA e água régia) tiveram o comportamento semelhante, associado ao pH e CTC (1ª componente).

Foi observada uma forte similaridade de comportamento do P com os metais extraídos por EDTA (potencialmente mais disponíveis para o ambiente). Isto demonstra que o P, oriundo do processo de degradação da matéria orgânica em condições oxidantes ou uso de agroquímicos, destacando-se fertilizantes fosfatados, extraídos pelo EDTA.

Outro fator decisivo na dinâmica dos metais é a capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo. A CTC está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e nos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Uma elevada CTC (tabela 3.2) proporciona uma maior retenção do metal no solo, observada no ACP (Figura 3.2).

Figura 3.2 Análise da componente principal das amostras de solo do município de Jaguaquara, Bahia



Em vermelho: ...-Ag – metais extraídos com água régia; em azul: ...-E – metais extraídos com EDTA; em preto: parâmetros físico-químicos.

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados da análise fatorial utilizada para o conjunto de dados com objetivo de agrupar as variáveis correlacionadas. Para o uso desta ferramenta utilizou-se o método das componentes principais. Quanto ao critério de seleção de número de fatores os resultados que apresentaram autovalor ≥ 1 foram selecionados, visto que os fatores com autovalor inferior a 1 tem baixa explicação da variabilidade dos dados (variação explicada $< 10\%$).

Tabela 3.3- Valores da carga fatorial e variância explicada para análise fatorial multivariada das concentrações de metais no solo.

Variáveis	Fator 1	Fator 2
pH	-0,67	0,50
N	-0,41	0,04
P	0,30	0,51
MO	-0,62	-0,33
silte	-0,91	0,17
argila	-0,91	0,24
CTC	-0,06	0,22
Cd - E	0,18	0,73
Fe -E	0,17	0,68
Mn - E	0,20	0,55
Pb -E	0,17	0,53
Cd _Ag	-0,63	0,09
Fe - Ag	-0,02	0,64
Mn -Ag	-0,17	0,57
Pb -Ag	-0,72	0,31
Auto valores	3,41	2,92
Variância Explicada %	22,75	19,49
Var. Exp. Acumulada%	22,75	42,24

...-E: extração por EDTA;... - Ag: extração por água régia....

Os dois primeiros fatores são suficientes para explicar a distribuição das amostras de acordo com as variações dos métodos. Os dois fatores explicam 42,24% da variância acumulada. O fator 1 está mais correlacionado com o pH, N, P, M.O., silte, argila, Cd- Ag, Pb-Ag, enquanto que o 2º fator o pH, P, Cd-E, Fe-E, Mn-E, Pb-E e Mn-Ag estão correlacionados explicando 19,49% da variação dos dados.

O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do metais-traço nos solos. Em geral, ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis (tabela 3.2) favorecem a processo de retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização e manejo, onde os grupos funcionais de superfície dos

componentes coloidais são, na sua maioria, pH dependentes (oxi-hidróxidos de ferro e alumínio).

Meurer (2004) diz que solo ácido, geralmente, contém elevadas concentrações de Al e Mn, isso pode ser confirmado com o valor de concentração obtido para o Mn extraído por água régia (Tabela 3.2). Esse metal extraído, por sua vez, teve uma forte associação com os parâmetros P e com os metais Cd, Pb oriundos da extração com água régia e Cd, Fe, Mn e Pb oriundos da própria extração com EDTA (Figura 2, ACP cujas duas primeiras componentes explicam 40,24% dos dados obtidos) indicando uma semelhança entre eles.

Por outro lado, os metais Cd, Fe, Mn, Pb extraídos por EDTA apresentaram uma associação com os parâmetro granulometria fina (silte e argila). Porém, os parâmetros pH, e o metal Mn vindo da digestão água régia não apresentaram semelhança com nenhuma outra variável.

O parâmetros granulometria fina (silte e argila) e pH apresentaram associação com outros parâmetro indicando que os mesmos tem um comportamento que influência sob a distribuição e/ou comportamento dos metais.

A matéria orgânica, embora represente em média 5% dos componentes sólidos, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos. A extração com EDTA extraiu a maior quantidade dos teores lábeis sem dissolver as formas não lábeis dos elementos; o uso desse quelantes extrai principalmente metais ligados à matéria orgânica, além dos teores trocáveis (ABREU et al. , 2002; BORGES; COUTINHO, 2004; MELO et al., 2006; PIERANGELI et al., 2007; WALNA; SIEPAK, 2012).

3.4 CONCLUSÃO

O teste de diferenciação de médias apontou uma diferença significativa entre os métodos de extrações estudados.

Foi observada uma similaridade de comportamento do P com os metais extraídos por EDTA (potencialmente mais disponíveis para o ambiente). Uma elevada CTC proporcionou uma maior retenção do metal no solo. O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do metais-traço nos solos.

O Fe e o Mn extraídos com água régia teve uma forte associação com os parâmetros P, CTC e granulometria fina (silte e argila), oriundos da extração com água régia e Cd, Fe, Pb oriundos da própria extração com EDTA .

O parâmetros granulometria fina (silte e argila) e pH apresentaram associação com outros parâmetro indicando que os mesmos tem um comportamento que influencia sob a distribuição e/ou comportamento dos metais

3.5 REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; RAIJ, B. van; ABREU, M. F.; GONZÁLES, A. P. Routine soil testing to monitoring heavy metals and boron. **Science Agricola**, v.62, n.6, p.564-571, 2005.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais-traço. In: ALVAREZ V, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed.) **Tópicos em ciência do solo**. v.2, p.644-692, 2002.
- AGUIAR, J.E; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v.21, n.3, p. 304 - 323, 2007.
- ALEXANDRE, G.A.L. **Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturada e saturada em área urbana e agrícola do município de Louveira (SP)**. 158 p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- ANDERSON, J.M. Why should we care about soil fauna? **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, p.835-842, 2009.
- ASSAD, M. L. L.; ALMEIDA, J. Agricultura e Sustentabilidade: Contexto, Desafios e Cenários. **Ciência e Ambiente**, v. 29, p.15-30, 2004.
- BIRD, J.A.; KESSEL, C. V.; HORTWATH, W.R. Stabilization of ¹³C-Carbon and immobilization of ¹⁵N-Nitrogen from rice straw in humic fractions. **Soil Science Society of America Journal**. v.67, p.806-816, 2003.
- BORGES, M.R. ; COUTINHO, E.L.M. Metais-traço do solo após aplicação de biossólidos. II – Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 557-568, 2004.
- BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar o (Bio)disponibilidade de Pb em solos contaminados. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 394-400, 2008.
- BOURLEGAT, F.M. LE. **Disponibilidade de metais em AM ostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura**. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2010.
- CAIRES, S.M. **Determinação dos teores naturais de metais-traços em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 304p. 2009. (Tese de Doutorado)– Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; NETO, A. E. F.; 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**, v.40, n.4, abr. 2005.
- CAMPOS, V. **Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais-traços cromo, cobre, chumbo e mercúrio em solos expostos a cultivares frutíferos, município de Jundiá, São**

Paulo. 143p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais-traços. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.11, p.1629-1638, 2002.

CEN - COMITÉ EUROPEÉN DE NORMALISATION. EN 13650- Soil improvers and growing media- Extraction of aqua regia soluble elements. Brussels, 2003.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo: Cetesb, 2005. 247p. (Relatório Técnico).

CHEN, M; MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 491-499, 2001.

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

COSTA, A.C.S.; KRUG, F.J.; OLIVEIRA, E.; NÓBREGA, J.A.; MATIAS, T.B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: KRUG, F.J. Ed. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.** Piracicaba. p.140-216, 2008.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M. M.; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p. 1319-1328, 2008.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 312p.

EMBRICK, L. L, PORTER, K.M, PENDERGRASS, A, BUTCHER, D.J. Characterization of lead and arsenic contamination at Barber Orchard, Haywood County, NC. **Microchemical Journal**; v. 81, n. 1 p 117 – 21. 2005.

FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais-traços em solos. **Revista Brasileira Engenharia de Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 699-705, 2006.

FADIGAS, F. S. **Estimativas das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropedica, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais-traços em algumas classes de solo brasileiras. **Bragantia**, v.61, n.2, p.151-159, 2002.

FANGUEIRO, D.; BERMOND, A.; SANTOS, E.; CARAPUÇA, H.; DUARTE, A. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: Search for optimal experimental conditions. **Analytica Chimica Acta**, v. 459, p. 245-256, 2002.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Science and Technology Letters**, v. 5, p. 567-575, 1984.

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F. ; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaira. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.37: p.659-667, 2002.

GOLOBOÈANIN, D.D.; ŠKRIBÆ, B.D.; MILJEVIÆ, N.R. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.72, p. 219-223, 2004.

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. In: VIDAL - TORRADO, P.; ALLEONI, L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. **Tópicos de ciência do solo**. V.4. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, p. 345 - 390.

GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391, 2012.

GUVENI, D.E.; AKINCI, G.; Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples, Gazi University, **Journal of Science**, v.24, p. 29-34, 2011.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. . Extração EDTA e fracionamento sequencial de cobre e de zinco em solos adubados com dejetos de suínos e fertilizantes minerais. **Cadernos de Geociências**, v. 10, p. 45-52, 2013.

IBGE. **Estimativas das populações residentes, 2008**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2008>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

INRA. Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras. **Méthodes d'analyse: sols**. Disponível em : <http://www.lille.inra.fr/las/methodes_d_analyse/sols/>. Acesso em: 01 maio 2013.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

KABATA-PENDIA A., Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.

KISLIK, V.; Competitive complexation/salvation, Theory of solvent extraction: II, Solvent extraction of metals by acidic extractants, **Separation Science and Technology**, v.37, p. 2623-2657, 2002,

LARCHER, W. **Ecofisiologia Vegetal**. São Carlos: Rima 2004. 531p.

MOITA NETO, J.M.; MOITA, G.C.. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v.21, p. 467- 469, 1998.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 173, p.221-240, 2011.

MANN, A. W. Strong versus weak digestions: ligand-based soil extraction geochemistry. **Geochemistry: Exploration, Environment Analysis**, v. 10, p. 17-26, 2010.

MANOUCHEHRI, N.; BESANCON, S.; BERMOND, A. Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. **Analytica Chimica Acta** , v.559, p.105-112, 2006.

MARCHÃO, R.L.; BECQUER, T.; BRUNET, D.; BALBINO, L.C.; VILELA, L.; BROSSARD, M. Carbon and nitrogen stocks in a Brazilian clayey Oxisol: 13-year effects of integrated crop-livestock management systems. **Soil and Tillage Research**, v.103, p.442-450, 2009.

MARIANO, A. H. **Hidrogeologia: alto da bacia hidrográfica do Rio Jequiçá**. Salvador, BA. Universidade Federal da Bahia, 2005. 72 p.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais-traços potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; Fapesp; Potafos, p. 599, 2001.

MELO, E.E.C. de; NASCIMENTO, C.W.A. do; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. da. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 3, p. 776-784, 2008.

MELO, E.E.C. de; NASCIMENTO, C.W.A. do; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais-traços após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 30, p. 1051-1060, 2006.

MILAGRES, J.J.M.; ALVAREZ V, V.H.; CANTARUTTI, R.B. e NEVES, J.C.L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 31, p. 237-245, 2007.

OLALDE, A. R.; Quan, J.; Souza, V. S. R.; Oliveira , A. S. de. **Dinâmicas rurais territoriais no vale de Jiquiriçá**, Bahia, Brasil: Resultados da 1ª fase de pesquisa. Universidade Federal da Bahia/Projeto Geografar, 2009.

OLIVEIRA, E. M.; QUEIROZ, S. B.; SILVA, V. F. Influência da matéria orgânica sobre a cultura da alface. **Engenharia Ambiental**, v.6, p.285-292, 2009

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M. e FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais-traço em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 31, p. 819-826, 2007.

QUEVAUVILLER, P. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: new CRMs for trace-element extractable contents. **Trends Analytical Chemistry**, London, v. 21, n. 11, p. 774-785, 2002.

RAO C. R. M.; SAHUQUILLO A.; SANCHEZ J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air Soil Pollut**, v. 189, p. 291–333, 2008.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 3, p.449- 455, 1998.

SALDANHA, M.F.C.; PÉREZ, D.V.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. **Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros**. Pesquisa em andamento EMBRAPA-CNPS, n.1, p.1-10, 1997.

SANTOS, G. C. G.; ABREU, C. A.; CAMARGO, O. A.; ABREU, M. F. Pó-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais-traços. **Bragantia**. Campinas, v. 61, n. 3, p. 257-266, 2002.

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 59-72, 2002.

SZÁKOVÁ, J.; MIHOLOVÁ, D.; TLUSTOŠ, P.; ŠESTÁKOVÁ, I.; FRKOVÁ, Z.; Effect of soil properties and sample preparation on extractable and soluble Pb and Cd fractions in soils, **Agricultural Sciences**, v.1, p. 119-130, 2010.

TAM, N.F.Y.; YAO, M.M.Y.; Three digestion methods to determine concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, and Fe in mangrove sediments from Sai Keng, Chek Keng and Sha Tau Kok, Hong Kong, **Environmental Contamination and Toxicology**, v.62, p.708-716, 1999.

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

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

VEIGA, A. M. **Lodo de esgoto alcalinizado e níveis de potássio nos parâmetros de crescimento e na absorção de Ca, Mg K, Zn, Mn e Fe, na cultura do milho** . Curitiba,

2002. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

VIOLANTE, A.; COZZOLINA, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 10, n. 3, 268-292, 2010.

WALNA, B.; SIEPAK, M. Heavy metals: their pathway from the ground, groundwater and springs to Lake Góreckie (Poland). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, p. 3315-3340, 2012.

WILSON, B. ; BRAITHWAITE, A.; PYATT, F.B. ; An evaluation of procedures for the digestion of soils and vegetation from areas with metalliferous pollution, **Toxicological & Environmental Chemistry**, 87(3) (2005), 335-344.

YÜDEL, Y.; DEMIR, C. Principal component analysis and cluster analysis for the characterization of marbles by capillary electrophoresis. **Talanta**, V 63, p. 451, 2004.

4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE TEORES DE CROMO, COBRE, NIQUEL E CHUMBO EM SOLOS AGRÍCOLAS DO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BAHIA

Como decorrência de atividades humanas que adicionam ao solo materiais que contêm metais-traço, como a agricultura, pode-se atingir concentrações suficientemente altas para comprometer a qualidade do ecossistema. O conhecimento desses teores é importante em estudos de contaminação ambiental e de poluição do solo. A escolha do método de análises das amostras é uma etapa decisiva na detecção da quantidade de metais-traço presentes em solos. O objetivo deste trabalho foi aplicar diferentes métodos de extração para obtenção das concentrações de metais-traço (Cr, Cu, Ni e Pb) em amostras de solos do município de Jaguaquara, Bahia. Para este estudo foram coletadas 37 amostras superficiais (0-20 cm) de solos intensamente cultivados com olerícolas. Os teores dos metais foram obtidos a partir de métodos de extração parcial por EDTA e por Água Régia e digestão total (EPA 3052). Os metais foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. As análises estatísticas comprovaram diferença na quantidade de metais extraídos entre os três métodos utilizados, sendo a digestão total o método que mais extraiu os elementos, seguido pela extração com água régia. Análises de correlação mostraram correlações variadas entre os métodos para os diferentes metais. A Análise de Componentes Principais similaridade de comportamento entre os métodos de extração utilizados.

Palavras-chave: Água régia; digestão parcial; digestão total; EDTA; contaminação do solo; metal traço.

4.1 Introdução

A agricultura intensiva caracteriza-se por monocultivos extensos e elevado uso de insumos agrícolas (inseticidas, fungicidas, herbicidas, fertilizantes e corretivos) que promovem alterações importantes no solo (ASSAD; ALMEIDA, 2004; ANDERSON, 2009; EMBRICK et al., 2005; MARCHÃO et al., 2009) e que podem conter metais traço em sua composição (ALEXANDRE, 1995; CAMPOS, 2001; FILIZOLA et al., 2002).

Os metais-traço são encontrados em concentrações muito pequenas associados aos minerais primários e secundários que compõem os solos e seu material de origem (CARNEIRO et al., 2001; GUILHERME et al., 2005, KABATA-PENDIAS, 2004). No entanto, em decorrência das crescentes atividades humanas que adicionam ao solo materiais que contêm esses elementos, eles podem atingir concentrações suficientemente altas para comprometer a qualidade do ecossistema (LARCHER, 2004; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; GUSIANTIN, KLIMIUK, 2012).

A detecção da quantidade de metais-traço presentes em solos, que se encontra na forma disponível, depende das características do solo, do metal avaliado e de outros

elementos presentes, sendo extremamente difícil definir uma forma única de avaliação capaz de levar em conta todas essas variáveis (BOSSO; ENZWEILER, 2008; MATTIAZZO et al., 2001; RAO et al., 2008).

