

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ADSORÇÃO DE CÁDMIO E DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO E
BÁRIO EM LATOSSOLOS SOB MATA NATIVA E
CULTIVADOS**

Iolanda Maria Soares Reis
Engenheira Agrônoma

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL
Fevereiro de 2012

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ADSORÇÃO DE CÁDMIO E DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO E
BÁRIO EM LATOSSOLOS SOB MATA NATIVA E
CULTIVADOS**

Iolanda Maria Soares Reis

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

Co-orientador: Prof. Dr. José Marques Júnior

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Agronomia (Ciências do Solo).

**JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL
Fevereiro – 2012**

Reis, Iolanda Maria Soares
R375a Adsorção de cádmio e disponibilidade de cádmio e bário em
Latossolos sob mata nativa e cultivados/ Iolanda Maria Soares Reis. –
– Jaboticabal, 2012
iv, 75 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2012
Orientadora: Wanderley José de Melo,
Banca examinadora: Antônio Sergio Ferraudo, Cássio Hamilton
Abreu Junior
Bibliografia

1. Análise multivariada. 2. Freundlich. 3. Isotermas. 4. Langmuir. 5.
Poluição. I. Título. II. Jaboticabal- Faculdade de Ciências Agrárias e
Veterinárias.

CDU 631.453

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
– Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.
e-mail: iolanda1551@hotmail.com

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

IOLANDA MARIA SOARES REIS – nascida em 11 de setembro de 1980 em Santarém - PA, graduada em Engenharia Agrônoma pela Universidade Federal Rural da Amazônia, no período de março de 2005 a setembro de 2009. Trabalhou dando apoio técnico em projetos de cunho social e ambiental na Prefeitura Municipal de Belém, no período de fevereiro de 2003 a fevereiro de 2010, realizou estágio acadêmico no Laboratório de Ecologia Química e Substâncias Húmicas, da Universidade Federal Rural da Amazônia, no período de março de 2008 a março de 2009. Atualmente é aluna de Mestrado do curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Ciência do Solo pela FCAV/UNESP Jaboticabal (Bolsista CAPES).

**“A mente que se abre a uma nova
idéia jamais voltará a seu tamanho original ”**

(Albert Einstein)

DEDI CO

**À minha família, em especial aos meus
irmãos (Jânio, Solange, Antônio, Aribatan e Noel),
aos cunhados (Rubens, Zene e Onilda), e a família Santos Silva, em especial ao Sr.
Durvalino e sua esposa Sra. Maria (in memorian),
os quais sempre me apoiaram em todas as fases de minha vida.**

OFEREÇO

Aos meus pais: Luiz Gonzaga Reis (*in memorian*), pela educação, encorajamento e amor. Que ficaria muito feliz por mais esta conquista;

E a minha amada mãe, Maria Sônia Soares Reis, que mesmo a distância me apoiou em todas as minhas decisões e sempre me acolheu com seu amor, carinho, paciência, compreensão e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela dádiva da vida, saúde e fortaleza.

Ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo, pela orientação, ensinamentos, paciência, confiança e compreensão.

Ao Prof. Dr. José Marques Júnior, pela co-orientação neste trabalho.

À FCAV/UNESP, por meio do programa de Pós-Graduação Agronomia (Ciências do Solo), pela oportunidade concedida para realização do curso de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo que permitiu a conclusão deste curso de mestrado.

Aos professores Dr. José Frederico Centurion, Dra. Mara Cristina da Cruz, Dr. Antonio Sérgio Ferraud e Dr. Cássio Hamilton Abreu Junior pela preciosa contribuição como banca examinadora de qualificação e defesa de mestrado.

Aos técnicos do Laboratório de Biogeoquímica Suely, Roberto, Alex e Rodrigo, pela fundamental ajuda, amizade e momentos de distração.

Aos técnicos do Laboratório de Solos e Adubos, Cristiano, Gomes e a Pós - Graduanda Lívia, pela ajuda em análises.

Aos amigos de Laboratório de Biogeoquímica Maurício, André, Fabiana, Luciana, Ana Lúcia, Marcela, Ana Carolina e Amanda, pela ajuda e amizade.

Aos amigos de Pós-Graduação Sísara, João Fernandes, Mariana, Saulo, Paula Regina, Ronny, Thiago, Meiry, Ludmila e Flávia, pelos momentos alegres compartilhados.

Às amigas de república Aline, Greicy, Rosângela, Viviane, Liliane, Elzane e Cristinne, pela convivência maravilhosa, amizade, companheirismo, conversas e momentos inesquecíveis que passamos juntas.