O conhecimento da concentração de metais-traço nos solos e de métodos de extração eficientes é fundamental, pois a depender de como esses metais se encontram nos solos, eles podem apresentar maiores ou menores riscos ao ambiente (CAMPOS et al., 2005; BOURLEGAT, 2010; GUVENI; AKINCI, 2011; VEIGA, 2002). Estudos foram realizados sobre a eficiência dos extratores para avaliar a disponibilidade de metais-traço, porém ainda não foi estabelecido um método universal que estime eficientemente os teores disponíveis em diferentes solos (MILAGRES et al. 2007).

Na literatura é possível identificar diversos métodos de extração de metais-traço, que vão desde agentes quelantes, como o ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA); a água régia (que corresponde a uma proporção de 3:1 ácido clorídrico para ácido nítrico, HCl:HNO₃ v/v), até o ataque total, que é a mistura dos ácidos fluorídrico clorídrico e clorídrico (HF-HNO₃-HClO₄), (SALDANHA et al.,1997; CHEN; MA 1998; CAIRES, 2009; VIOLANTE et al., 2010)). O EDTA é utilizado para extrair a maior quantidade dos teores lábeis sem dissolver as formas não lábeis dos elementos; o uso de quelantes extrai principalmente metais ligados à matéria orgânica, além dos seus teores trocáveis (ABREU et al., 2002; BORGES; COUTINHO, 2004; MELO et al., 2006; PIERANGELI et al., 2007; WALNA; SIEPAK, 2012). Alguns trabalhos, com o objetivo de comparar soluções extratoras em solos que receberam resíduos ou foram, de alguma forma, contaminados, mostram que, entre muitos extratores, o EDTA pode ser utilizado como método químico para indicar a disponibilidade de metais-traço, apresentando boa correlação com os teores disponíveis em solo (SANTOS et al., 2002; ABREU et al., 2005; CUNHA et al., 2008; HADLICH; UCHA, 2013).

O método da água régia, considerada uma extração pseudototal, tem sido adotado como método oficial para substratos pelo Comitê Europeu de Normalização (CEN, 2003) para quantificar os elementos potencialmente tóxicos. Essa extração visa determinar o potencial de disponibilidade e de mobilidade dos metais-traço nos solos (RAURET, 1998; FADIGAS, 2006; USEPA, 2007).

Conceitualmente, a extração parcial ou pseudototal, promove a retirada dos metais fracamente adsorvidos nas frações geoquímicas, potencialmente disponíveis para o ambiente (AGUIAR et al., 2007; MANN, 2010; OLIVEIRA et al. 2009). Esse método de extração é usado para extrair teores lábeis sem dissolver as formas não lábeis (BORGES; COUTINHO, 2004; PIERANGELI et al., 2007; WALNA; SIEPAK, 2012).

O ataque total, tri-ácido (HF-HNO₃-HClO₄), EPA 3052 (USEPA, 1996), por sua vez, é considerado um ataque total devido à dissolução de silicatos, liberando os metais ligados ao retículo cristalino (GUVENI;AKINCI, 2011; KISLIK, 2002; WILSON et al., 2005; SZÁKOVÁ et al., 2010), mostrando a quantidade total de metais que pode ser disponibilizada a longo termo.

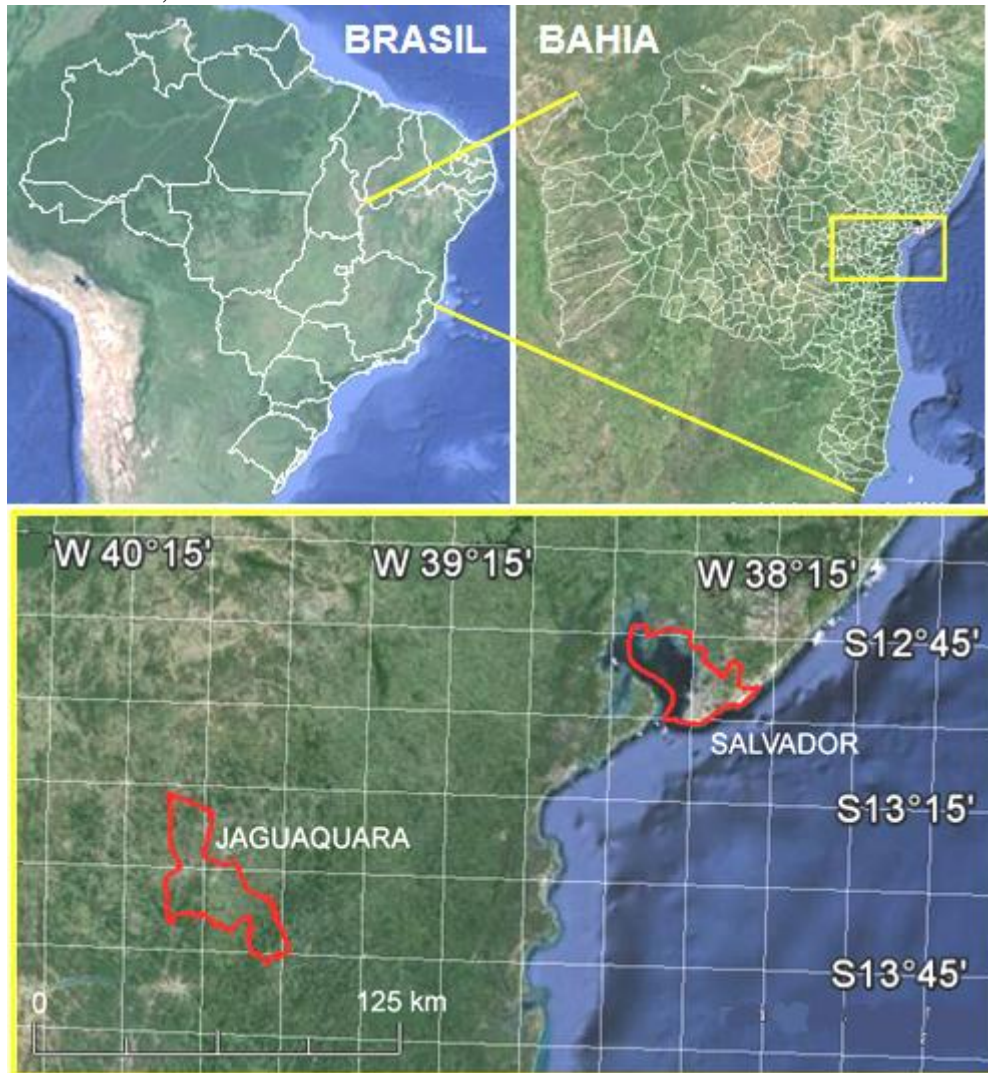
Segundo Abreu (2002), as diferentes quantidades extraídas por soluções extratoras estão intimamente ligadas à composição e concentração dos reagentes que compõem a solução extratora, ao tempo e a temperatura de extração, entre outros fatores.

A eficiência de cada método de extração, entretanto, varia com o tipo de elemento que se pretende determinar e com a composição do solo. A digestão total é um dos métodos mais conhecidos e eficientes, pois solubiliza completamente os metais, removendo da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos (ABREU et al., 2002). Entretanto, as concentrações totais de metais não permitem realizar uma avaliação adequada sobre o risco que esses elementos representam ao meio ambiente, haja vista que os elementos ligados à rede cristalina dos silicatos não é considerada disponível ao ambiente aos curto e médio prazo (BIRD et al., 2003; VIOLANTE et al., 2010).

O objetivo é avaliar os métodos de extração por EDTA, extração por água régia e digestão total para obtenção das concentrações de metais-traços (Cr, Cu, Ni e Pb) em amostras de solos cultivados com olerícolas do município de Jaguaquara, Ba.

Jaguaquara, localizado no sudoeste da Bahia (Figura 4.1), destaca-se na produção e comercialização de olerícolas (OLALDE et al., 2009; IBGE, 2008). O solo predominante no município é o Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (EMBRAPA, 2006). O clima da região é semi-árido, com temperatura variando entre 14 °C e 28 °C. O balanço hídrico climático demonstra a baixa pluviosidade na região, pluviosidade anual média é de 600 mm, sendo que o período de máxima pluviosidade está compreendido entre novembro e março (INMET, 2013; MARIANO, 2005).

Figura 3.1- - Localização do município de Jaguaquara em relação a Salvador, capital do Estado da Bahia, Brasil



Fonte: Google Earth, adaptado pela autora

4.2 Materiais e métodos

Foram coletadas, contemplando oito diferentes propriedades agrícolas, um total de 37 amostras superficiais (0-20 cm) de solos. As coletas foram feitas ao longo de vertentes com diferentes culturas implantadas, ou em diferentes estágios de crescimento.

A abertura das covas para retirada das amostras foi realizada com o auxílio de pá ou cavador. Tomou-se o devido cuidado de desprezar as laterais do solo retirado que teve contato com a pá ou cavador, a fim de evitar contaminações. As amostras coletadas foram individualmente colocadas em sacos plásticos identificados e vedados, minimizando o efeito da oxidação.

Após coletadas, as amostras foram resfriadas e congeladas. Em laboratório, foram secas no liofilizador (L101-LIOTOP). Das amostras foram retirados os objetos estranhos (fragmentos de folhas ou galhos) e cada uma foi destorroada e peneirada em malha 2 mm, sendo então armazenada à temperatura ambiente (cerca de 20°C) para as análises subsequentes.

A extração EDTA, a extração com água régia e a digestão total dos metais (Cr, Cu, Ni e Pb) foram realizadas utilizando reagentes de pureza analítica. Para um controle da qualidade nas análises citadas foram realizadas triplicatas (10% do total das amostras), além de brancos.

Para a extração EDTA transferiu-se 0,5 g de cada amostra para um tubo de digestão ao qual foram adicionados 50 mL da solução de EDTA 0,05 M com pH 7.0. A mistura foi agitada durante 1 hora no agitador mecânico e em seguida foi centrifugada a 3000 rpm por 10 min. A solução foi filtrada com auxílio de bomba a vácuo e transferida para tubos de 50 mL de polipropileno (INRA,2010, adaptado). Foi escolhida a concentração de 0,05 M por esta ter sido considerada a mais adequada para extração de metais que apresentam disponibilidade ao ambiente e por ser utilizada por diversos autores (HADLICH; UCHA, 2013; QUEVAUVILLER et al. , 1997; MANOUCHEHRI et al., 2006; MELO et al., 2008; FANGUEIRO et al., 2002).

Na extração por água régia transferiu-se 0,75 g de cada amostra para tubo de digestão, ao qual foram adicionados 7 mL da solução água régia, sendo acoplados aos tubos condensadores com água chamados de “dedo frio”. O conjunto foi mantido por 2 horas em bloco digestor à temperatura de $95 \pm 5^\circ\text{C}$, seguindo a metodologia Embrapa (1999), Após resfriamento, as soluções foram filtrados em papel filtro quantitativos (\varnothing 12,5cm, 14 μm de porosidade, gramatura 80 g/m^2) e transferidos para tubos de 15,0 mL, sendo o volume completado com água ultrapura.

Para a digestão total de metais-traço transferiu-se 0,5 g de cada amostra para um vaso de teflon ao qual foram adicionados 15 mL da solução triácida HNO_3 a 65% (v/v), HCl a 37% (v/v), HF a 40% (v/v). As amostras foram mantidas em placa aquecedora, até total digestão da amostra, à temperatura de 250°C , seguindo a metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996). Após resfriamento, a solução obtida foi filtrada em papel filtro quantitativos (\varnothing 12,5cm, 14 μm de porosidade, velocidade de filtração rápida, gramatura 80 g/m^2) e transferida para balões de 50 mL, sendo o volume completado com água ultrapura.

A quantificação dos metais Cr, Cu, Ni e Pb foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar (equipamento marca Analytikjena, modelo contrAA 300, com lâmpada de Xenon short-arc como fonte de radiação operando no modo

hot spot). Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975) e encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 4.1 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os analitos provenientes das extrações de metais quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

ANALITO	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)
Cr	3,0	9,0
Cu	3,0	9,0
Ni	0,04	0,12
Pb	0,04	0,12

Em caso de amostra com concentração de metal abaixo do limite de detecção, o valor utilizado estatisticamente foi metade desse valor, haja vista que a ausência de detecção não implica em ausência do metal na amostra determinada.

Sobre os dados foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk, teste Mann-Whitney, estatística descritiva e a correlação de Pearson. Para a Análise de Componentes Principais (ACP) os dados obtidos foram normalizados (transformação log^x); a ACP foi usada para transformar os dados para duas dimensões e, assim, fazer uma estimativa das similaridades dos dados (MOITA NETO e MOITA, 1998; GOLOBOÈANIN et al., 2004; YÜDEL e DEMIR, 2004).

4.3 Resultados e Discussão

Os valores das concentrações dos metais obtidos por extração com EDTA, água régia e total estão expressos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Concentrações dos metais (em mg kg⁻¹) na extração EDTA, água régia e total das amostras de solo cultivados com olerícolas coletadas em Jaguaquara, Bahia

Analitos	EDTA		Água Régia		Total	
	Mediana	D.P	Mediana	D.P	Mediana	D.P
Cr	< 3,0*	± 0,25 ^a	31,68	± 26,33 ^b	66,7	± 60,23 ^c
Cu	< 3,0*	± 1,40 ^a	13,54	± 6,53 ^b	21,67	± 7,67 ^c
Ni	< 0,04*	± 0,00 ^a	4,95	± 3,70 ^b	18,76	± 7,96 ^c
Pb	< 0,04*	± 0,36 ^a	4,36	± 4,21 ^b	9,19	± 10,09 ^b

* Limite de detecção em mg kg⁻¹; D.P. desvio padrão; Valores seguidos por letras diferentes, na mesma linha, diferem significativamente ao nível de $p < 0,001$ (teste Mann-Whitney).

Os valores do Cr, Cu e Ni diferem significamente entre si para todos os métodos propostos. Já para às concentrações do Pb não houve diferença significativa entre os métodos de água régia e digestão total.

As concentrações de metais apresentam grandes variações, o que está expresso pelos valores de desvio-padrão elevados.

Os valores dos analitos obtidos com EDTA ficaram abaixo do limite de detecção. Para pouco tempo de contato entre metal e matriz sólida do solo, o EDTA remove a maior quantidade dos teores lábeis dos elementos, entretanto, períodos mais longos, a estabilidade das frações menos lábeis torna-se maior, diminuindo a proporção extraída por EDTA (MELO et al., 2006).

Os valores obtidos através da extração com água régia são inferiores aos da digestão total, o que era esperado. O procedimento de digestão total extrai elementos químicos que estão associados a todas as fases ou frações geoquímicas, ou seja, às frações adsorvidas, trocáveis, oxidáveis, reduzidas e residual, incluindo os metais associados às frações lábeis e refratárias (AGUIAR, 2007; FISZMAN et al., 1984; SASTRE et al., 2002).

A água régia extrai metais em quantidades intermediárias entre a extração EDTA e digestão total. A água régia é uma mistura dos ácidos HNO_3 e HCl , na reação forma cloreto de nitrosila (NOCl) e o cloro molecular (Cl_2), que são muito reativos e possuem alto poder oxidante e tem a capacidade de dissolver até mesmo metais nobres, porém não dissolvem totalmente os silicatos (TAM; YAO, 1999; TWYMAN, 2005; CHEN; MA, 2001; COSTA et al., 2008).

Calculando-se a recuperação da digestão total em relação à concentração por extração por água régia e EDTA, notou-se para o Cr com extração por água régia correspondeu a 45,85% deste metal extraído por digestão total e para a extração com EDTA essa recuperação foi de 4,04% em relação à digestão total.

Para o Cu a extração por água régia correspondeu a 62,49% em relação à digestão total, e para a extração com EDTA a recuperação foi de 9,6%.

Para o Ni a recuperação em relação à digestão total foi de 26,38% por água régia e 10,66% por EDTA. Para o Pb a recuperação foi de 47,44% por água régia e de 7,4 por EDTA.

As concentrações dos elementos determinados no solo seguiram a ordem de variação por método de extração: EDTA < água régia < total.

No Brasil, estudos têm sido desenvolvidos no sentido de obter os teores naturais e consequentemente os valores de referência de metais-traço em solos. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental publicou um relatório estabelecendo valores orientadores para poluentes orgânicos e inorgânicos em solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005), utilizando extração parcial de metais pelo ataque por ácido nítrico e água

oxigenada. Outros autores procuraram estabelecer parâmetros que identificassem a contaminação de solos, entretanto estes valores dependem das áreas estudadas e dos métodos utilizados para seu desenvolvimento. A comparação desses dados com o estudo em questão pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 4.3 – Teores de metais encontrados em solos analisados neste estudo e por outros autores.

Extração	Cr	Cu	Ni	Pb
	-----mg/kg-----			
EDTA*(média)	< 3,0	< 3,0	< 0,04 ^a	0.68
Água régia*(média)	38.09	13.54	4.95	4.36
Total EPA 3052* (média)	83.08	21.67	18.76	9.19
CETESB Referência**	40	35	13	17
Fadigas et al. (2002)***	36	8	14	-

^a Limite de detecção em mg /kg⁻¹; * Método de extração usado neste trabalho; ** Método extração parcial SW-846 — USEPA (1998); ***Método de extração água régia.

Os valores médios do Cr encontrados com extração água régia deste trabalho foi próximo ao valor encontrado no trabalho de Fadigas et al. (2002), com o mesmo tipo de extração e pela CETESB com extração parcial por ácido nítrico e água oxigenada. . Os valores de Cu, Ni e Pb, neste trabalho, ficaram muito abaixo do que encontrado pela CETESB, sendo que para Fadigas não foi encontrado valor de chumbo.

Para a digestão total, os valores foram superiores, o que se esperava, pois esta reação solubiliza completamente os metais nas amostras através de uma mistura de ácidos fortes. Para o EDTA, os valores de Cr, Cu e Ni ficaram abaixo do limite de detecção, enquanto a água régia confirma ser um ataque mais forte e extrair frações que não estão tão facilmente disponíveis, mas sem extrair a totalidade dos metais no solo.

Através da matriz de correlação (Tabela 4.4) verificam-se as correlações obtidas entre os diferentes tipos de extrações.

Tabela 4.4 - Matriz de correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre extração com EDTA (-E), água régia (-Ag) e total (-T) para amostras de solo coletadas em Jaguaquara, Bahia.

Variáveis	Cr-E	Cr -Ag	Cr-T	Cu-E	Cu-Ag	Cu -T	Ni -Ag	Ni-T	Pb -E	Pb-Ag	Pb-T
Cr-E	1.00										
Cr -Ag	0.16	1.00									
Cr-T	-0.08	0.79	1.00								
Cu-E	-0.08	-0.08	-0.26	1.00							
Cu-Ag	0.20	0.50	0.25	0.34	1.00						
Cu -T	0.00	0.45	0.60	0.12	0.58	1.00					
Ni -Ag	0.30	0.69	0.54	-0.31	0.08	0.14	1.00				
Ni-T	-0.14	0.25	0.44	-0.06	-0.02	0.26	0.25	1.00			
Pb -E	0.09	0.12	0.01	0.36	0.35	0.25	-0.20	-0.12	1.00		
Pb-Ag	0.23	-0.01	-0.15	0.24	0.35	0.03	-0.26	-0.11	0.70	1.00	
Pb-T	0.25	0.29	0.38	-0.14	0.44	0.51	0.03	0.23	0.51	0.64	1.00

As soluções diluídas de ácidos fortes removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos (ABREU et al., 2002). Para o Cr, Cu e Pb, água régia possui elevada correlação com a quantidade total desses elementos, o que não é verificado para o Ni.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados da análise fatorial utilizada para o conjunto de dados com objetivo de agrupar as variáveis correlacionadas. Para o uso desta ferramenta utilizou-se o método das componentes principais. Quanto ao critério de seleção de número de fatores os resultados que apresentaram autovalor ≥ 1 foram selecionados, visto que os fatores com autovalor inferior a 1 tem baixa explicação da variabilidade dos dados (variação explicada $< 10\%$).

Tabela 12- Valores da carga fatorial e variância explicada para análise fatorial multivariada das concentrações de metais no solo

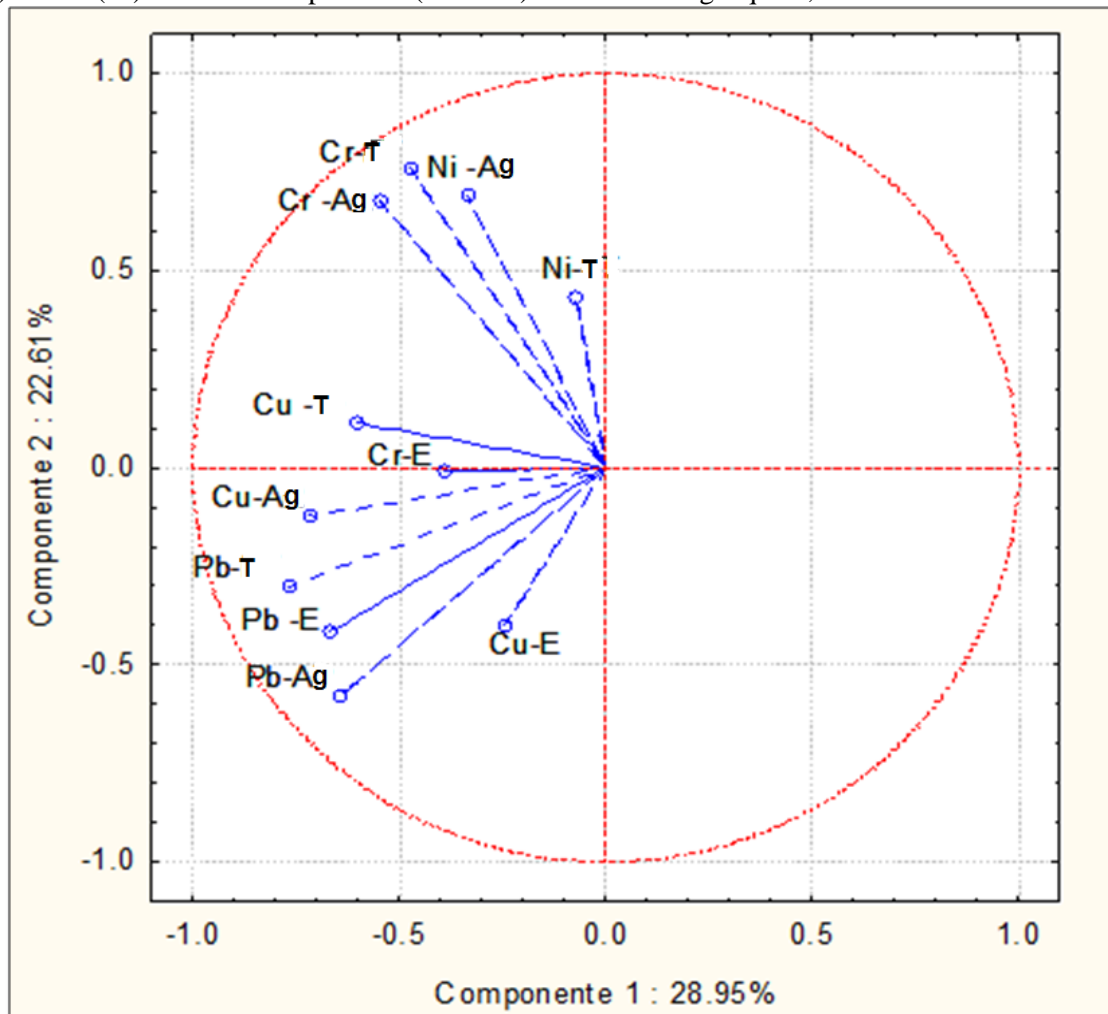
Variáveis	Fator 1	Fator 2
Cr-E	-0.39	-0.01
Cr -Ag	-0.55	0.68
Cr-T	-0.47	0.76
Cu-E	-0.25	-0.40
Cu-Ag	-0.72	-0.12
Cu -T	-0.60	0.12
Ni -Ag	-0.34	0.69
Ni-T	-0.07	0.43
Pb -E	-0.67	-0.41
Pb-Ag	-0.64	-0.58
Pb-T	-0.77	-0.30
Autovalores	3.18	2.49
Variância explicada %	28.95	22.61
Var. Exp. Acumulada %	28.95	51.57

...-E: extração por EDTA;... - Ag: extração por água régia.... -T: extração total.

Os dois primeiros fatores são suficientes para explicar 51,57% da variância acumulada. O fator 1 está mais correlacionado com o Cr- Ag, Cu-Ag, Cu- T, Pb-E, Pb-Ag e Pb-T, enquanto que o 2º fator o Pb-Ag inversamente correlacionados com Cr-Ag, Cr-T, Ni-Ag explicando 22.61% da variação dos dados.

Os resultados das análises extração de metais das amostras de solo foram ordenados através da ACP (Figura 4.2), onde os componentes principais (ACP-1 e ACP-2) explicaram da variabilidade total dos dados.

Figura 4.2. Análise da componente principal dos metais-traços extraídos por EDTA (-E), água régia (-Ag) e total (-T) na camada superficial (0-20 cm) de solos de Jaguaquara, Bahia



Cu: Cobre; Cr: Cromo; Ni: Níquel; Pb: Chumbo.

A PCA revelou dados analíticos obtidos, indicando uma similaridade na variação dos dados para cada método de extração; apresentando a proximidade do Cu-E com Pb-E; Cr-Ag com Ni-Ag e Cr-T com Ni-T. No quadrante superior e inferior esquerdo, observa-se o comportamento semelhante no que se refere à distribuição dos dados em relação aos metais extraídos por EDTA e digestão total.

4.4 Conclusão

Houve diferença entre os métodos de extração de EDTA, extração de Água Régia e digestão total EPA 3052 para recuperação dos metais Cr, Cu, Ni e Pb, sendo a digestão total EPA 3052 o método que extraiu mais esses elementos, enquanto os teores mínimos dos analitos ficaram abaixo do limite de detecção para o método de extração com EDTA .

O EDTA extrai os metais mais facilmente disponíveis, a água régia extraiu além desses os metais com menos disponibilidade e a digestão total extraiu principalmente os metais não disponíveis para ambiente.

A partir da análise de componentes principais (PCA), observou-se que 51,57% dos dados analíticos obtidos foram explicados, sendo que os metais potencialmente disponíveis oriundos da digestão parcial (EDTA e água régia) tiveram uma distribuição semelhante e também uma similaridade de comportamento com os metais extraídos totalmente EPA 3052.

4.5 REFERÊNCIAS

ABREU, C. A.; RAIJ, B. van; ABREU, M. F.; GONZÁLES, A. P. Routine soil testing to monitoring heavy metals and boron. **Science Agricola**, v.62, n.6, p.564-571, 2005.

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais-traço. In: ALVAREZ V, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed.) **Tópicos em ciência do solo**, v.2, p.644-692, 2002.

AGUIAR, J.E; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v.21, n.3, p. 304 – 323, 2007.

ALEXANDRE, G.A.L. **Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturada e saturada em área urbana e agrícola do município de Louveira (SP)**. 158 p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

BAPTISTA NETO, J. A.; SMITH, B. J.; McALLISTER, J. J. **Heavy Metal concentrations in surface sediments in a nearshore environmental, Jurujuba Sound, Southeast Brazil**. *Environmental Pollution*, v. 109, n. 1, p. 1-9, 2000.

BIRD, J.A.; KESSEL, C. V.; HORTWATH, W.R. Stabilization of ¹³C-Carbon and immobilization of ¹⁵N-Nitrogen from rice straw in humic fractions. **Soil Science Society of America Journal**, v.67, p.806-816, 2003.

BORGES, M.R. ; COUTINHO, E.L.M. Metais-traço do solo após aplicação de biossólidos. II – Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 557-568, 2004.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar o (Bio)disponibilidade de Pb em solos contaminados. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 394-400, 2008.

BOURLEGAT, F.M. LE. **Disponibilidade de metais em AM ostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura**. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2010.

CAIRES, S.M. **Determinação dos teores naturais de metais-traços em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 304p. 2009. (Tese de Doutorado)– Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; NETO, A. E. F.; GUILHE RME, 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**, v.40, n.4, abr. 2005.

CAMPOS, V. **Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais-traços cromo, cobre, chumbo e mercúrio em solos expostos a cultivares frutíferos, município de Jundiaí, São Paulo**. 143p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais-traços. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.11, p.1629-1638, 2002.

CHEN, M.; MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 491-499, 2001.

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo:Cetesb, 2005. 247p. (Relatório Técnico)

COSTA, A.C.S.; KRUG, F.J.; OLIVEIRA, E.; NÓBREGA, J.A.; MATIAS, T.B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: KRUG, F.J. Ed. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba, p.140-216, 2008.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M. M.; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p. 1319-1328, 2008.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 312p.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999. 412p.

FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais-traços em solos. **Revista Brasileira Engenharia de Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 699-705, 2006.

FADIGAS, F. S. **Estimativas das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropedica, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais-traços em algumas classes de solo brasileiras. **Bragantia**, v.61, n.2, p.151-159, 2002.

FANGUEIRO, D.; BERMOND, A.; SANTOS, E.; CARAPUÇA, H.; DUARTE, A. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: Search for optimal experimental conditions. **Analytica Chimica Acta**, v. 459, p. 245-256, 2002.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Science and Technology Letters**, v. 5, p. 567-575, 1984.

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F. ; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaira. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37: p.659-667, 2002.

GOLOBOÈANIN, D.D.; ŠKRIBÆ, B.D.; MILJEVIÆ, N.R. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.72, p. 219-223, 2004.

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. In: VIDAL - TORRADO, P.; ALLEONI, L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. **Tópicos de ciência do solo**. V.4. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, p. 345 - 390.

GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391, 2012.

GUVENI, D.E.; AKINCI, G.; Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples, Gazi University, **Journal of Science**, v.24, p. 29-34, 2011.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. . Extração EDTA e fracionamento sequencial de cobre e de zinco em solos adubados com dejetos de suínos e fertilizantes minerais. **Cadernos de Geociências**, v. 10, p. 45-52, 2013.

INRA. Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras. **Méthodes d'analyse**: sols. Disponível em : <http://www.lille.inra.fr/las/methodes_d_analyse/sols/>. Acesso em: 01 maio 2013.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

KABATA-PENDIA A., Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.

KISLIK, V.; Competitive complexation/salvation, Theory of solvent extraction: II, Solvent extraction of metals by acidic extractants, **Separation Science and Technology**, v.37, p. 2623-2657, 2002,

LARCHER, W. **Ecofisiologia Vegetal**. São Carlos: Rima, 2004. 531p.

MA, L. Q.; RAO, G. N. Chemical fractionation of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in contaminated soils. **Journal Environmental Quality**, v.26, p.259-264, 1997.

MOITA NETO, J.M.; MOITA, G.C.; Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v.21, p. 467- 469, 1998.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 173, p.221-240, 2011.

MANN, A. W. Strong versus weak digestions: ligand-based soil extraction geochemistry. **Geochemistry: Exploration, Environment Analysis**, v. 10, p. 17-26, 2010.

MANOUCHEHRI, N.; BESANCON, S.; BERMOND, A. Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. **Analytica Chimica Acta**, v.559, p.105-112, 2006.

MARIANO, A. H. **Hidrogeologia**: alto da bacia hidrográfica do Rio Jequiçá. Salvador, BA. Universidade Federal da Bahia, 2005. 72 p.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais-traços potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; Fapesp; Potafos, p. 599, 2001.

MELO, E.E.C. de; NASCIMENTO, C.W.A. do; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. da. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 3, p. 776-784, 2008.

MELO, E.E.C. de; NASCIMENTO, C.W.A. do; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais-traços após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 30, p. 1051-1060, 2006.

MILAGRES, J.J.M.; ALVAREZ V, V.H.; CANTARUTTI, R.B. e NEVES, J.C.L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 31, p. 237-245, 2007.

OLALDE, A. R.; Quan, J.; Souza, V. S. R.; Oliveira , A. S. de. **Dinâmicas rurais territoriais no vale de Jiquiriçá**, Bahia, Brasil: Resultados da 1ª fase de pesquisa. Universidade Federal da Bahia/Projeto Geografar, 2009.

OLIVEIRA, E. M.; QUEIROZ, S. B.; SILVA, V. F. Influência da matéria orgânica sobre a cultura da alface. **Engenharia Ambiental**, v.6, p.285-292, 2009

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M. e FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais-traço em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 31, p. 819-826, 2007.

QUEVAUVILLER, P. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: new CRMs for trace-element extractable contents. **Trends Analytical Chemistry**, London, v. 21, n. 11, p. 774-785, 2002.

RAO C. R. M.; SAHUQUILLO A.; SANCHEZ J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air Soil Pollut**, v. 189, p. 291–333, 2008.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 3, p.449- 455, 1998.

SALDANHA, M.F.C.; PÉREZ, D.V.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. **Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros**. Pesquisa em andamento EMBRAPA-CNPS, n.1, p.1-10, 1997.

SANTOS, G. C. G.; ABREU, C. A.; CAMARGO, O. A.; ABREU, M. F. Pós-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais-traços. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 3, p. 257-266, 2002.

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 59-72, 2002.

SZÁKOVÁ, J.; MIHOLOVÁ, D.; TLUSTOŠ, P.; ŠESTÁKOVÁ, I.; FRKOVÁ, Z.; Effect of soil properties and sample preparation on extractable and soluble Pb and Cd fractions in soils, **Agricultural Sciences**, v.1, p. 119-130, 2010.