As amigas distantes Marcia Lenize, Elvira, Socorro e Souzaana que mesmo a distância nunca deixaram de me apoiar com carinho e amizade.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO DE LITERATURA	3
1. Latossolos	3
2. Metais pesados	4
3. Complexo coloidal do solo.....	9
4. Adsorção	11
5. Disponibilidade de metais pesados em solos.....	14
6. Análise estatística multivariada.....	16
III. MATERIAL E MÉTODOS	19
1. Amostragem de solo.....	19
2. Análise química para fins de fertilidade.....	21
3. Teores pseudo totais de Ba e Cd.....	21
4. Análise granulométrica (textura).....	22
5. Análise de óxidos de ferro	22
6. Mineralogia da fração argila	24
7. Estudo de adsorção.....	25
8. Potencial de disponibilidade de Ba e Cd.....	26
9. Tratamentos estatísticos.....	27
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
V. CONCLUSÕES.....	61
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

ADSORÇÃO DE CÁDMIO E DISPONIBILIDADE DE CÁDMIO E BÁRIO EM LATOSSOLOS SOB MATA NATIVA E CULTIVADOS

RESUMO - Os metais pesados podem ser encontrados naturalmente em solos, em baixas concentrações, podendo ter seus teores intensificados através de ações antrópicas, tornando-se um dos entraves no manejo de solos tropicais. Estes elementos químicos podem ser encontrados na constituição de adubos orgânicos e inorgânicos, inseticidas, fungicidas, rejeito de mineração e lixo urbano, podendo causar sérios danos ao ambiente e a saúde humana. Conhecer o comportamento dos metais pesados no solo é de suma importância. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência dos atributos químicos, granulométricos e mineralógicos sobre adsorção do cádmio, avaliado pelo modelo de Langmuir e Freundlich, e sobre o potencial de disponibilidade de bário e cádmio, avaliado pela eficiência de extratores químicos, em Latossolos que sofreram ou não ação antrópica. As amostras de solo foram coletadas na camada superficial, 0-0,20 m, secas ao ar, peneiradas a malha de 2 milímetros e para caracterização foram realizadas análises químicas, granulométricas e mineralógicas. No estudo de adsorção, foram usadas as concentrações 0, 5, 25, 50, 100, 200, 300 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, na forma de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Para a construção das isotermas de adsorção, utilizaram-se os modelos de Langmuir e Freundlich. Para estimar o potencial de disponibilidade nos solos, foram utilizados os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA. Os dados foram analisados por meio das técnicas estatísticas multivariadas, Análises de Agrupamento e Análise de Componentes Principais. Os dados obtidos no experimento de adsorção ajustaram-se perfeitamente aos modelos de Langmuir e Freundlich. O extrator Mehlich-3 se destacou entre os demais extratores testados por extrair maiores teores de bário e cádmio. Os atributos do solo influenciaram determinantemente no processo de adsorção cádmio e no potencial de disponibilidade de bário e cádmio. As Análises de Agrupamento e Componentes Principais processadas com os atributos dos solos, com potencial de disponibilidade e com os parâmetros das isotermas de adsorção, mostrou

a existência de grupos bem distintos entre si, permitindo uma melhor compreensão dos dados analisados neste estudo.

Palavra-chave: Análise multivariada, Freundlich, isothermas, Langmuir, poluição

ADSORPTION OF CADMIUM AND AVAILABILITY OF CADMIUM AND BARIUM IN OXISOLS UNDER NATIVE AND CULTIVATED FOREST

SUMMARY - Heavy metals can be found naturally in soils at low concentrations, can have their contents enhanced by human activities, becoming a major problem in the management of tropical soils. These chemicals can be found in the constitution of organic and inorganic fertilizers, insecticides, fungicides, mining tailings and urban waste, may cause serious damage to the environment and human health. Knowing the behavior of heavy metals in soil is of paramount importance. The objective of this study was to evaluate the influence of the chemical, mineralogical and granulometric on adsorption of cadmium, measured by Langmuir and Freundlich model, and the potential availability of barium and cadmium, evaluated the efficiency of chemical extractors, who have Oxisols or not human activity. Soil samples were collected on the surface of 0-0.20 m, air dried, sieved to 2 mm mesh and analyzes were performed to characterize chemical, textural and mineralogical properties. In the study of adsorption, the concentrations used were 0, 5, 25, 50, 100, 200, 300 and 400 mg L⁻¹ Cd, as Cd (NO₃)₂. For the construction of adsorption isotherms, we used the Langmuir and Freundlich models. To estimate the potential availability in the soil were used Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA. Data were analyzed by means of multivariate statistical techniques, cluster analyzes and principal component analysis. The data obtained in the experiment of adsorption fit perfectly to the Langmuir and Freundlich models. The Mehlich-3 stood out among the other extractants tested by extracting higher levels of barium and cadmium. Soil attributes decisively influenced the adsorption process of cadmium and the potential availability of barium and cadmium. The cluster analyzes and principal components processed with the attributes of soil, availability and potential with the parameters of the adsorption isotherms showed the existence of distinct groups among themselves, allowing a better understanding of the data analyzed in this study.

Keyword: Multivariate analysis, Freundlich, isotherms, Langmuir, pollution

I. INTRODUÇÃO

A intensificação dos processos agrícolas para suprir a demanda por alimentos ocasionada pelo crescimento demográfico mundial acarreta sérios problemas ao ambiente, desde que seus recursos não sejam manejados de maneira adequada. Entre os recursos naturais explorados, destaca-se o solo.

O Brasil é um país de clima tropical, predominantemente constituído por solos bem intemperizados, como os da ordem dos Latossolos e Argissolos. Estes são solos profundos e por serem antigos sofreram perdas naturais de nutrientes e minerais, pelo processo de lixiviação e deposição, assim como, perdas induzidas por ação antrópica, principalmente por atividades agrícolas e pecuárias.