TAM, N.F.Y.; YAO, M.M.Y.; Three digestion methods to determine concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, and Fe in mangrove sediments from Sai Keng, Chek Keng and Sha Tau Kok, Hong Kong, **Environmental Contamination and Toxicology**, v.62, p.708-716, 1999.

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

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

VEIGA, A. M. **Lodo de esgoto alcalinizado e níveis de potássio nos parâmetros de crescimento e na absorção de Ca, Mg K, Zn, Mn e Fe, na cultura do milho** . Curitiba, 2002. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

VIOLANTE, A.; COZZOLINA, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 10, n. 3, 268-292, 2010.

WALNA, B.; SIEPAK, M. Heavy metals: their pathway from the ground, groundwater and springs to Lake Góreckie (Poland). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, p. 3315-3340, 2012.

WILSON, B. ; BRAITHWAITE, A.; PYATT, F.B. ; An evaluation of procedures for the digestion of soils and vegetation from areas with metalliferous pollution, **Toxicological & Environmental Chemistry**, 87(3) (2005), 335-344.

YÜDEL, Y.; DEMIR, C. Principal component analysis and cluster analysis for the characterization of marbles by capillary electrophoresis. **Talanta**, V 63, p. 451, 2004.

5 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL E MOBILIDADE DOS METAIS COBRE, CHUMBO E ZINCO EM SOLOS DE AGRICULTURA INTENSIVA NO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BAHIA.

Resumo. O presente trabalho teve o objetivo de avaliar a distribuição e mobilidade dos metais-traço Cu, Pb e Zn em solos de agricultura intensiva no município de Jaguaquara, Bahia. Foi utilizado método de extração sequencial proposto por Tessier et al, (1979), adaptado. A mobilidade foi avaliada pelo Fator de Mobilidade. Os resultados de 37 amostras analisadas revelaram uma distribuição significativamente diferente dos metais. O Pb apresentou uma forte interação com a fração residual, sendo este o metal com menor mobilidade em todos os ambientes. O Cu e o Zn tiveram destaque na fração matéria orgânica. O Cu apresentou mobilidade maior que o Zn nas amostras de solo.

Palavras chave: Extração sequencial, Fator de Mobilidade, contaminação do solo, metal traço.

5.1 Introdução

Os metais-traço estão presentes nas rochas e nos solos desde o seu processo de formação. Devido ao incremento do uso de corretivos, fertilizantes e bioácidos em áreas agrícolas, tem sido registrado aumento nas concentrações de metais traço em solo cultivados (BRITO et al., 2009 ; SAMPAIO et al., 2010; BEBÉ at al., 2010; FIGUEIREDO-FERNANDES et al., 2007; MANZINI et al., 2010).

Características do solo, como teores de argila, concentração de óxidos e matéria orgânica, potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox(Eh), capacidade de troca de cátions (CTC), são fatores físico-químicos que interferem na retenção de metais em solos (ACOSTA et al, 2011; LOPES et al, 2005; PRATA, 2002; OLIVEIRA; COSTA, 2004; RELIC et al., 2010; ZHONG et al., 2011).

No solo, os metais-traço podem estar nas formas mais lábeis, na forma solúvel, trocável, adsorvido especificamente, ligado a materiais orgânicos insolúveis ou precipitado, bem como estar nas formas refratárias, incluso em minerais de argila como os silicatos e óxido. A distribuição dos metais nos diversos sítios de adsorção das partículas reativas do solo pode ser usada para estimar a sua disponibilidade ou predizer contaminações do ambiente (BOSSO; ENZWEILER, 2008; CASALI et al., 2008).

A distribuição de metais nos diversos sítios de adsorção das partículas reativas do solo pode ser usada para estimar a sua disponibilidade ou predizer contaminações do ambiente. Este tipo de estudo pode ser realizado com o uso da técnica da extração sequencial (TESSIER et al., 1979).

Estudos comprovam que o aumento da concentração de Cu no solo, ocorre por resíduos agrícolas, no uso excessivo de fertilizantes contendo Cu (ALLOWAY; AYRES, 1997; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; BERTON, 1992).

O Zn no solo ocorre de maneira natural, como mineral sulfatado, ou puro (MACÊDO; MORRIL, 2008); ou de fontes antropogênicas, principalmente de atividades de uso de agroquímicos como os fertilizantes (CÔRTE, 2006).

O método de extração sequencial apresenta grande interesse para o cientista ambiental, particularmente no que se refere a estudos sobre o destino de poluentes. Estes métodos são utilizados para elucidar a química do solo, acessar a composição dos seus componentes, compreender os processos que controlam a mobilização ou retenção de nutrientes ou elementos tóxicos nesses solos e para conhecer seus mecanismos de transporte. Altos valores para o fator de mobilidade têm sido interpretados como indicativos de alta biodisponibilidade de metais-traços em solos (MA;RAO, 1997).

Assim, a extração sequencial de metais é útil não somente para a avaliação de sua mobilidade ou potencial móvel no ambiente, mas também para avaliar sua disponibilidade para serem absorvidos pela vegetação e avaliar o uso potencial dos solos (MOLISANI et al., 2005; RAO et al., 2008; LEI et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2011).

Uma das principais críticas aos métodos de extrações sequenciais é a falta de seletividade das soluções extratoras usadas e a precipitação ou reabsorção durante os procedimentos de extração dos metais (QIANG et al., 1994; ARIZA et al., 2000; GLEYZES et al., 2002; LÃ et al., 2003; OLIVEIRA et al., 2011;). Outra deficiência é a influência da composição mineralógica da amostra na eficiência das extrações (Baffi et al.,1998). Isto implicaria em validar cada esquema de extração sequencial em matriz semelhante à que se pretende estudar.

Apesar das falhas citadas, o método da extração sequencial é considerado importante na avaliação dos metais-traço em solos e na avaliação de sua disponibilidade para o ambiente (COSTA et al., 2007; RAO et al., 2008; KUMMER et al., 2011).

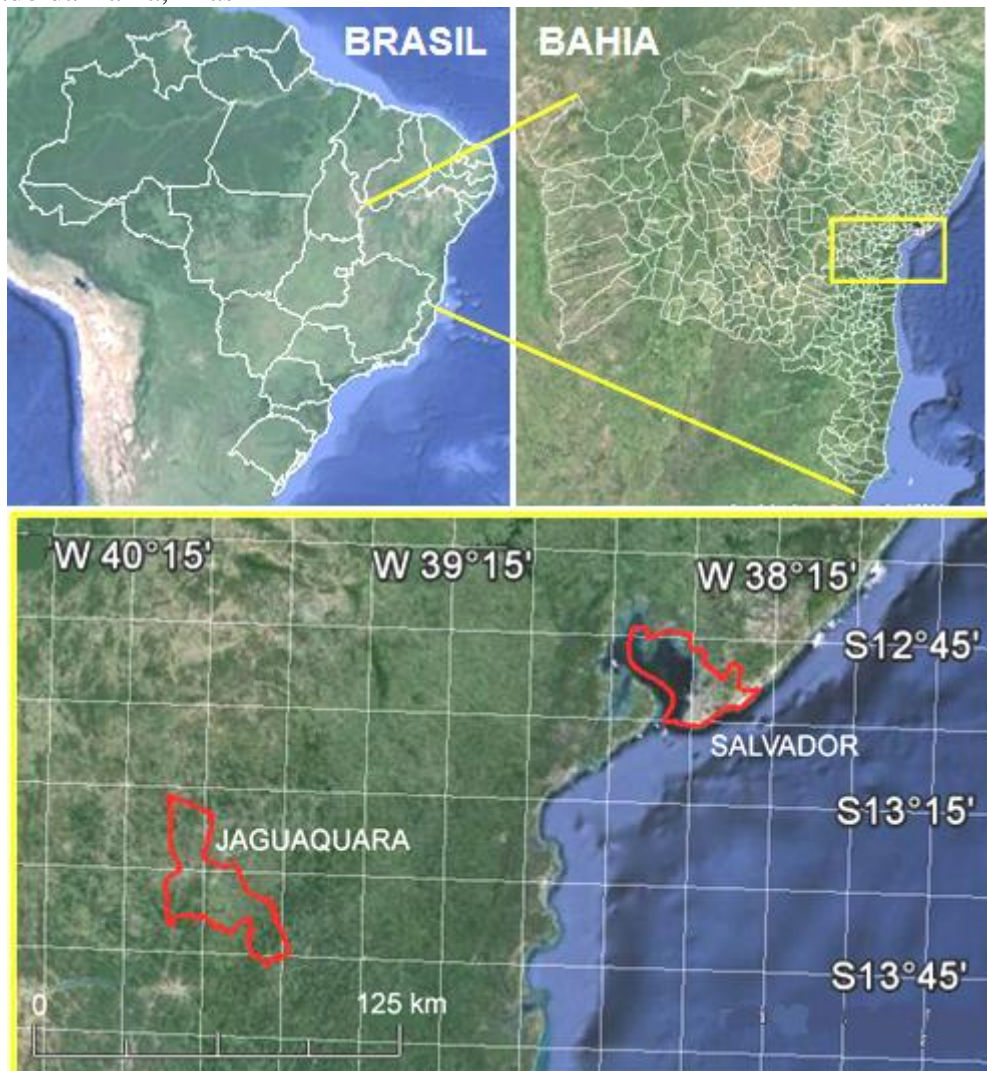
Estudos comprovam que o aumento da concentração de Cu no solo, ocorre por resíduos agrícolas, no uso excessivo de fertilizantes contendo Cu (ALLOWAY; AYRES, 1997; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; BERTON, 1992).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição e mobilidade dos metais Cr, Pb e Zn em solos de agricultura intensiva no município de Jaguaquara, Bahia, utilizando o método da extração sequencial proposto por Tessier et al., (1979), adaptado.

O município de Jaguaquara, localizado no sudoeste da Bahia (Figura 5.1), foi escolhido para este estudo por se tratar de uma região que se destaca como polo regional de produção e comercialização de olerícolas (OLALDE et al., 2009; IBGE, 2008).

O solo predominante no município é o Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (EMBRAPA, 2006). O clima da região é semi-árido, com temperatura variando entre 14 °C e 28 °C. O balanço hídrico climático demonstra a baixa pluviosidade na região, pluviosidade anual média é de 600 mm, sendo que o período de máxima pluviosidade está compreendido entre novembro e março (INMET, 2013; MARIANO, 2005).

Figura 3.1- - Localização do município de Jaguaquara em relação a Salvador, capital do Estado da Bahia, Brasil



Fonte: Google Earth, adaptado pela autora

5.2 Material e métodos

Foram coletadas, contemplando oito diferentes propriedades agrícolas, um total de 37 amostras superficiais (0-20 cm) de solos. As coletas foram feitas ao longo de vertentes com diferentes culturas implantadas, ou em diferentes estágios de crescimento.

A abertura das covas para retirada das amostras foi realizada com o auxílio de pá ou cavador. Tomou-se o devido cuidado de desprezar as laterais do solo retirado que teve contato com a pá ou cavador, a fim de evitar contaminações. As amostras coletadas foram individualmente colocadas em sacos plásticos identificados e vedados, minimizando o efeito da oxidação.

Após coletadas, as amostras foram resfriadas e congeladas. Em laboratório, foram secas no liofilizador (L101-LIOTOP). Das amostras foram retirados os objetos estranhos (fragmentos de folhas ou galhos) e cada uma foi destorroada e peneirada em malha 2 mm, sendo então armazenada à temperatura ambiente (cerca de 20°C) para as análises subsequentes.

5.2.1 Extração Sequencial

A extração sequencial seguiu o método proposto por Tessier et al. (1979), adaptado na última fração (residual), onde foi utilizado o método de digestão total em placa aquecedora, em sistema aberto (Quadro 5.1).

A extração sequencial foi realizada em tubos de polietileno de 50 mL utilizados desde o início da extração até o seu término. Esse método foi empregado em 2,5 g de amostra do solo; quanto aos reagentes usados, todos foram de pureza analítica (comprovadas por análises de brancos) e as soluções preparadas com água ultrapura.

Em todas as etapas do fracionamento químico houve a centrifugação a 3000 rpm realizada por 30 min e o sobrenadante foi transferido para frascos plásticos de 100 mL. Após a transferência foram adicionados 10 mL de água deionizada para lavagem da amostra e foi centrifugado nas mesmas condições de rotação e tempo, sendo o sobrenadante descartado.

Quadro 5.1 – Método de extração sequencial adotado para as amostras coletadas baseado no método proposto por Tessier et al. (1979), modificada na fração residual.

Fração	Amostra inicial	Condições experimentais
1 – TROCÁVEL	2,5 g de amostra	20 mL de $MgCl_2$ 1 mol L^{-1} em pH 7. Agitação continua por 1h numa mesa agitadora em temperatura ambiente.
2 – CARBONÁTICA (metais associados a carbonatos)	Resíduo da fração 1	20 mL de CH_3COONa 1 mol L^{-1} ajustado para pH 5 com CH_3COOH . Agitação continua por 5h numa mesa agitadora em temperatura ambiente.
3 – ÓXIDO-HIDRÓXIDO DE Fe e Mn (metais associados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn)	Resíduo da fração 2	40 mL de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) 0,04 mol L^{-1} em solução de 25% (v/v) de CH_3COOH . Numa temperatura de 96°C por 6h com agitação periódica.
4 – MATÉRIA ORGÂNICA (metais associados aos compostos orgânicos)	Resíduo da fração 3	7,5 mL de HNO_3 0,02 mol L^{-1} + 12,5 mL de H_2O_2 30% ajustado para pH 2 HNO_3 , numa temperatura de 85°C por 2h com agitação periódica, com intervalo de 30 min.
5 – RESIDUAL (metais associados aos filossilicatos)	Resíduo da fração 4	Realizada seguindo metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996), utilizando ácidos HNO_3 a 65% (v/v), HCl a 37% (v/v), HF a 40% (v/v), com digestão em placa aquecedora, diferindo do método original proposto por Tessier.

Os metais-traço (Cr, Pb e Zn) foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar (equipamento marca Analytikjena, modelo contrAA 300, com lâmpada de Xenon short-arc como fonte de radiação operando no modo hot spot).

Na Tabela 4.1 constam os valores para dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975).

Tabela 5.1 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os analitos provenientes das extrações de metais quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

ANALITO	LD (mg g^{-1})	LQ (mg g^{-1})
Cu	3,0	9,0
Pb	0,04	0,12
Zn	2,0	6,0

5.2.2 Mobilidade dos metais

Para estimar a mobilidade do Cu, Pb e Zn no solo foi empregado o índice “Fator de Mobilidade (FM)” proposto por Kabala e Singh (2001). Autores como Gusiatin; Klimiuk (2012); Jaradat et al. (2006), Lei et al. (2010), Mahanta e Bhattacharyya (2011) e Silva (2012) usaram esse FM com adaptação para verificar a mobilidade dos metais em solos e sedimentos. O FM é obtido através da Equação 1:

$$FM = \frac{(F1+F2)}{(F1+F2+F3+F4+F5)} \times 100$$

onde:

F1 – fração trocável

F2 – fração carbonática

F3 – fração óxido-hidróxido de Fe e Mn

F4 – fração matéria orgânica

F5 – fração residual

A mobilidade dos metais nas frações geoquímicas extraídas sucessivamente decresce por causa da força de ligação do metal com a respectiva fração. As frações F1 e F2 tornam-se o indicativo de maior disponibilidade de metais para o ambiente (ASHRAF et al. 2012; GUSIATIN; KLIMIUK, 2012; LEI et al., 2010; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; WANG; LI, 2012). Os metais-traço potencialmente disponíveis são encontrados nas frações trocável e carbonática (F1 e F2) podendo ser mobilizados para o ambiente devido alterações nos parâmetros físico, como o pH e Eh (RELIĆ et al., 2010; PASSOS et al., 2011).

Deve-se, entretanto, considerar que a mobilidade de metais no solo não depende somente de sua concentração total, mas da forma química sob a qual o metal se apresenta e das características do solo como pH, teor de matéria orgânica, CTC e porcentagem de argila, que têm importância fundamental na sua mobilidade (LOPES et al., 2005; ACOSTA et al., 2011).

5.3 Resultado e Discussão

5.3.1 Distribuição dos metais nos ambientes

Os valores totais de metais, calculados a partir da soma dos valores obtidos nas frações, são apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 Valores totais de concentração (mg kg^{-1}) (obtidos a partir da soma das frações) de Cd, Pb e Zn das amostras de solo .

Analito	Média	Mín - Máx
Cu	8,46	6,06 - 13,78
Pb	9,42	6,70 – 45,44
Zn	17,81	6,73 – 35,05

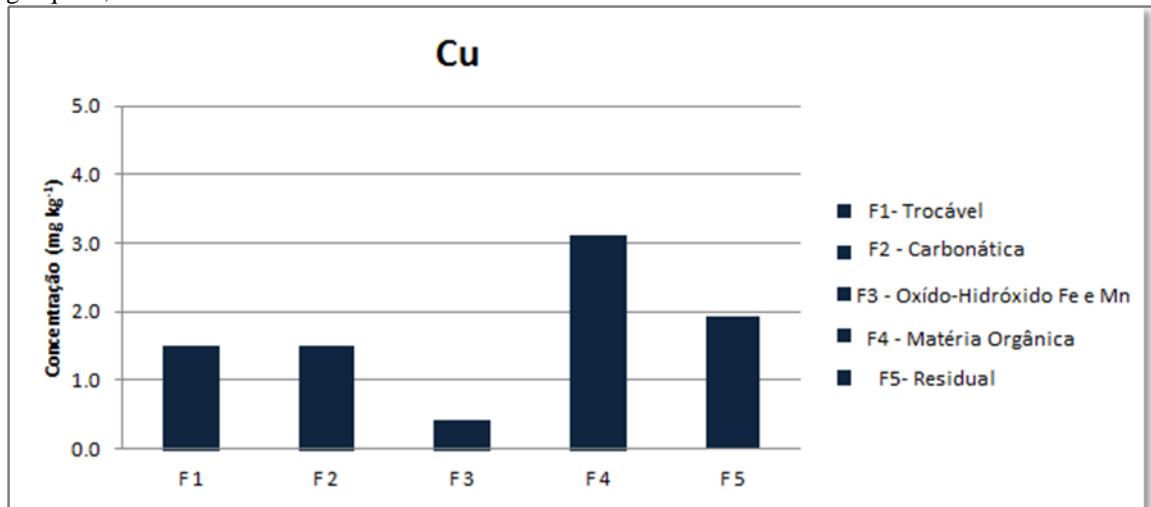
a) Cobre - Cu

Na matéria orgânica o Cu é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis. Portanto, os complexos orgânicos de Cu exercem um papel importante tanto na mobilidade como na disponibilidade deste para as plantas Lopes et al. (2006).

Os teores de Cu variaram de 6,06 a 13,78 mg kg^{-1} , com o valor média de 8,46 mg kg^{-1} , apresentando uma ordem de mobilidade das frações: $F4 > F5 > F1 \cong F2 > F3$. O Cu no ambiente apresentou o maior valor total, na fração matéria orgânica, sendo notável o papel da matéria orgânica para mobilização do cobre no solo (Figura 5.2). A relação do Cu com a matéria orgânica do solo é especialmente importante devido à elevada afinidade do elemento por compostos orgânicos, formando complexos solúveis e insolúveis.

A complexação de metais pela matéria orgânica em solos é considerada um dos principais mecanismos que governam a solubilidade e biodisponibilidade de metais no sistema solo-planta. O Cu se fixa à matéria orgânica no horizonte superficial através de complexação do elemento pelos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos que permitem, pela sua presença, a retenção do Cu nos solos (SMITH et al., 2002; ALDRICH et al., 2002; ALLEONI et al, 2005; GIROTTO et al, 2010).

Figura 5.2 Distribuição do Cu nas frações geoquímicas (valores médios) nas amostras de solo do município de Jaguaquara, BA.

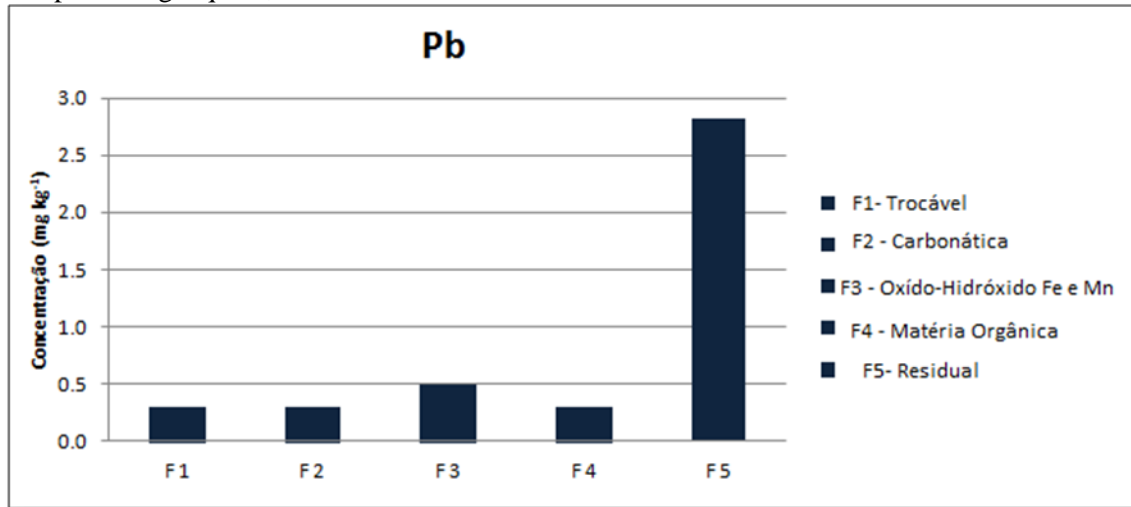


b) Chumbo - Pb

Os teores totais de Pb variaram de 6,70 à 45,44 mg kg⁻¹, com o valor médio de 9,42 mg kg⁻¹, sendo este teore médio mais baixo que os reportados na literatura internacional, com exceção dos solos dos USA (CHENG et al., 1991). O Pb apresentou a seguinte ordem de mobilidade das frações: F5 > F3 > F1 ≅ F2 ≅ F3. O Pb apresentou uma maior concentração na fração residual (Figura 5.3). Entretanto, autores evidenciaram uma contaminação desse metal em solo, proveniente de ações antrópicas, como as atividades agrícolas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; CAMPOS et al, 2005; SANTOS, 2011)

O Pb, por apresentar baixa solubilidade tende a se acumular no solo superficialmente. Uma das razões para a baixa disponibilidade desses metais no solo deve ser atribuído ao valor do pH do solo e a elevadas afinidades de Zn e Pb por substâncias húmicas de alto peso molecular, as quais liberam os metais lentamente e em pequenas quantidades (OLIVEIRA, 2009).

Figura 3. Distribuição do Pb nas frações geoquímicas (valores médios) nas amostras de solo do município de Jaguaquara, BA.

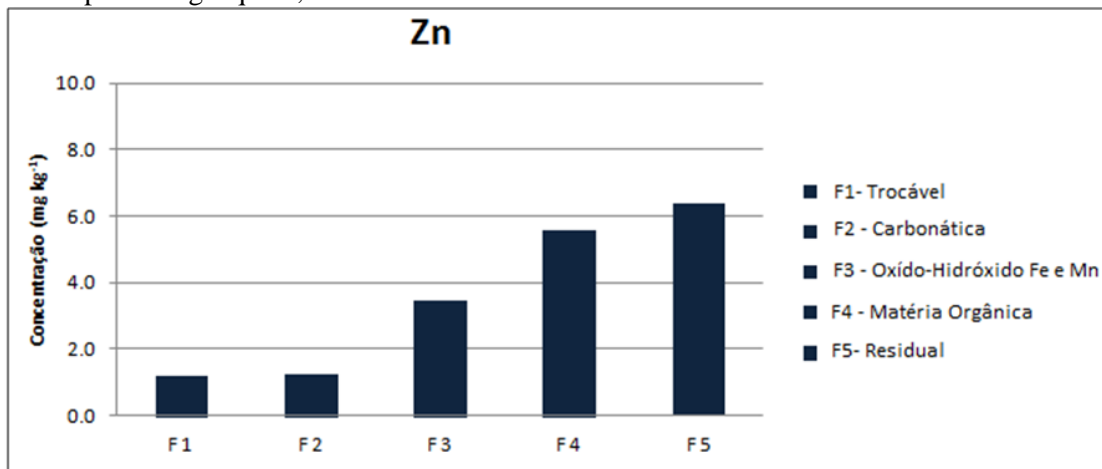


c) Zinco - Zn

O metal traço Zn obteve maior concentração na fração residual (Figura 5.4), motivo pelo qual não foi detectado em análises parciais realizadas em outros estudos (ASSUNÇÃO et al., 2012). A fração residual engloba os metais ligados à estrutura mineral, sendo pouco provável a sua liberação em condições naturais; portanto, são considerados não potencialmente disponíveis (TESSIER et al., 1979; GLEYZES et al., 2002).

Os teores de Zn variaram de 6,73 à 35,05 mg kg⁻¹, com o valor média de 17.81 mg kg⁻¹. Apresentando uma ordem de mobilidade das frações: F4 > F5 > F1 ≈ F2 > F3. Portanto, uma proporção muito pequena é facilmente disponibilizada no ambiente. O teor total de Zn em solo não contaminado varia entre 10 e 300 mg kg⁻¹ (CRUVINEL, 2009) e é encontrado na natureza principalmente sobre a forma de sulfetos (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010; MACÊDO; MORRIL, 2008).

Figura 5.4 Distribuição do Zn nas frações geoquímicas (valores médios) nas amostras de solo do município de Jaguaquara, BA



5.3.2 Mobilidade do Cd, Pb e Zn nos solos

Na Tabela 5.4 estão expressos os valores do Fator de Mobilidade (FM) calculados para os diferentes ambientes, a partir da Equação 1. Os valores elevados para o FM têm como indicativo que o elemento está disponível ou biodisponível para o ambiente (GUSIATIN; KLIMIUK, 2012; JARADAT et al., 2006; KABALA; SINGH, 2001; LEI et al., 2010; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011; SALBU et al., 1998).

Tabela 5.4. Valores do Fator de Mobilidade (FM) para os metais nos ambientes de manguezal, apicum, encosta vegetada e área urbana e a ordem de mobilidade.

Analito	FM(%)	Ordem de mobilidade
Cr	19.18	Cr > Zn > Pb
Zn	3.59	
Pb	2.37	

No solo analisado o Cr apresentou a maior mobilidade. O solo analisado, Latossolos Vermelho-Amarelo distrófico caracteriza-se por apresentar maiores teores de areia, fração argila com baixa CTC e baixa fertilidade natural (EMBRAPA, 2006).

O Pb é um metal persistente no meio ambiente possuindo um largo uso industrial, nos insumos agrícolas (MAZZUCO, 2008; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011). Em solos com interferência antropogênica, as propriedades que mais influenciam na retenção e mobilidade dos metais-traço são o pH, CTC, quantidade de matéria orgânica, quantidade e

tipo de fração argila (argilas silicatadas e óxidos) e a competição iônica (FONTES et al., 2001; GOMES et al., 2001)

A alta afinidade do Zn e Cu por óxidos de Fe é bem documentada, resultados são encontrados por Bertoni (2003). Vários autores citam a importância dos óxidos de ferro, em solos de clima tropical, como controladores da mobilidade de metais-traços (FONTES, 1988; FONTES; WEED, 1991; AMARAL SOBRINHO, 1993; ALLOWAY, 1990; OLIVEIRA et al, 2000; MEURER, 2004, ALLEONI et al, 2005).

Assim, os óxidos de ferro, juntamente com a matéria orgânica, parecem ser os constituintes mais importantes do solo para reações de adsorção específica, o que possivelmente ocorreu com mais intensidade nos solo.

5.4 CONCLUSÃO

Com o extração sequencial foi possível avaliar a distribuição e mobilidade dos metais (Cu, Pb e Zn) no solo.

Houve uma variação significativa na concentração dos metais e nas frações geoquímicas. O Zn mostrou afinidade pela matéria orgânica, porém como o Fator de Mobilidade não considera essa fração como “móvel”, a mobilidade permaneceu, em geral baixa.

O Pb mostrou uma forte associação com a fração residual, não sendo potencialmente disponível para o ambiente, o que ficou evidente no Fator de Mobilidade baixo. Isto indica ser desnecessário analisar o Pb ao se avaliar a poluição do ambiente, apesar de sua concentração total elevada, quando comparada com os outros metais estudados.

5.5 REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J. A.; FAZ, A.; KALBITZ, K.; JANSEN, B.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain). **Journal of Environ Metal Monitoring**, v.13, p.3087–3096, 2011.
- ALDRICH, A.P. et al. Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils. *Environmental Science & Technology*, v.36, p.4824-4830, 2002.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C. et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.27, n.4, p.729-737, 2005.
- ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2.ed. London: Chapman Hall, 1997. 395 p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic and Professional, p.339, 1990.
- AMARAL SOBRINHO, N.M. **Interações de metais-traços de resíduos siderúrgicos com um Podzólico Vermelho Amarelo**. 1993. Tese de Doutorado (Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.
- ASHRAF, M. A.; MAAH, M. J.; YUSOFF, I. Chemical speciation and potential mobility of heavy metals in the soil of Former Tin Mining Catchment. **The scientific World journal**, v. 2012, p. 1-11, 2012.
- ASSUNÇÃO, S., J., R; **Seleção de plantas para fitorremediação de chumbo, cádmio e zinco de uma área contaminada na Bacia do Rio Subaé**. Cruz das Almas, BA, 2012. 100f.;
- ARIZA, J. L. G.; GIRÁLDEZ, I.; SÁNCHEZ-RODAS D.; MORALES, E. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 414, p. 151-164, 2000.
- BAFFI, F.; IANNI, C.; RAVERA, M.; SOGGIA, F.; MAGI, E.; Evaluation of the acetate buffer attack of a sequential extraction scheme for marine particulate metal speciation studies by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis. **Analytica Chimica Acta** 1998, n. 360 p. 360, 27–34.
- BEBÉ, F. V.; ROLIM, M. M.; SILVA, G. B.; MATSUMOTO, S. N.; PEDROSA, E. M. Alterações químicas no solo e no lixiviado em função da aplicação de água residuária de café. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 5, n. 2, p. 250-256, 2010.
- BERTON, R.S. Fertilizantes e poluição. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20. 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargil, p.299-313. 1992.
- BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (Bio) disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, v.31:p. 394-400, 2008.

BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Efeito da aplicação de vinhaça nas características químicas de solos da zona da mata de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 4, n. 4, p. 456-462, 2009.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; NETO, A. E. F.; 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**, v.40, n.4, 2005.

CASALI, C.A.; MOTERLE, D.F.; RHEINHEIMER, D.S.; BRUNETTO, G.; CORCINI, A.L.M.; KAMINSKI, J.; MELO, G.W.B. Formas e desorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciências Solo**, v. 32, p.1479-1487, 2008.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Pollution**, New York, v. 57-58, p. 699-712, 1991.

CÔRTE, G.T; **Caracterização Biogeoquímica De Metais-traços No Rio Corumbiara E Seus Principais Afluentes – Rondônia**, 84f., 2006.

COSTA, J. M. C.; FELIPE, E. M. F.; MAIA, G. A.; BRASIL, I. M.; HERNANDEZ, F. F. H. Comparação dos parâmetros físico-químicos e químicos de pós-alimentícios obtidos de resíduos de abacaxi. **Revista Ciência Agronômica**, Ceará, v. 38, n. 2, p. 228 – 232, fev., 2007.

CRUVINEL, D. F. C.; **Avaliação da fitorremediação em solos submetidos à contaminação com metais**. 79 F. (2009). Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, São Paulo, 2009.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 312p.

FERNANDES, D.; OLIVEIRA, L.; PEREIRA, L.; GOMES, G.; FREIRE, G. Caracterização de amônia, nitrato, nitrito, fosfato (orto) dissolvido e clorofila “a” em uma fazenda de cultivo de camarão. **Revista de Geologia**, Fortaleza, v. 20, n. 1, p. 99-117, 2007.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**. 58:627-646, 2001.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of Zn, Cd, Cu and Pb in three highly weathered Brazilian soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** Athens, v. 31, p. 2939-2958, 2000.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, cidade, v.55, n.4, p.1143-1149, 1991.

GIROTTI, E.; CERETTA, C.A.; BRUNETTO, G.; RHEINHEIMER, D.S.; SILVA, L.S.; LOURENSINI F.; LOURENZI, C.R.; VIEIRA, R.C.B.; SCHMATZ R. Acúmulo e formas de

cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.955-965, 2010

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21. p. 451-467. 2002.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; ANDRÉ R.; NETTO, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Journal Soil Science Society of America**. v. 65:p. 1115-1121, 2001.

GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391, 2012.

IBGE. **Estimativas das populações residentes, 2008**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2008>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

KABATA-PENDIAS, A.. **Trace elements in soils and plants**.4ed. CRC Press.Taylor and Francis Group.505p. 2011.

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

KUMMER. L.; MELO, V.F.; BARROS, Y.J.; AZEVEDO, J.C.R. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais-traços. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.35:p.2005-2018, 2011.

JARADAT, Q. M.; MASSADEH, A. M.; ZAITOUN, M. A.; MAITAH, B. M. Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyard of discarded vehicles. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 112, p. 197–210, 2006.

LÃ, R.O.; BARRA, C.M.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; VELLOSO, A.C.X. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.

LEI, Y., ZHANG, Q., NIELSEN, C. P., HE, K. B.: An inventory of primary air pollutants and CO² emissions from cement industry in China, 1990–2020, *Atmos. Environ.*, 45, 147–154, 2011.