Práticas inadequadas como desmatamento, queimada e uso indiscriminado de pesticidas, herbicidas e fertilizantes, podem ocasionar sérios danos aos atributos do solo e aumento nos teores naturais de metais pesados, que em concentrações elevadas são potencialmente tóxicos ao ambiente.

Alguns metais pesados são essenciais para a nutrição de plantas, como é o caso do zinco, cobre, molibidênio, enxofre e manganês, outros não possuem função benéfica conhecida, como é o caso do bário e cádmio, no entanto, em concentrações elevadas qualquer um destes elementos pode causar sérios riscos toxicológicos não somente as plantas, mas ao solo e seres humanos.

Neste sentido, órgãos de fiscalização ambiental estabeleceram valores orientadores para manutenção da qualidade do solo e água, tendo como base o teor total de metais para determinar a quantidade máxima tolerada desses elementos.

Pode-se argumentar que o teor total de metais pesados não é o melhor índice para se estimar o comportamento e impactos destes elementos no ambiente, pois somente uma fração do elemento químico permanece disponível no solo, podendo ainda ser adsorvidos por componentes orgânicos e inorgânicos do solo, que alteram sua disponibilidade para as plantas. A disponibilidade de elementos químicos para as plantas depende dos atributos do solo, haja vista que os metais podem ser precipitados, complexados, quelados ou ainda lixiviar no perfil do solo.

A adsorção é reconhecida como um dos melhores indicadores para estudo da disponibilidade e a formação de espécie química de metais pesados presentes no solo. A influência direta dos atributos biológicos, físicos, químicos e mineralógicos do solo, pode afetar na adsorção destes elementos químicos.

O comportamento dos metais pesados pode ser importante para avaliação de áreas contaminadas, podendo ser utilizado como importante indicador ambiental, pois estes elementos ao lixiviar no perfil do solo podem contaminar águas subterrâneas, representando também um problema ambiental. A movimentação dos metais pesados ocorre tanto no sentido horizontal como no vertical, que pode levar a contaminação em diferentes compartimentos do solo, dependendo das características ambientais e biogeoquímicas do contaminante.

O conhecimento dos atributos do solo é de suma importância para estudos de metais pesados no solo, tendo em vista que estes atributos podem interferir na adsorção e disponibilidade dos metais pesados.

O presente estudo teve como objetivo avaliar a influência dos atributos químicos, granulométricos e mineralógicos sobre a adsorção do cádmio, avaliados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, e sobre o potencial de disponibilidade de bário e cádmio, avaliada pela eficiência dos extratores químicos, em Latossolos que sofreram ou não ação antrópica.

II. REVISÃO DE LITERATURA

1. Latossolos

Os Latossolos são solos bem desenvolvidos característicos de regiões de climas tropicais úmidos que apresentam altas temperaturas e abundantes chuvas, isto promove intensa intemperização nos mais variados tipos de rochas, o relevo dos Latossolos é de superfície relativamente estável, cuja posição dificulta a erosão favorecendo a ação do clima. Estes solos são constituídos por material mineral, apresentando horizonte B latossólico imediatamente abaixo do horizonte A (EMBRAPA, 2006). Estes solos são tipicamente profundos, altamente dominados por atividade de argilominerais do tipo 1:1, com predominância da caulinita e também por oxihidróxidos de Fe e Al, com diferentes proporções destes minerais, dependendo do material de origem e intensidade de intemperismo (SCHAEFER et al., 2008; TECNIFICANDO O CAMPO, 2011).

Os Latossolos representam um terço dos solos do território brasileiro, apresentando-se em diferentes regiões influenciados pelo clima, relevo e vegetação. A ordem dos Latossolos, como utilizado no Brasil, guarda certa correspondência com os Oxisols, Sols Ferralíticos e Ferralsols dos sistemas americano, francês e FAO, respectivamente (KER, 1997). Estes solos são muito intemperizados, com pequena reserva de nutrientes para as plantas, representados normalmente por sua baixa a média capacidade de troca de cátions. Mais de 95% dos Latossolos são distróficos e ácidos, com valores de pH entre 4,0 e 5,5 e teores de fósforo disponível extremamente baixos, quase sempre inferiores a 1 mg dm^{-3} .

Nos Latossolos ocorre predominância oxidica e baixa ou inexistência presença de filossilicatos, atribuindo a esta ordem de solo estrutura granular fortemente desenvolvida, baixa capacidade de troca de cátion e permeabilidade alta, e no horizonte B ou subsuperficial pH em H_2O menor que pH KCl, que sugere solos eletropositivos de maior afinidade aniônica (KER, 1997).

O sistema brasileiro de classificação de solos divide os Latossolos em 4 diferentes classes com base no teor de Fe_2O_3 , cor e relação Ki ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). São Latossolos Brunos, Latossolos Amarelos, Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-Amarelos (EMBRAPA, 2006).

- Latossolos Brunos: apresentam matizes 4YR ou mais amarelos nos horizontes BA ou em todo o horizonte B, estes Latossolos apresentam horizonte A húmico, ou seja, porcentagem de carbono orgânico maior a 1% até 70 cm ou mais de profundidade, apresenta retração com perda de umidade, demonstrado por fendilhamento acentuado em cortes de barrancos expostos ao sol.
- Latossolos Amarelos: com matiz 7,5 YR ou mais amarelos nos primeiros 100 cm do horizonte B(inclusive BA).
- Latossolos Vermelhos: com matiz 2,5 YR ou mais vermelho na parte dos primeiros 100 cm do horizonte B (inclusive BA).
- Latossolos Vermelho-Amarelos: são solos de cores vermelhos amarelado ou amarelo avermelhado, estes não se enquadram na classificação anterior.