LEI, M.; ZHANG, Y.; KHAN, S.; QUI, P.; LIAO, B. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 168, p. 215-222, 2010.

LOPES, A.S.; ABREU, C.A.; SANTOS, G.C.G. Micronutrientes. In: NEVES, J.C.L.; DIAS, L.E.; BARROS, N.F.; CANTARUTTI, R.B.; NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H. (Coord.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006.

LOPES, J. C.; RIBEIRO, L. G.; ARAÚJO, M. G.; BERALDO, M. R. B. S. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.23, n.1, p.143-147, 2005.

MA, L. Q.; RAO, G. N. Chemical fractionation of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in contaminated soils. **Journal Environmental Quality**, v.26, p.259-264, 1997.

MACÊDO, L.S.; MORRIL, W.B.B.; Origem E Comportamento Dos Metais Fitotóxicos: Revisão de Literatura. **Tecnologia e Ciências Agropecuária**, João Pessoa, v.2., n.2, p.29-38, jun. 2008.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 173, p. 221-240, 2011.

MANZINI, F., F.; Sá, K., B. de ; Plicas, L., M., de A.; **Metais-traços: fonte e ação toxicológica**. Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. VI, p. 800-815, 2010.

MARIANO, A. H. **Hidrogeologia: alto da bacia hidrográfica do Rio Jequiçá**. Salvador, BA. Universidade Federal da Bahia, 72 p. 2005.

MAZZUCO, K.T.M.; **Uso Da Canavalia Ensiformis Como Fitorremediador. de solos contaminados por chumbo**.187f. 2008. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Relatório Técnico 25,Perfil do Minério de Zinco. 2010.

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 2.ed. Porto Alegre: Genesis, p.290, 2004.

MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B.; OVALLE, A. R. C. Partitioning of metals in sediments from the lower Paraíba do sul river, SE, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 19, n. 1, p. 48-59, 2005.

OLALDE, A. R.; Quan, J.; Souza, V. S. R.; Oliveira , A. S. de. **Dinâmicas rurais territoriais no vale de Jiquiriçá**, Bahia, Brasil: Resultados da 1ª fase de pesquisa. Universidade Federal da Bahia/Projeto Geografar, 2009.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011.

OLIVEIRA, E. M.; QUEIROZ, S. B.; SILVA, V. F. Influência da matéria orgânica sobre a cultura da alface. **Engenharia Ambiental**, v.6, p.285-292, 2009

OLIVEIRA T. S., COSTA L. M. Metais-traços em solos de uma topolitosequência do Triângulo Mineiro. In: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2004. p.785-796.

PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe river, northeast, Brazil. **Journal of the brazilian chemical society.**, v. 22, n. 5, p. 828- 835, 2011.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 161p. 2002. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

QIANG, T.; XIAO-QUAN, S.; ZHE-MING, N. Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 151, p. 159-165, jul., 1994.

RAO C. R. M.; SAHUQUILLO A.; SANCHEZ J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air Soil Pollut**, v. 189, p. 291–333, 2008.

RELIĆ, ĐORĐEVIĆ, D.; POPOVIĆ, A.; JADRANIN, M.; POLIĆP. Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone, **Environ Monit Assess**, v. 171, p. 229-248, 2010.

SAMPAIO, R. A.; RAMOS, S. J.; SILVA, L. G.; COSTA, C. A.; FERNANDES, L. A. Produção e teor de metais-traços em alface adubada com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 5, n. 3, p. 298-302, 2010.

SANTOS, S. N. dos. **Valores de referência de metais traços em solos de Mato Grosso e Rondônia**. Dissertação de Mestrado apresentada para obtenção de título de Mestre em Ciências, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba – SP, 2011.

SMITH, D.S.; BELL, R.A.; KRAMER, J.R. Metal speciation in natural waters with emphasis on reduced sulfur groups as strong metal binding sites. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v.133, n. 1-2, p.65–74, 2002.

SILVA, de J. M. **Fracionamento de metais-traço (cr, cu, ni e zn) em solos e sedimentos do município de Madre de Deus, Bahia**. 2012.90 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente). Universidade Federal da Bahia. Salvador – Bahia. 2012.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51 n. 7, p. 844-851, 1979.

ZHONG. X.; ZHOU, S.; ZHU, Q.; ZHAO, Q. Fraction distribution and bioavailability of heavy metals in the Yangtze River Delta – A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 198, p. 13-21, 2011.

WANG, X.; LI, Y. Distribution and fractionation of heavy metals in long-term and short-term contaminated sediments. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 7, p. 617-622, 2012.

6 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi avaliar a disponibilidade de metais-traço em solos de agricultura intensiva no município de Jaguaquara, Bahia.

Foram analisados os metais Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn através de extrações parciais (EDTA e água régia), digestão total e extração sequencial. Buscou-se também verificar a relação entre a concentração dos metais e parâmetros físico-químicos do ambiente.

O teste de diferenciação de médias apontou uma diferença significativa entre os métodos de extrações estudados. Observando uma similaridade de comportamento do P com os metais extraídos por EDTA (potencialmente mais disponíveis para o ambiente). Uma elevada CTC proporcionou uma maior retenção do metal no solo. O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do metais-traço nos solos.

O Mn teve uma forte associação com os parâmetros P, CTC e com os metais Cd, Pb oriundos da extração com água régia e Cd, Fe, Pb oriundos da própria extração com EDTA. Os parâmetros pH, Eh, granulometria grossa (areia) e o Mn da digestão água régia não apresentaram semelhança com nenhuma outra variável.

Houve diferença entre os métodos de extração de EDTA, extração de Água Régia e digestão total EPA 3052 para recuperação dos metais Cr, Cu, Ni e Pb, sendo a digestão total EPA 3052 o método que extraiu mais esses elementos, enquanto os teores mínimos de dos analitos ficaram abaixo do limite de detecção para o método de extração com EDTA .

O EDTA extrai os metais mais facilmente disponíveis, a água régia extraiu além desses os metais com menos disponibilidade e a digestão total extraiu principalmente os metais não disponíveis para ambiente.

Os metais potencialmente disponíveis, oriundos da digestão parcial (EDTA e água régia) tiveram uma distribuição semelhante e também uma similaridade de comportamento com os metais extraídos por digestão total.

Com o extração sequencial foi possível avaliar a distribuição e mobilidade dos metais (Cu, Pb e Zn) no solo, através do Fator de Mobilidade. Houve uma variação significativa na concentração dos metais e nas frações geoquímicas. O Zn mostrou afinidade pela matéria orgânica, porém como o Fator de Mobilidade não considera essa fração como “móvel”, a mobilidade permaneceu, em geral baixa.

O Pb mostrou uma forte associação com a fração residual, não sendo potencialmente disponível para o ambiente, o que ficou evidente no Fator de Mobilidade baixo. Isto indica a

não contaminação dos solos agrícolas de Jaguaquara com Pb, apesar de sua concentração total elevada quando comparada com os outros metais traço estudados.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; RAIJ, B. V.; ABREU, M. F.; GONZÁLES, A. P. Routine soil testing to monitoring heavy metals and boron. **Science Agricola**, v.62, n.6, p.564-571, 2005.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais-traço. In: ALVAREZ V, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**, v.2, p.644-692, 2002.
- ABREU Jr., C.H.; MURAOKA, T.; OLIVEIRA, F.C. Carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre em solos tratados com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 26, p. 769-780, 2002.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F. Determinação de boro em água quente usando aquecimento com microonda. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, p.231-239, 2001.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Distribuição do chumbo no solo avaliada pelos extratores DTPA e Mehlich-1. **Bragantia**, Campinas, v.57, n.1, p.185-192, 1998.
- AL-SHAWI, A. W.; DAHL R. The determination of cadmium and six other heavy metals in nitrate/phosphate fertilizer solution by ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.391, p.35-42, 1999.
- ANDERSON, J.M. Why should we care about soil fauna? **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, p.835-842, 2009.
- ASSAD, M. L. L.; ALMEIDA, J. Agricultura e Sustentabilidade: Contexto, Desafios e Cenários. **Ciência e Ambiente**, v. 29, p.15-30, 2004.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for Extraction of Trace Elements from Sediments**. 1992. 11 p.
- AYDIN, I.; AYDIN, F.; SAYDUT, A.; BAKIRDERE, G.; HAMAMCI, C. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). **Microchemical Journal**, v.96, p.247-251, 2010
- BACIGALUPO, M. A.; MERONI, G. Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran, and paraquat in an agricultural area. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.
- BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction?. **Analyst**, United Kingdom, v. 133, p. 25-46, 2008.
- BAFFI, F.; IANNI, C.; RAVERA, M.; SOGGIA, F.; MAGI, E.; Evaluation of the acetate buffer attack of a sequential extraction scheme for marine particulate metal speciation studies by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis. **Analytica Chimica Acta**, 1998, n. 360 p. 360, 27-34.
- BAHIA. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. Centro de Planejamento da Bahia. **Mapa geomorfológico: estado da Bahia**. Salvador, 1980. Escala 1:1.000.000.

BAHIA. Secretaria das Minas e Energia. Coordenação da Produção Mineral. **Mapa geológico do Estado da Bahia**. Salvador, 1978. Escala 1:1.000.000.

BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. **Advances in Soil Science**, San Diego, v. 9, p. 143- 176, 1989.

BETTINELLI M., BAFFI C., BEONE G. M., SPEZIA S. Soil and sediment analysis by spectroscopic techniques. Part I: Determination of cadmium, cobalt, chromium, copper, manganese, nickel, lead and zinc, At. Spectrosc. **Analytica Chimica Acta**, v.424, p.289-296, 2000.

BORGES, M.R. e COUTINHO, E.L.M. Metais-traço do solo após aplicação de biossólidos. II – Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 557-568, 2004.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRICIO NETA, A. de B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.35, p.1057-1066, 2011.

BIRD, G., BREWER, P. A., MACKLIN, M. G., BALTEANU, D., DRIGA, B., SERBAN, M., ZAHARIA, S. The Solid State Partitioning of Contaminant Metals and As in River Channel Sediments of the Mining Affected Tisa Drainage Basin, Northwestern Romania and Eastern Hungary. **Applied Geochemistry**, v.18, p.1583- 1595, 2003.

BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Teores de potássio e sódio no lixiviado e em solos após a aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, p.52-56, 2005.

CAIRES, S.M. **Determinação dos teores naturais de metais-traços em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 304p. 2009. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

CAKMAK, D.; SALJNIKOV, E.; MRVIC, V.; JAKOVLJEVIC, M.; MARJANOVIC, Z.; SIKIRIC, B.; MAKSIMOVIC, S. Soil properties and trace elements contents following 40 years of phosphate fertilization. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 39, p. 541- 547, 2010.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S.; DECHEN, A. R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.6, p.83-88, 1982.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; NETO, A. E. F.; 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**, v.40, n.4, 2005.

CANET, R.; POMARES, F. e TARAZONA, F. Chemical extractability and availability of heavy metals after seven years application of organic wastes to a citrus soil. **Soil Use and Management**, v. 13, p.117-121, 1997.

CHAVES, E.V. **Absorção de metais-traços de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata***. 2008. 100 p. Tese (Doutorado). Manaus: UFAM, 2008.

CHEN, M.; MA, L.Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 6, p.1294-1300, 1998.

CHHOWDHURY, A.; PRACHAN, S.; SOHO, M.; SANJAL, N. Impact of pesticide on soil microbiology parameters and possible bioremediation strategies. **Indian Journal of Microbiology**, v. 48, p. 114-127, 2008.

CHEN, L. T.; LIU, T.; MA, C. Metal Complexation and Biodegradation of EDTA and S,S - EDDS: A Density Functional Theory Study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 443 - 454, 2010.

CHEN, M; MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 491-499, 2001.

CHIEN, S.H.; CARMONA, G.; PROCHNOW, L.I.; AUSTIN, E.R. Cadmium availability from granulated and bulk-blended phosphate-potassium fertilizers. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p.1911-1914, 2003.

COMITÉ EUROPEËN DE NORMALISATION- (CEN). EN 13650- Soil improvers and growing media- Extraction of aqua regia soluble elements. Brussels, 2003.

COSTA, A.C.S.; KRUG, F.J.; OLIVEIRA, E.; NÓBREGA, J.A.; MATIAS, T.B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: KRUG, F.J. Ed. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba, 2008. p.140-216.

COSTA, C.N. **Biodisponibilidade de metais-traços em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 110f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2005.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; SELBACH, P.A.. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Editora Genesis, p.290, 2004.

COSTA, E.L.N. ;SILVA. R.F.P; FIUZA. L.M. Efeitos, aplicações e limitações de extratos de plantas inseticidas. **Acta Biologica Leopoldensia**, v.26, n.2, p.173-85, 2004.

CRUZ, S.C.P.; LEAL, A.B.M.; DAMASCENO, G.C.; PALMEIRA, D.S. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Folha SD.24-V-D-V Jaguaquara. Salvador, 2009. Escala 1:100.000.

CUNHA, D.; COELHO, A.; FERES, J. ; BRAGA, M. "Impacts of climate change on Brazilian agriculture: An analysis of irrigation as an adaptation strategy", paper presented at the International Association of Agricultural Economists (IAAE) Triennial Conference, , Foz do Iguaco, Brazil. August 18 - 24, 2012.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R .M.M.; CCIOLY, A. M. A; SILVA, L. A. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p.1319-1328, 2008.

DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M.C. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.22, n.15/16, p.1559-1568, 1991.

EL-TAHER, A.; ALTHOYAIB, S. S. Natural radio activity levels and heavy metals in chemical and organic fertilizers used in Kingdom of Saudi Arabia. **Applied Radiation and Isotopes**, v.70, p.290–295, 2012.

EMBRICK, L. L, PORTER, K.M, PENDERGRASS, A, BUTCHER, D.J. Characterization of lead and arsenic contamination at Barber Orchard, Haywood County, NC. **Microchemical Journal**; V 81;n 1 p 117 – 21 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 212. 1997.

FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais-traços em solos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 699-705, 2006.

FADIGAS, F. S. **Estimativas das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais-traços em algumas classes de solo brasileiras. **Bragantia** , v.61, n.2, p.151-159, 2002.

FARIA, C. M. B.; SOARES, J. M., N. D.; FARIA, A. F. Atributos químicos de um argissolo e rendimento de melão mediante o uso de adubos verdes, calagem e adubação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 2, p. 299-307, 2007.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Science and Technology Letters**, v. 5, p. 567-575, 1984.

FLORIAN, D.; BARNES, R.M.; KNAPP, G.; FRESSENIUS, J. Comparison of microwave assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils and sludges. **Analytical Chemistry**, v. 362, p. 558, 1998.

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

FRENTIU, T.; PONTA, M.; LEVEI, E.; GHEORGHIU, E.; KASLER, I.; CORDOS, E.A. Validation of the Tessier scheme for speciation of metals in soil using the Bland and Altman test. **Chemical Papers**, v. 62, p.114-122, 2008.

GISMERA, M.J.; LACAL, J.; SILVA, P.; GARCIA, R.; SEVILHA, M.T.; PROCÓPIO, J.R. Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. **Journal of Environment and Pollution**, v.127, p. 175–182, 2003.

GLIESSMAN, S. R. **Agroecologia: processos ecológicos em agricultura sustentável**. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS, 2000.

GONÇALVES, Jr., A. C. LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo em soja, cultivada em Latossolo Vermelho Escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**. São Paulo, v.23, n.2, pp. 173-177, 2000.

GUVEN, D. E.; AKINCI, G.. Comparison of acid digestion techniques to Determine heavy metals in sediment and soil samples. Gazi University. **Journal of Science**. V.4, p. 29 – 34, 2011.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. Distribution of cadmium in a cultivated soil in Brittany, France. **Scientia Agrícola** , v. 67, p. 731-736, 2010.

HECKMAN, K.; RASMUSSEN, C. Lithologic controls on regolith weathering and mass flux in forested ecosystems of the southwestern USA. **Geoderma**, 164: 99-111, 2011.

IBGE. **Estimativas das populações residentes, 2008**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2008>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

IBGE. **Área territorial brasileira**: consulta por município. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/areaterritorial/area.php?nome=Jaguaquara&codigo=&submit.x=42&submit.y=14>>. Acesso em: 10 fev. 2013.

INRA – Institute Nationale de Recherche Agronomique. Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras. **SOL-1704 – extraction à l'EDTA, méthode BCR**. Arras: INRA, 2011. Disponível em: <http://www5.lille.inra.fr/las/methodes_d_analyse/Sols/17_elements_traces_extractibles/sol_1704_extraction_a_l_edta_methode_bcr>. Acesso em: 10 jan. 2013.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

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

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

KANE, P.F.; HALL, W.L.Jr. Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Lead, Molybdenum, Nickel, and Selenium in Fertilizers by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry Detection: Collaborative Study, **Journal of AOAC International**, v.89, p. 1447 – 1466, 2006.