2. Metais pesados

Os metais pesados são poluentes inorgânicos mais tóxicos que ocorrem em solos, são elementos com densidade maior que 5 g.cm^{-3} ou possuem número atômico maior que 20 (MARQUES et al., 2002 apud SOARES, 2004), esta expressão caracteriza um conjunto heterogêneo de elementos composto por metais, semi-metais e não metais (PUNZ & SIEGHARDT, 1993 apud SOARES, 2004). Estes elementos podem causar sérios danos ao ambiente e a seres humanos MEURER (2007).

Alguns metais pesados atendem aos critérios de essencialidade às plantas, aos animais e aos homens e são denominados de nutrientes, pois ajudam no funcionamento normal das rotas metabólicas (AGUIAR & NOVAES, 2002).

Os metais pesados possuem um ciclo biogeoquímico ativo, são encontrados naturalmente na constituição do solo, graças a sua presença na composição das rochas

que são constituintes deste solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; SOARES, 2004), apesar de se apresentarem em concentrações baixas, podem oferecer sérios problemas se seus teores forem aumentados. Pesquisas demonstram que boa parte da contaminação na água, ar e solo, dá-se pelas atividades humanas (NRIAGU & PACYNA, 1988).

A presença de metais pesados em solos agrícolas pode desordenar seu funcionamento, interferir no desenvolvimento de culturas, e até mesmo prejudicar a saúde humana através de contaminação da cadeia trófica (LEE et al., 2006).

As interações metal-solo são bastante complexas, envolvendo reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexação e oxi-redução, nas fases orgânicas e inorgânicas dos solos (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1984). Essas reações são influenciadas pelos atributos dos solos, como o a reação do solo, potencial redox, textura, composição mineral, capacidade de troca de cátions (CTC), competição por sítios de adsorção, quelação, teor e qualidade dos compostos orgânicos na fase sólida e na solução do solo, além das propriedades específicas de cada metal (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984).

Além da concentração do metal pesado no solo é muito importante o conhecimento de seu comportamento naquele ambiente, do que resultará a fitodisponibilidade e a possibilidade de sua percolação no perfil do solo, atingindo o lençol freático. Este comportamento depende do metal em questão e de um conjunto de propriedades do solo como do conteúdo em matéria orgânica, do teor dos óxidos de ferro, alumínio e manganês, dos tipos e concentração dos minerais de argila, da CTC, da relação macro/microporos e do teor de umidade (definindo o potencial eletronegativo) COSTA et al. (2004).

Uma vez presente no solo, no ar ou na água, seja por ocorrência natural ou por ação antrópica, o metal pesado pode adentrar a cadeia alimentar e, ao atingir concentrações elevadas nas plantas, animais e homens, pode causar problemas de toxidez, diminuindo a produtividade no caso de plantas e animais e vindo a causar doenças nos humanos, que podem culminar com a morte. Alguns países têm se preocupado em definir as concentrações de metais pesados que possa ocorrer em

solos, água e alimentos diversos, diminuindo assim o risco de intoxicações por ingestão dos mesmos (MELO et al., 2011). Nos últimos anos órgãos ambientais governamentais vêm estabelecendo normas para o uso de resíduos que visam evitar a contaminação do meio ambiente.

Entre os metais pesados os quais podem oferecer riscos ao meio ambiente e aos seres humanos a legislação brasileira apresenta valores de alerta para os seguintes elementos: Pb, Cd, Ni, Zn, Cr, Cu, Ba, Se, As, Mn e Hg. Neste trabalho abordaremos os elementos bário (Ba) e cádmio (Cd).

2.1 Bário (Ba)

O Ba é um metal alcalino-terroso, sua geoquímica é parecida ao do cálcio (Ca) (COSCIONE & BERTON, 2009), pertencente ao Grupo II da tabela periódica, de número atômico 56 e massa atômica $137,33 \text{ g mol}^{-1}$. Utilizado em vários compostos como artigos de pirotecnia, cerâmica, tintas, esmaltes, vidros ópticos, como absorvente para remoção de vestígios de gás a partir de tubos de vácuo e de televisão. Esses compostos podem resultar na liberação do Ba para o ambiente.

O Ba é emitido para a atmosfera principalmente pelos processos industriais envolvidos na mineração, refino e produção de bário e de produtos químicos à base de Ba e, como resultado da combustão do carvão e do petróleo (LENNTECH, 2011). Na natureza normalmente ocorre associado a outros elementos e as principais formas existentes são o sulfato e o carbonato de bário (BaSO_4 e BaCO_3) e em minerais silicatados. Sua ocorrência em minerais pode ser como substituição isomórfica de Ca e K (VÁZQUEZ & ANTA, 2009 apud BIONDI, 2011), podendo está presente, em pequenas quantidades, em rochas ígneas semelhantes a feldspatos e micas.