KENNEDY, V.H.; SANCHEZ, A.L.; OUGHTON, D.H.; ROWLAND, A.P. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, London, v. 122, n. 8, p. 89R-100R, 1997.

KHOUZAM, R. B.; SZPUNAR, J.; HOLEMAN, M.; LOBINSKI, R. Trace element speciation in food: State of the art of analytical techniques and methods. **Pure Applied Chemistry**, United States, v. 84, n. 2, p. 169-179, 2012.

KRAUSE, P.; ERBSLOH, B.; NIEDERGESAB, R.; PEPELNIK, R.; PRANGE, A. Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river Elbe. Fresenius` **Journal of Analytical Chemistry**. V. 353: p 3-11, 1995.

LÃ, R.O.; BARRA, C.M.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; VELLOSO, A.C.X. Avaliação dos métodos de extração seqüencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.

LAPWORTH, D. J.; GOODDY, D. C. Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. **Journal of Environment and Pollution**, v. 144, n. 3, p. 1031-1044, 2006.

LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal**. São Carlos: Rima 531p. 2004.

LENARDÃO, E. J.; SILVA, M. S.; LARA, R. G.; MARCZEWSKI, J. M.; SACHINI, M.; JACOB, R. G.; ALVES, D.; PERIN, G. Synthesis of vinyl sulfides using glycerol as a recyclable solvent; **ARKIVOC**, 272, 2011.

LIMA, H. N.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; KER, J. C.; LIMA, M. N. Mineralogia e química de três solos de uma toposequência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.30, p. 59-68, 2006.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STUPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

LÓPEZ-MOSQUERA, M.E.; MOIRÓN, C.; CARRAL, E. Use of dairy-industry sludge as fertiliser for grasslands in Northwest Spain: heavy metals level in the soil and plants. **Resource, Conservation and Recycling**, v.30, p.95-109, 2000.

LOTTERMOSER, B.G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the longterm application of fertilisers, North Queensland, Australia: Geochemical and Pb, Sr, and U isotopic compositions. **Australian Journal of Soil Research**, v. 47, p.311 – 320, 2009

MA, L. Q.; RAO, G. N. Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Contaminated Soils. **Journal Environmental Quality**, v.26, p.259-264, 1997.

MAPA. **Ministerio da agricultura, pecuária e abastecimento**. Secretaria de Agricultura: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/gradedeagroquimicos. Acesso em: 10 agos. 2013.

MARCHÃO, R.L.; LAVELLE, P.; CELINI, L.; BALBINO, L.C.; VILELA, L.; BECQUER, T. Soil macrofauna under integrated crop-livestock systems in a Brazilian Cerrado Ferralsol. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, p.1011-1020, 2009.

MARKOVIC, M.; CUPAC, S.; DUROVIC, R.; MILINOVIC, J.; KLJAJIC, P. Assessment of Heavy Metal and Pesticide Levels in Soil and Plant Products from Agricultural Area of Belgrade, Serbia. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 58, p. 341 – 351, 2010.

MARIANO, A. H. **Hidrogeologia: alto da bacia hidrográfica do Rio Jequiçá**. Salvador, BA: Universidade Federal da Bahia, 2005. 72 p. (Monografia de conclusão de bacharelado em Geografia).

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais-traços potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; Fapesp; Potafos, 599 p. 2001.

McGRATH, D. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. **Science of the Total Environment**. v. 178, p.37-44, 1996.

MELO, E.E.C. de; NASCIMENTO, C.W.A. do; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais-traços após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 30, p.1051-1060, 2006.

MILAGRES, J.J.M.; ALVAREZ V, V.H.; CANTARUTTI, R.B. e NEVES, J.C.L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão óptica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 31, p. 237-245, 2007.

- MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B.; OVALLE, A. R. C. Partitioning of metals in sediments from the lower Paraíba do Sul river, SE, Brazil. **Geochimica Brasiliensis.**, v.9 n. 1, p. 48-59, 2005.
- NACHTEGAAL, M.; MARCUS, M.A.; SONKE, J.E.; VANGRONSVELD, J.; LIVI, K.J.T.; van der LELIE, D.; SPARKS, D.L. Effects on in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, p.4649-4664, 2005.
- NAVEEDULLAH, N.; HASHMI, M.Z.; YU, Z.; SHEN, H.; DUAN, D.; SHEN. C.;LOU, L.; CHEN, Y. Risk Assessment of Heavy Metals Pollution in Agricultural Soils of Siling Reservoir Watershed in Zhejiang Province, China. **BioMed Research International**. v. 2013, 2013.
- NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTE, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 20, n. 01, p. 5-9, 1998.
- NAVA, I. A.; GONÇALVES Jr, A. C.; NACKE,H.; GUERINI, V. L.; SCHWANTES, D. Disponibilidade dos metais traços tóxicos cádmio, chumbo e cromo no solo e tecido foliar da soja adubada com diferentes fontes de NPK+Zn. **Ciência e Agrotecnologia**, v.35, n.5, p.884-892, 2011.
- NAMMOURA NETO, G. M.; FIGUEIREDO, A. M. G.; RIBEIRO, A. P.; SILVA, N. C.; TICIANELLI, R. B.; CAMARGO, S. P. **Metais em solos urbanos: avaliação da concentração em solos adjacentes à marginal do Rio Pinheiros.** In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE. Rio de Janeiro. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN. 2009.
- NZIGUHEBA, G.; SMOLDE, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. **Science of the Total Environment**, v.390, p.53-57, 2008.
- NIEUWENHUIZE, J.; Poleyvos, C.H. VANDENAKKER, A.H; VANDELFT, W. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soils, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. **Analyst**, v.116, p.347-351, 1991.
- OLALDE, A. R.; QUAN, J.; SOUZA, V. S. R.; OLIVEIRA, A. S. de . Dinâmicas Rurais Territoriais no Vale de Jiquiriçá, Bahia, Brasil : Resultados da 1ª fase de pesquisa. Universidade Federal da Bahia/Projeto Geografar, 2009.
- OLIVEIRA, S. M. B. de; PESSENDA, L. C. R.; GOUVEIA, S. E. M.; FÁVARO, D. I. T. **Heavy metal concentrations in soils from a remote oceanic island, Fernando de Noronha, Brazil.** Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 83, n. 4, p.1-14, 2011.
- OLIVEIRA, S. M. B. de; PESSENDA, L. C. R.; BABINSKI, M.; GIOIA, S. M. C. L.; FÁVARO, D. I. T. **Solos desenvolvidos sobre diferentes rochas vulcânicas da Ilha de Fernando de Noronha: padrão de Elementos Terras Raras e composição isotópica do Chumbo.** Geologia USP, Série científica, São Paulo, v. 11, n. 3, p. 97-105, 2011.
- OLIVEIRA, S.A.; TAVARES, S.R.L.; MAHLER, C.F. Avaliação de diferentes métodos de extração de metais-traços em solos contaminados provenientes de atividades de galvanoplastia. In: FERTBIO, 2008. Londrina. **Resumos...** 1 CD-ROM.
- OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. da. Metais-traços em solos de uma topolitossequência do triângulo mineiro. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.28, p.785-796, 2004.
- OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; ARGÔLO, J. L. et al. Estudo mineralógico do Sedimento de Manguezal da Baía de Camamu - BA. REM - **Revista Escola de Minas**, v.55, n.2, p.147-151, 2002.

OLIVEIRA, I. P.; KLUTHCOUSKI, J.; SANTOS, R. S. M.; FANCELLI, A. L.; DOURADO NETO, D.; FARIA, C. D. Concentrações Residuais de Cobre, Ferro, Manganês e Zinco em Latossolo Roxo Eutrófico sob Diferentes Tipos de Manejo . **Pesquisa Agropecuária Tropical**, n. 31, p. 97 – 103, 2001.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M. e FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais-traço em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 31, p. 819-826, 2007.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.279-288, 2001.

PEREIRA, L. S. Melhoria e harmonização de técnicas de extrações total e pseudo- total através da determinação de metais-traços em amostras certificadas visando a produção e caracterização de solos e sedimentos de referência interna. **Monografia de Graduação**, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 85p. 2006.

PIRES, A. M. M, ANDRADE, C. Metais-traços em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPADOTTO, C., RIBEIRO, W. (Ed). **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006. p.205-232.

POZEBON, D.; LIMA, E. C.; MAIA, S. M ; FACHEL, J. M. G. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. **Fuel**. v.84: p 53-61, 2004.

QIANG, T.; XIAO-QUAN, S.; ZHE-MING, N. Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 151, p. 159-165, 1994.

QUEVAUVILLER, P., LACHICA, M., BARAHONA, E., RAURET, G., URE, A., GOMEZ, A., MUNTAU, H. Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. **Science of the Total Environment**, v.178, p.137-132, 1996.

RAO C. R. M.; SAHUQUILLO A.; SANCHEZ J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air Soil Pollut**, v. 189, p. 291–333, 2008.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 3, p.449- 455, 1998.

ROBINSON, G.D. Sequential chemical extractions and metal partitioning in hydrous Mn- Fe-oxide coatings: Reagent choice and substrate composition affect results. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 47, p. 97-112, 1984.

ROSS, S.M. **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley. 469 p, 1994.

SABIHA-JAVIED; MEHMOOD, T.; CHAUDHRY, M.M.; TUFAIL, M.; IRFAN, N. Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 94 - 99, 2009.

SAHUQUILLO, A.; RIGOL, A.; RAURET, G., Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trac Trends Journal of Analytical Chemistry*, v.22 n.3, p.152-159, 2003.

SALDANHA, M.F.C.; PÉREZ, D.V.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. **Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros.** Pesquisa em andamento EMBRAPA-CNPS, n.1, p.1-10, 1997.

SANTOS, G. C. G. & RODELLA, A. A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como a menizantes do efeito tóxico da B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de Brassica juncea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.793-801, 2007.

SANTOS, F. A. dos; MAFRA, N. M. C.; MADARI B. E. Identificação de mudanças nas características e propriedades de um solo sob cobertura vegetal distinta na microbacia da Estrangina, Petrópolis, RJ. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA FÍSICA APLICADA, 10. 2003; Rio de Janeiro; Brasil. **Anais...** 2003.

SASTRE, I. et al. Behavior of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. **Land degradation and development**, v.12, p.27-33, 2001.

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 59-72, 2002.

SAUVÉ S, HENDERSHOT W AND ALLEN HE. Solidsolution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Journal of Environmental Science and Technology**, v.34, p.1125–1131, 2000.

SILVA, G.J.; VALADÃO JUNIOR, D.D.; BIANCHINI, A.; AZEVEDO, E.C. & MAIA, J.C.S. Variação de atributos físico-hídricos em Latossolo Vermelho-Amarelo do Cerrado mato-grossense sob diferentes formas de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.2135-2143, 2008.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; GUILHERME, L.R.G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agricola**, v.60, p.793-806, 2003.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA – SINDAG. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>. Acesso em: 3 fevereiro 2013.

SUN, B.; ZHAO, F. J.; LOMBI, E.; McGRATH, S. P. Leaching of heavy metal from contaminated soils using EDTA. **Environmental Pollution**, v.113 p.111-120, 2001.

SUTHERLAND, R. A.; TACK, F. M. TOLOSA, C.A; VERLOO, M.G.; Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas. **Journal of Environmental Quality**, v. 29, p. 1431, 2000.

TAKAKI, G.M.C.; OKADA, K.; NASCIMENTO, A.E. **Contaminação do solo e decomposição de xenobióticos.** In: MICROOGANISMOS e agrobiodiversidade o novo desafio para a agricultura. Guaíba: Agrolivros, p. 441-506, 2008.

TEÓDULO, M.J.R LIMA, E.S.; NEUMANN, V.H.M.L.; LEITE, P.R.B.; SANTOS, M.L.F.S.; 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, n. 1, p.23- 34, 2003.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51 n. 7, p. 844-851, 1979.

TORRES, J.L.R.; PEREIRA, M.G.; FABIAN, A.J. Produção de fitomassa por plantas de cobertura e mineralização de seus resíduos em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, p.421-428, 2008.

TORRES, R.F.; LACERDA, L.D.; AGUIAR, J.E. Biodisponibilidade de Cu e Pb em sedimentos de um canal de maré afluente do estuário do Jaguaribe – CE: In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, 3; CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE OCEANOGRAFIA, 1, 2008, Fortaleza. **Resumos Expandidos...** Balneário Camboriú: Associação Brasileira de Oceanografia, 2008.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. EUR Report No. 14763. Brussels: CEC, 1992.

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

USEPA – United States Environmental Protection. Agency. SW-846 EPA: Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils. In: _____. **Test methods for evaluating solid wastes: Physical chemical methods**. Rev. 2. Washington, DC: USEPA, 1996.

WALNA, B.; SIEPAK, M. Heavy metals: their pathway from the ground, groundwater and springs to Lake Góreckie (Poland). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, p. 3315-3340, 2012.

WARMAN, P.R.; COOPER, J.M. Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizers: Effects on soil tissue Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn and Zn. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 80, p. 345-352, 2000.

YUSUF, K.A., Evaluation of the three-stage BCR (European Community Bureau of Reference) sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in roadside soils. **Pak. Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 49, p. 181-188, 2006.

ZHANG, M.; ZHANG, H. Co-transport of dissolved organic matter and heavy metals in soils induced by excessive phosphorus applications. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, n.4, p.598–606, 2010.

ZOFFOLI, H.J.O.; Amaral-Sobrinho, N.M.B. do ; Zonta, E. M.V. Luisi, G. Marcon, A. Tolón-Becerra Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's southern region **Environmental Monitoring and Assessment**, v.185, p. 2423–2437, 2013.

APÊNDICE 1

REVISÃO DE LITERATURA

1. METAIS-TRAÇO EM SOLO

Os solos são resultantes de processos intempéricos que atuam sobre uma fonte primária, isto é, as rochas. A composição química do material de origem reflete a concentração de metais-traço nos solos, que podem exibir teores diferentes de metais em função da atuação de processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento do solo (BIONDI et al., 2011; FADIGAS et al., 2002; OLIVEIRA; COSTA, 2004).

No entanto, a decorrência das crescentes atividades humanas que adicionam ao solo materiais que contém esses elementos, os metais-traço podem atingir concentrações suficientemente altas para comprometer a qualidade do ecossistema (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; LARCHER, 2004; NAMMOURA NETO et al., 2009, OLIVEIRA et al., 2011).

Os metais-traço podem expressar seu potencial poluente diretamente sobre os organismos dos solos, pela disponibilidade às plantas, pela contaminação de águas superficiais, via erosão do solo, e das águas subsuperficiais, por sua movimentação vertical e descendente no perfil do solo (OLIVEIRA et al., 2002). A toxicidade e a mobilidade dos metais-traço dependem fortemente da sua forma química e das ligações específicas (CHAVES, 2008; SUTHERLAND et al., 2000).

Os processos físicos e químicos fazem com que os metais estejam no solo das seguintes formas: solúvel, fixada pelos minerais do solo; precipitado com outros componentes, na biomassa e complexado com alguns componentes da matéria orgânica (WARMAN; COPPER 2000). Assim O valor de pH e o potencial redox interferem significativamente no comportamento e disponibilidade/mobilidade de metais-traços no solo. Outros atributos tais como teor de matéria orgânica, presença de óxidos de ferro, alumínio ou manganês e quantidade de argila também são fatores que controlam a disponibilidade dos metais-traços em solução do solo (PIERANGELI et al., 2001).

A adsorção de metais-traço no solo depende da natureza da fase sólida e da proporção dos seus constituintes e das propriedades e espécies metálicas presentes na fase líquida

(NAIDU et al., 1994). Propriedades como força iônica do meio e pH modificam a superfície de carga dos colóides, regulando a magnitude da adsorção nesses solos (FONTES et al., 2003; HECKMAN; RASMUSSEN, 2011; LIMA et al., 2006; OLIVEIRA, 2011)

Em função da complexidade das reações que ocorrem nos solos, entre seus constituintes e metais traço adicionados, diferentes métodos de extração de metais são apontados na literatura.

Estudos sobre a disponibilidade de metais traço em solo, devem considerar os cuidados envolvidos na determinação analítica em laboratório, que envolve métodos de extração, escolha da instrumentação adequada e a precisão e exatidão na dosagem dos metais nas amostras.

1.1 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS

Alguns autores consideram que determinar o teor total de metais em uma amostra é uma medida adequada para expressar a poluição do solo (LÓPES-MOSQUERA et al., 2000, YUSUF, 2006)

A detecção da quantidade de metais-traço presentes em solos, que se encontra na forma disponível, depende das características do solo, do metal avaliado e de outros elementos presentes, sendo extremamente difícil definir uma forma única de avaliação capaz de levar em conta todas essas variáveis (MATTIAZZO et al., 2001). Outra questão que dificulta a escolha de um método único para a determinação de metais presentes nos solos é sua concentração, geralmente baixa, o que exige o uso de instrumentos analíticos com maior precisão e menores limites de detecção (PIRES et al., 2006).

Vários métodos têm sido empregados em extrações de metais-traço nas frações do solo. No entanto, para Teódulo et al. (2003), a escolha do método mais eficiente passa primeiramente pela comparação dos teores de metais-traço obtidos por diferentes métodos de extração.

Segundo Fadigas (2006), existem diferentes metodologias para se estabelecer os valores de referência de qualidade para metais-traços em solos, entre eles o uso de valores considerados normais, citados em literatura, o estabelecimento de faixas de referência obtidas a partir de amostras controle, tomadas em áreas sem atividade antrópica e pela separação entre valores normais e anômalos, obtidos de uma coleção de dados que inclui solos contaminados e não contaminados.

Muitos estudos foram realizados sobre a eficiência dos extratores para avaliar a disponibilidade de metais-traços, porém ainda não foi estabelecido um método universal que estime eficientemente os teores fitodisponíveis em diferentes solos e para diferentes espécies de plantas (MILAGRES et al., 2007).

Conceitualmente, os metais-traço contidos em um material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada método apresenta um conjunto de reagentes que deve atacar especificamente a forma geoquímica para o qual foi escolhido (TESSIER et al., 1979).

As informações obtidas permitem avaliar a disponibilidade, mobilidade e as transformações dos metais-traço entre as diferentes formas químicas em solos contaminados ou agricultáveis (COSTA et al., 2005).

A seguir são apresentadas informações sobre diferentes métodos de extração de metais de amostras de solos ou sedimentos.

1.1.2 Digestão total

As soluções diluídas de ácidos fortes removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos (ABREU et al., 2002; CAIRES, 2009; CHEN; MA, 1998; SALDANHA et al., 1997)

As concentrações totais de metais não permitem realizar uma avaliação completa sobre o que eles representam ao meio ambiente (BIRD et al., 2003; MA, RAO, 1997).

A digestão total de solos pode ser realizada de várias maneiras, como é o caso do ataque triácido ($\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$), bem como de outros métodos. Contudo, a eficiência de cada método varia muito com o tipo de elemento que se pretende determinar e com a composição do solo (DIAZ-BARRIENTOS et al., 1991).

O uso do ácido clorídrico em combinação com os ácidos nítrico e fluorídrico é usado para dissolver espécies químicas em matrizes de solos, sendo que o efeito direto da reação do ácido fluorídrico com a sílica forma gases tetrafluoretos de sílica, e do ácido nítrico e clorídrico sobre os componentes orgânicos com ação oxidante (CHEN; MA, 2001; COSTA et al., 2008; KRAUSE et al, 1995).

No estudo realizado por Perreira (2006), com o objetivo de avaliar a distribuição dos metais-traços em solos e sedimentos no Rio de Janeiro, foi utilizada uma de mistura ácida

proposta por Pozebon (2004) que consiste em uma mistura de $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$, com temperatura elevada (150 °C) em bloco digestor.

Apesar das misturas ácidas que utilizam HF em sua composição serem bastante eficientes no processo de solubilização da matriz a ser avaliada, seu uso torna-se perigoso, pois, requer segurança no seu manuseio e prevenção do descarte deste ácido (COSTA et al., 2008; LENARDÃO et al., 2011; SASTRE et al., 2002).

As digestões totais possibilitam a extração de todos os metais presentes em uma amostra, inclusive aqueles que não estão disponíveis em condições ambientais naturais. Por esse motivo, para avaliar a disponibilidade ambiental de metais, devem ser usadas extrações parciais.

1.1.3 Extração EDTA

Agentes quelantes, que são fortes complexantes, como o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA), são usados com o objetivo de extrair a maior quantidade dos teores lábeis sem dissolver as formas não lábeis; o uso de quelantes extrai principalmente metais ligados mais fracamente (ABREU et al., 2002; BORGES; COUTINHO, 2004; MELO et al., 2006; PIERANGELI et al., 2007; WALNA; SIEPAK, 2012).

O uso desses extratores é baseado na formação de complexos solúveis entre o agente complexante com o íon metálico na solução do solo, reduzindo a sua atividade (ABREU et al., 2002). A quantidade de metais quelados acumulada na solução do solo durante a extração é função das atividades desses íons livres, da habilidade do solo em reabastecer a solução, estabilidade do quelato e da capacidade do quelante em competir com matéria orgânica pelo íon (ABREU et al., 2001).

Esse método apresenta boa correlação com os teores disponíveis em solo com alteração de pH (CAMARGO et al., 1982) e pode ser utilizado na identificação de solos contaminados (ABREU et al., 2005; CHEN; LIU; MA, 2010).

Alguns trabalhos com o objetivo de comparar soluções extratoras em solos que receberam resíduos, ou foram de alguma forma contaminados, mostram que, entre os extratores Mehlich 1, Mehlich 3, DTPA e EDTA, este último pode ser utilizado como método químico para indicar a fitodisponibilidade de metais-traços (ABREU et al., 1998; CUNHA et al., 2008; SANTOS et al., 2002).

O EDTA é um dos agentes de quelante mais utilizados porque devido à sua capacidade de extração (SAHUQUILLO et al., 2003). EDTA é assumido para extrair metais nas taxas de

sítios de ambos inorgânicos e complexos orgânicos. Além disso, pode dissolver materiais calcários através de complexação de cálcio e magnésio (GISMERA et al., 2004; SAHUQUILLO et al., 2003). A lixiviação de EDTA parece ser menos questionada que a lixiviação com HCl lixiviação, a maioria dos autores utilizando o mesmo valor da concentração de EDTA ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), mesmo quando $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de EDTA às vezes também é relatada (GISMERA et al., 2004).

O uso de agentes quelantes na remoção de metais-traços a partir de solos contaminados é uma alternativa mais atraente, do que métodos que utilizam ácidos (EPA, 1994). Uma vez que o EDTA forma complexos estáveis com a maioria dos metais, em especial com metais de transição através de uma ampla gama de pH, que provou ser o mais eficiente agente quelante (SAUVÉ et al., 2000; SUN et al., 2001).

1.1.4 Extração Água Régia

A solução ácida mais testadas para a extração de metais são a água régia (HNO_3/HCl concentrados - 3:1) (USEPA, 2007) e o ácido nítrico (HNO_3 50%) (ASTM, 1992), o que, segundo Torres et al. (2008), possibilita identificar os metais disponíveis.

Depois da Criação do ISO 11466 (1995), a extração com água régia passou a ser muito utilizada, usando microondas (BETTINELLI et al., 2000; FLORIAN et al., 1998).

A extração com água régia tem sido adotada como método oficial para substratos pelo Comitê Europeu de Normalização (CEN, 2003) para quantificar os elementos potencialmente tóxicos, ou seja, os metais-traço que possam estar presentes nos solos.

Estudos envolvem métodos de extrações de metais, mais agressivas, por meio de soluções ácidas mais concentradas (CAMPOS et al., 2005; MELO et al., 2006), como a água régia (HNO_3/HCl concentrados - 3:1) (NIEUWENHUIZE et al., 1991; USEPA, 2007). Essa extração visa determinar o potencial de disponibilidade e de mobilidade dos metais-traços nos solos (COSTA et al., 2008; RAURET, 1998).

OLIVEIRA et al. (2008) avaliaram a eficiência de três métodos de extração do teor total de metais (Água Régia, EPA – 3051 e 3052) e concluíram ser a água régia a mais apropriada. Apesar de a água-régia não extrair os teores totais de metais-traço, admite-se que ela forneça uma estimativa razoável do máximo que pode passar para a fase disponível para a planta (DIAZ-BARRIENTOS et al., 1991).

De acordo com Nieuwenhuize et al. (1991) os metais presentes em solos podem ser extraídos pelo simples aquecimento das amostras com água régia, sendo uma boa alternativa

para a extração de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, uma vez que a extração é rápida, com pouco risco de contaminação externa. Contudo, Sastre et al. (2002) obtiveram bons resultados em amostras de solo para os metais Cd, Cu e Pb, quando comparados com os obtidos através de mistura nítrica-fluorídrica.

Fadigas (2006), em estudos realizados em solos brasileiros, realizou análises dos teores totais de metais-traços (Cd, Co, Cr, Cu, Zn, Ni, Mn e Fe) utilizando o método da água régia, os resultados deram uma boa indicação para a avaliação do teor de metais em amostras de solo provenientes de áreas sujeitas a atividades antrópicas.

1.1.5 Extração Sequencial

A distribuição de metais nos diversos sítios de adsorção das partículas reativas do solo pode ser usada para estimar a sua disponibilidade ou prever contaminações do ambiente. Este tipo de estudo pode ser realizado com o uso da técnica do fracionamento químico (TESSIER et al., 1979)

Parte-se do princípio que a especificidade de muitos dos reagentes utilizados em extrações de elementos do solo pode ser melhorada através da combinação de uma série deles em uma extração sequencial em que o resíduo da primeira extração (fração) é utilizado como matéria-prima para a extração de uma segunda fração, e assim por diante, através de uma série de etapas. A fração do solo atacada por cada reagente é então restrita pela extração precedente na série, tornando-a mais específica (RAO et al., 2008).

Os métodos da extração sequencial apresentam grande interesse para o cientista ambiental, particularmente no que se refere a estudos sobre o destino de poluentes. Estes métodos são utilizados para elucidar a química do solo, acessar a composição dos seus componentes, compreender os processos que controlam a mobilização ou retenção de nutrientes ou elementos tóxicos nesses solos e para conhecer seus mecanismos de transporte. Assim, a extração sequencial de metais é útil não somente para a avaliação de sua mobilidade ou potencial móvel no ambiente, mas também para avaliar sua disponibilidade para serem absorvidos pela vegetação e avaliar o uso potencial dos solos (McGRATH, 1996; MOLISANI et al., 2005; RAO et al., 2008).

Diferentes métodos de extração sequencial são propostos na literatura. Eles variam no número de frações extraídas e na ordem e tipo de extratores utilizados. O processo de extração sequencial começa com o extrator mais fraco e termina com o mais forte, separando entre cinco a sete frações (KABALA; SINGH, 2001). Dentre eles destacam-se Tessier (TESSIER et

al., 1979) e BCR (*Community Bureau of Reference*, URE et al., 1992; INRA, 2011; QUEVAUVILLER et al., 1996). Os procedimentos apresentam semelhanças, embora haja peculiaridades, o que não implica, necessariamente, em grandes diferenças nos resultados obtidos (LIMA et al., 2001).

Dentre os métodos utilizados, aquele proposto pioneiramente por Tessier et al. (1979) é um dos mais citados e utilizados na literatura entre todos os métodos de extração sequencial. Originado para a determinação de metais-traços em sedimentos, seu sucesso o levou a ter o uso estendido para solos contaminados (KENNEDY et al., 1997; ROSS, 1994).

Em ampla revisão sobre o assunto, Rao et al. (2008) evidencia o destaque do método Tessier, com aplicação em materiais e ambientes diversos, como diversas classes de solos não contaminados, solos com contaminação por rejeitos industriais, por agricultura, por mineração, por chorume ou por aplicação de dejetos animais ou contaminados pelo tráfego de automóveis (laterais de estradas); sedimentos de rios, lagos e estuários. Inúmeros trabalhos são citados utilizando o método Tessier, largamente utilizado no fracionamento de metais e validado por outros autores (FRENTIU et al., 2008).

O método de Tessier et al. (1979), aplicado inicialmente em amostras de sedimentos de fundo de rio para extrair metais (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn), divide os metais nas seguintes frações: trocável; ligados aos carbonatos; ligados aos óxidos de Fe e de Mn; ligados à matéria orgânica e, por fim, inclusos na fração residual. As quatro primeiras correspondem às frações potencialmente lábeis e a última à fração associada à estrutura cristalina dos minerais (FISZMAN et al., 1984; SASTRE et al., 2001). Portanto, o método Tessier são extraídas as seguintes frações: (1) trocável – levemente ligada ao substrato e, portanto, considerada prontamente disponível no ambiente; (2) carbonática – associada a carbonatos, biodisponibilizada em caso de redução do pH do meio; (3) redutível – ligada a óxidos e hidróxidos de Fe e de Mn, disponibilizada em meio redutor; (4) orgânica – compreende a fração fortemente ligada à matéria orgânica, não trocável, ou associada a sulfetos, e que pode ser disponibilizada em caso de oxidação do material orgânico; (5) residual – é considerada indisponível para reações de oxirredução e solubilização, encontrando-se os metais na estrutura de minerais primários ou secundários, disponibilizados somente a longo prazo, a partir das transformações dos minerais silicatados (RAO et al., 2008; TESSIER et al., 1979).

Os reagentes utilizados no método, com propriedades químicas diferentes são aplicados, de modo que os elementos possam ser lixiviados por variados mecanismos, por exemplo, de acidificação ou de complexação (ABOLLINO, et al., 2011; RAO; SAHUQUILLO; LOPEZ SANCHEZ, 2008).

O método de Tessier et al. (1979) consiste em pesar 1,0 g de da amostra seca, em tubos de centrífuga (polipropileno, 50 mL) para minimizar as perdas de material sólido. Em continuidade: (1) fração trocável – são adicionados 8 mL de cloreto de magnésio (MgCl 1 mol L^{-1} , pH 7,0), em agitação contínua por 1 h; (2) fração carbonática - o resíduo de (1) reage com 8 mL de NaOAc 1 mol L^{-1} ajustado para pH 5,0 com ácido acético (HOAc), com agitação contínua por 5hs; (3) fração óxidos Fe-Mn - o resíduo de (3) é extraído com 20 mL de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,04 mol L^{-1} , com agitação ocasional; (4) fração matéria orgânica - ao resíduo (4) são adicionados 3 mL de 0,02 mol L^{-1} de HNO_3 e 5 mL de H_2O_2 a 30% ajustado para pH 2, sendo aquecido durante 2 hs com agitação ocasional; em seguida adicionam-se 3 mL de H_2O_2 (pH 2 com HSO_4) e a amostra é novamente aquecida durante 3 h com agitação intermitente. Após arrefecimento, são adicionados 5 mL de NH_4OAc 3,2 M (v/v)/ HNO_3 e a amostra é diluída para 20 mL; agita-se continuamente durante 30 min; (5) fração residual - a partir do resíduo de (4) é feita a digestão com HF-HClO_4 5:1 (v/v), com combustão total da amostra em forno, em cadinho de platina, e extração dos metais das cinzas com HCl 12 N e amostra diluída para 25 mL. Para cada etapa, o sobrenadante é removido com uma pipeta e analisado para metais vestigiais e em seguida são adicionados 8 mL de água ultrapura aos resíduos e, após centrifugação a 10.000 rpm durante 30 min, o segundo sobrenadante é descartado.

São vários os fatores que interferem na disponibilidade dos minerais: a especiação, a ligação molecular, a matriz alimentar ou até mesmo atenuadores de absorção e bioconversão. A mobilidade e disponibilidade dos metais dependem da reatividade e do comportamento das ligações dos elementos químicos com os componentes da matriz (BACON; DAVIDSON, 2008; KHOUZAM et al., 2012; RAO; SAHUQUILLO; LOPEZ SANCHEZ, 2008).

Uma deficiência, da extração sequencial, apontada por Baffi et al. (1998), é a influência da composição mineralógica da amostra na eficiência das extrações. Isto implicaria em validar cada esquema de extração sequencial em matriz semelhante à que se pretende estudar. A incompleta dissolução da fração de interesse também foi amplamente apontada (BECKETT, 1989; LÃ et al., 2003; NACHTEGAAL et al., 2005; ROSS, 1994).

APÊNDICE 1

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA - INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA

Orientadora: Profª Drª Gisele Mara Hadlich

Mestranda: Núria Mariana Campos

Projeto: JAGUAQUARA

QUESTIONÁRIO N. _____ 29/08/2012

1. Propriedade:	X: Y:
2. Nome do proprietário e entrevistado:	
3. Tempo de agricultura intensiva: () < 10 anos () 10 a 20 () 20 a 30 () 30 a 40 () > 40 anos	
4. Culturas plantadas nos últimos anos	
5. Cultura(s) atual(is)	
6. Já fez análise de solo? () Nunca () Há muito tempo () Recentemente Quando?	
6.1 Com que frequência é realizada análise de solo? () Todo ano () A cada anos	
7. Usa fertilizantes ou corretivos de acidez? () Não () Sim - listar	
7.1 Quando usou pela última vez?	
7.2 Aplica com que frequência? () vez por ano () A cada anos	
7. Quais defensivos usa nas lavouras? Listar - Herbicidas: - Fungicidas: - Inseticidas: - Nematicidas:	
8. De quanto em quanto tempo aplica algum defensivo? () A cada dias () Toda semana () vezes por mês () Quando precisa - como identifica quando precisa?	
9. A propriedade possui auxílio técnico? () Não () Sim - de quem?	
AMOSTRAS COLETADAS Nº:	