O Ba é pouco móvel no solo, sendo que em solos arenosos sua solubilidade é maior, influenciado pelo pH, qualidade e quantidade da matéria orgânica. O lodo de esgoto pode interferir na mobilidade de Ba, devido a combinação com compostos orgânicos e alta força iônica na solução do solo USEPA (2012), o Ba reage com outros metais pesados, óxidos, limitando assim sua mobilidade e aumentando sua adsorção.

Na forma solúvel pode reagir com os sulfatos e carbonatos da água formando sais insolúveis (sulfatos e carbonatos de Ba) (USEPA, 2005 apud MERLINO, 2010).

O Ba pode ser considerado um elemento potencialmente tóxico, pois pode entrar na cadeia alimentar através das plantas, que podem acumulá-lo nos seus órgãos. Essas plantas quando consumidas passam este elemento para os animais e para os humanos. Nos seres humanos, pode causar derrames e acidentes vasculares quando em excesso no organismo (TEIXEIRA, 2003). Nas plantas o Ba também pode ser prejudicial, causando perda da produtividade (LIMA, 2009; USEPA, 2012). Compostos de Ba, como o cloreto de bário, nitrato de bário, ou hidróxido de bário, que se dissolvem facilmente em água geralmente não duram nessas formas por um longo tempo no ambiente. O bário nos compostos quando dissolvido em água rapidamente combina com sulfato ou carbonato que são naturalmente encontrados na água e tornam-se formas mais duradouro (sulfato de bário e carbonato de bário). Peixes e organismos aquáticos podem acumular resíduos de bário (ATSDR, 2007). A ingestão de Ba em forma solúvel tem efeito altamente toxicológico (COSCIONE & BERTON, 2009).

Igualmente a outros metais pesados quando em excesso em solos o Ba pode inibir o crescimento das plantas e causar alterações nas comunidades vegetais, como também exercer efeitos adversos sobre os microrganismos do solo, interferindo nas funções do ecossistema, com conseqüências ao meio ambiente e à saúde pública (LIMA, 2009).

Devido à toxidez do Ba a USEPA (United States Environmental Protection Agency) o incluiu na lista dos elemento potencialmente poluente (USEPA, 2005). No Brasil, este elemento encontra-se entre os elementos químicos monitorados pelos órgãos de proteção ambiental, através da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) no Estado de São Paulo (CETESB, 2005) e do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) para todo o Brasil (CONAMA, 2006; CONAMA, 2009). Neste sentido, algumas pesquisas como as desenvolvidas por COSCIONE & BERTON, 2009; MERLINO et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010; BIONDI et al., 2011, estão voltadas a estabelecer informações pertinentes a respeito deste elemento.

2.1 Cádmio (Cd)

O Cd é um elemento relativamente raro e não ocorre na natureza na forma pura, estando associado a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu. Sua concentração na crosta terrestre da ordem de $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$. O sulfeto de cádmio é utilizado como estabilizador na indústria de plásticos polivinílicos (16%) e como pigmento amarelo na indústria de tintas e vidros. Compostos de Cd são utilizados como componentes fluorescentes em televisores e como amálgama em odontologia (25% de Cd e 75% de Hg). Na indústria de medicamentos e agroquímicos, o óxido e antranilato de Cd são utilizados como anti-helmínticos em suinocultura e avicultura ($0,03$ a 1 mg kg^{-1}) e o CdCl_2 é usado como fungicida (MELO et al., 2011). Pelo seu uso industrial e como medicamento, há grande possibilidade do Cd aparecer nos esgotos domésticos.

O principal fator determinante da concentração de Cd em solo não submetido à ação antropogênica é a composição química da rocha de origem (rochas ígneas = $0,1$ - $0,3$, rochas metamórficas = $0,1$ - $1,0$ e rochas sedimentares = até 10 mg kg^{-1} de Cd), ficando normalmente abaixo de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e, de modo geral, mas variando de $0,06$ – $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Em Latossolos brasileiros têm sido encontrados valores entre $0,66$ a $10,00 \text{ mg kg}^{-1}$ (KER, 1995; CAMPOS et al., 2003).

O Cd é considerado um dos mais móveis metais pesados, mas os resultados de pesquisa para avaliar sua mobilidade no perfil do solo tem sido contraditórios, deixando claro que o comportamento depende das condições intrínsecas. No solo, o Cd pode ser biodisponibilizado, acumulando-se nas plantas, ou lixiviado, poluindo as águas subterrâneas, comprometendo, assim, os suprimentos de água potável (PIERANGELI et al., 2005). Em solos de regiões onde o índice pluviométrico é elevado, a probabilidade de ocorrer à movimentação vertical do Cd no perfil do solo é maior do que o acúmulo do metal nas camadas superficiais (MELO et al., 2011). Portanto, o Cd é facilmente absorvido e translocado pelas plantas em virtude de sua grande capacidade de movimentação (RAIJ, 1991).

No solo, o Cd está intimamente ligado a matéria orgânica e sua retenção correlaciona-se com o pH, CTC, superfície específica e força iônica (BORGES, 2002).

Neste sentido, várias técnicas de manejo de solos agrícolas com elevados teores de Cd vem sendo desenvolvidas no sentido de diminuir sua disponibilidade para as plantas e o risco de poluição das águas subterrâneas, estas técnicas são baseadas no aumento do pH e da CTC do solo. Embora se espere que a calagem resulte na diminuição da absorção de Cd devido ao aumento do pH do solo, essa prática não é efetiva para todos os solos e espécies de plantas, mas alguns solos já estudados relacionam a disponibilidade de Cd com o pH do solo, DIAS et al. (2001) em estudo de adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e Nitossolos, verificaram que a elevação do pH aumentou a adsorção do elemento nas camadas superficiais e subsuperficiais de todos os solos.

3. Complexo coloidal do solo

Os colóides do solo são partículas minerais e orgânicas de tamanhos minúsculas formadas a partir do processo químico e intemperismo dos solos, estas partículas são as principais responsáveis pelas atividades químicas que ocorrem no solo (LOPES & GUILHERME, 2006). Em geral as partículas coloidais apresentam cargas elétricas, que podem ser negativas ou positivas, na maioria dos casos o balanço das cargas é negativo, devido ao processo de formação do solo. No entanto, estudar a distribuição de cargas no solo é fundamental para viabilizar informações referentes aos fenômenos físico-químicos do solo (FONTES et al., 2001; ALLEONI et al., 2009).

As cargas negativas presentes no solo podem ser permanentes ou dependentes do pH. As cargas negativas permanentes são originadas por meio de substituição isomórfica no interior dos colóides durante seu processo de formação, não sendo dependente do pH do solo, são inerentes ao mineral e recebem também a denominação de carga estrutural (FONTES et al., 2001; ALLEONI et al., 2009). Como exemplos destacam-se os argilominerais do tipo 2:1 (montmorilonita, illita e vermiculita) e 2:2 (clorita), resultado da substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraedrais de sílica, ou da substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} nas camadas octaedrais de alumina (CAMARGO & ALLEONI, 1996). Apesar da maioria das cargas permanentes

serem negativas, pode-se também, ocorrer a formação de cargas permanentes positivas (ALLEONI et al., 2009).

As cargas variáveis ou dependente do pH são mais comuns de regiões de solos tropicais, intemperizados e ricos em óxidos de Fe e Al (FONTES et al., 2001). WEBER et al. (2005) ao quantificar as cargas elétricas em solos tropicais, observaram que mais de 50% das cargas do solo são variáveis, sendo esta diferença mais acentuada nos Latossolos ácricos. Estas cargas aparecem na superfície dos colóides devido as variações do pH, força iônica e aos metais ou ligantes presente na solução do solo.

As cargas variáveis são resultado de adsorção de íons na superfície dos colóides do solo, sendo as cargas da solução do solo determinadas pelo íon adsorvido em excesso, este íon é denominado de íon potencial, os mais comuns são a H^+ e OH^- , os principais minerais do solo que apresentam estas características são a caulinita, hematita e gibbsita. Na matéria orgânica a carga variável é predominantemente negativa e se origina na dissociação das hidroxilas e dos grupamentos funcionais carboxílicos, fenólicos, enólicos, entre outros, estas cargas ocorrem principalmente em valores de pH baixo (FONTES et al., 2001).

As cargas elétricas das partículas coloidais do solo estão diretamente ligadas ao fenômeno de adsorção de cátions e ânions, pesticidas e metais pesados (APPEL & MA, 2002), determinando a quantidade de íons que será adsorvido, isto se relaciona com a área de superfície específica das partículas coloidais, que é influenciada pela sua constituição mineral e orgânica (ALLEONI et al., 2009). Na adsorção de metais na solução do solo, fatores como força iônica, competição de íons e pH são de grande relevância (HARTER & NAIDU, 2001). Já na fase sólida a interface envolvida na adsorção de metais são predominantemente os colóides inorgânicos, tais como os minerais de argila, óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos metálicos, fosfatos, carbonatos e os colóides orgânicos (SOARES, 2004).

4. Adsorção

A adsorção é um processo reversível no qual os íons na solução do solo são adsorvidos pelas partículas coloidais. Trata-se da adesão de moléculas, em forma de fluídos, a uma superfície sólida, no caso o adsorvente. Os mecanismos de adsorção, juntamente com dessorção, precipitação e dissolução, são os mais importantes no processo de formação das espécies químicas na solução do solo (ALLEONI et al., 2009).

Adsorção pode ser considerada o principal processo para conhecer a disponibilidade de metais pesados (ALLOWAY, 1990; FORD et al., 2001; NASCIMENTO & FONTES, 2004), podendo fornecer informações sobre a solubilidade e mobilidade destes elementos no solo (NASCIMENTO & FONTES, 2004), quanto maior a adsorção comparado com a dessorção, menor será a lixiviação destes elementos (FALONE & VIEIRA, 2004).

As cargas elétricas presentes nos colóides do solo são responsáveis pela adsorção de íons, as cargas negativas são as mais predominantes. Para os grupamentos funcionais a adsorção ocorre na superfície externa da fase sólida, sendo os grupamentos funcionais de maior importância no processo de adsorção os compostos orgânicos como a carboxila (-COOH), carbonila (=C=O), amino (-NH₂), sulfidril (-SH), hidroxila fenólica (anel aromático-OH) e a hidroxila alcóolica (-OH), os principais grupos funcionais existentes nas superfícies externas dos minerais de argila e dos óxidos e hidróxidos de aluminol (Al-OH), o silanol (Si-OH), e os sítios de Lewis formado a partir da união entre uma molécula de água com qualquer cátion metálico existente na superfície desses compostos (LOPES, 2009).

No processo de adsorção em que os íons são adsorvidos fortemente através de ligações covalentes, este fenômeno é denominado adsorção específica, e quando os íons são retidos no solo por forças físicas de Van de Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização envolvendo dipolos induzidos), denomina-se adsorção eletrostática ou não específica (SPOSITO, 1989; SPARKS, 1999).

Adsorção específica: trata-se de um complexo de esfera interna, adsorção química ou troca de ligantes, os cátions se ligam aos grupamentos funcionais que estão na superfície sólida sem interposição de moléculas de água, são ligações iônica ou covalentes (ERNANI, 2008), caracterizando processos de ligações menos reversíveis (SPARKS, 1999). Os oxihidróxidos de ferro, alumínio e manganês são os constituintes do solo de maior importância na adsorção específica, contudo os argilominerais silicatados também influenciam, embora em proporções de menor destaque. Isto é favorecido pelo baixo pH da solução do solo, ocorrendo principalmente na superfície de óxidos (MEURER, 2000).

Adsorção não específica: complexo de esfera externa ou adsorção eletrostática, ocorrem com o advento de partículas de água, são reações rápidas e reversíveis, com ligações fracas, é influenciado pelas cargas em torno das superfícies dos colóides do solo (ALLEONI et al., 2009), os elementos se ligam a superfície sólida por meio de cargas opostas, constituindo uma ligação eletrostática (ERNANI, 2008), é dependente de cargas elétricas permanentes ou de cargas que desenvolvem de acordo com o pH do meio (FORD, 2001).

Os componentes do solo têm grande capacidade de retenção de elementos contaminantes, como os metais pesados, através de suas partículas coloidais, no entanto se a quantidade de retenção destes elementos for ultrapassada ocorrerá a disponibilidade do mesmo ao meio ambiente (OLIVEIRA et al., 2010). Estudos de adsorção são importantes no entendimento do sistema solo-água-plantas-atmosfera, através do qual podemos definir a capacidade de um vegetal adsorver um nutriente ou até mesmo um contaminante do solo (ALLEONI et al., 2009).

A adsorção é geralmente descrita através de isotermas, ou seja, a quantidade de adsorbato no adsorvente em função de sua pressão (se o gás) ou concentração (se o líquido) a uma temperatura constante. A quantidade adsorvida é quase sempre normalizada pela massa do adsorvente para permitir a comparação de diferentes materiais.

GILES et al. (1974) descreveram quatro tipos de isotermas de acordo com sua inclinação inicial, foram elas: isotermas do tipo S “Spherical”, L “Langmuir”, H “High

affinity” e C “Constant partition”. Isothermas do tipo S ou sigmóide, possuem inclinação linear e convexa em relação a abscissa, neste caso adsorção é baixa aumentando de acordo com o aumento das moléculas adsorvidas aumentam, esta adsorção é denominada de cooperativa. Isothermas do tipo L ou hipérbole, sua inclinação é não linear e côncava em relação abscissa, os sítios de adsorção diminui com o aumento da concentração da solução. Isothermas do tipo H que é uma derivada da isoterma do tipo L, ocorre quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. A isothermas do tipo C tem o formato linear, pois ocorre uma interação constante entre a solução de equilíbrio e o adsorvente, o que possibilita a formação de uma curva linear. As isothermas do tipo L e C são parecidas podendo ser confundida em alguns casos (FALONE & VIEIRA, 2004).

De acordo com SODRÉ et al. (2001) as isothermas podem ser descritas por equações ou modelos matemáticos, os modelos empíricos de Freundlich e de Langmuir são os mais usados. Apesar de serem modelos teóricos, ou seja, usados em outros tipos de adsorção, como adsorção de gases, estes modelos são comumente empregado em pesquisas na área de ciências do solo (LINHARES et al., 2009).

A isoterma de adsorção de Freundlich é matematicamente representada pela equação:

$$Ads = K_F C_{eq}^n$$

Em que:

Ads = quantidade de íon adsorvida ($mg\ kg^{-1}$);

C_{eq} = concentração na fase líquida ($mg\ L^{-1}$);

K_F = constante de adsorção de Freundlich ($mg\ kg^{-1}$);

n = expoente de Freundlich (Adimensional).

As constantes K_F e n são ajustadas pelo modelo matemático, o n varia de 0 a 1 (ALLEONI et al., 2009), são parâmetros adimensionais em que K_F relaciona-se com a capacidade do solo em reter soluto e n influencia na declividade da curva, indica a afinidade do solo em reter o soluto (SODRÉ et al., 2001; MOUTA et al., 2008).

O modelo de Langmuir relaciona-se a adsorção de moléculas a uma superfície sólida com a concentração das mesmas em solução de equilíbrio a temperatura constante. Representada matematicamente por:

$$Ads = Ads_{max} K_L C_{eq} / (1 + K_L C_{eq})$$

Em que:

Ads = quantidade de íon adsorvido ($mg\ kg^{-1}$);

Ads_{max} = capacidade máxima de adsorção ($mg\ Kg^{-1}$);

K_L = constante relacionada à energia da ligação do íon no solo (Adimensional);

C_{eq} = concentração do íon na solução de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

Vários trabalhos utilizam o modelo de Langmuir para descrever adsorção de íons e moléculas (NASCIMENTO & FONTES, 2004; MOUTA et al., 2008; SOARES et al., 2008; LINHARES et al., 2009), entre os parâmetros encontrados neste modelo destaca-se a Ads_{max} , ou seja a estimativa máxima do solo em adsorver determinado íon, a partir de então o excedente estará prontamente disponível ao meio ambiente, outro parâmetro importante é K_L , semelhante a constante encontrada no modelo de Freundlich, relaciona-se pela afinidade do adsorvente pelo adsorvato (ALLEONI et al., 2009).

A adsorção é extremamente complexa e envolve as interações do solo com seus atributos químicos, físicos e biológicos. As características físicas e químicas dos íons e moléculas também são responsáveis pela capacidade adsortiva dos componentes e agregados do solo (MOUTA et al., 2008; ALLEONI et al., 2009).

5. Disponibilidade de metais pesados em solos

Os impactos dos metais pesados ao meio ambiente são extremamente preocupantes, sendo necessários estudos relacionados à dinâmica destes elementos. Como os elementos considerados metais pesados são encontrados em adubos minerais, adubos orgânicos como lodo de esgoto e compostos de lixo urbano,

pesticidas, herbicidas, os solos agrícolas podem ter as concentrações naturais de metais pesados alteradas, podendo ser ou não disponível ao meio ambiente.

A avaliação de metais pesados através de teores totais, quando relacionada a danos na agricultura, pode apresentar resultados insatisfatórios, haja vista que apenas uma fração destes elementos está disponível para as plantas e microorganismos (CALVET et al., 1990; KABATA-PENDIAS, 1992; DAVIES, 1992; COSTA et al., 2006), estes elementos podem ser adsorvidos nas entre camadas de argila, em óxidos, ou serem precipitados pela matéria orgânica ou outros atributos químicos e físicos do solo, o tornando menos disponível (SPOSITO et al., 1982). O pH do solo pode afetar a disponibilidade de metais as plantas, apresentado-se inversamente proporcional, quanto maior o pH menor será a disponibilidade (WU et al., 2006).

A disponibilidade e a mobilidade dos metais pesados é fortemente influenciada por processos químicos e bioquímicos como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção, complexação-dissociação, oxidação-redução (HE et al., 2005). A movimentação tanto no sentido horizontal como no vertical é influenciada por aspectos ambientais reflete na sua disponibilidade as plantas (SCHULIN et al., 2007).

O estudo de disponibilidade é indispensável quando se trata de metais pesados no solo, esta determinação avalia a possibilidade desses elementos serem absorvidos pelas plantas e entrarem na cadeia alimentar (CAMARGO et al., 2001). As técnicas utilizadas para obter a disponibilidade de metais pesados são semelhantes a usada para o estudo de nutrientes na plantas em análise de fertilidade do solo (RAURET, 1998; AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Diversos autores utilizam extratores químicos para obter o potencial disponível de metais pesados, entre os quais destacam-se os agentes complexantes EDTA e DTPA, e soluções ácidas Mehlich-1 e o Mehlich-3 (RAIJ, 1994; BERTONCINI, 1997; ANJOS, 1999; OLIVEIRA, 2000; REVOREDO & MELO, 2006).

O uso de agentes complexantes relaciona-se com sua habilidade de deslocar metais ligados a radicais orgânicos e carbonatos, extraídos com facilidade as formas lábeis dos metais sem dissolver as não lábeis (ABREU et al., 1997).

As análises realizadas em laboratórios para determinar a mobilidade de metais pesados simulando a lixiviação dos mesmos são importantes subsídios em estudo da disponibilidade de contaminantes no solo. CUNHA et al. (2008) encontraram correlações altamente significativas entre os extratores testados (Mehlich-1, Mehlich-3, EDTA e DTPA) e os teores de metais absorvidos pelas plantas, que indica eficiência semelhante para avaliação da disponibilidade de metais em solos contaminados.

6. Análise estatística multivariada

Os métodos estatísticos para analisar variáveis estão organizados em dois grupos, o primeiro aborda as variáveis de forma independente, trata-se da análise estatística univariada e o segundo analisa as variáveis, quando estas são dependentes, de maneira conjunta, trata-se da análise estatística multivariada. A análise multivariada considera todas as variáveis relacionadas simultaneamente, sendo todas de igual importância, pelo menos no início da análise (MANLY, 2008).

Estatística multivariada é importante para conhecer a totalidade das informações fornecidas pelo conjunto de variáveis e como estas se relacionam (VICINI, 2005).

A estatística multivariada é uma análise exploratória de dados, pode ser dividida em: técnicas de dependência, isto ocorre quando uma ou mais variáveis são explicadas por variáveis independentes e técnicas de interdependência, ocorre quando nenhuma das variáveis ou grupos de variáveis são tratadas como dependente ou independente (FERRAUDO, 2011).

Os métodos de estatística multivariada são utilizados com intento de simplificar ou facilitar a interpretação de um fenômeno, por meio da análise simultânea de todas as variáveis medidas (JOHNSON & WICHERN, 2002). Os métodos estatísticos de análises multivariadas vem se destacando em diversas áreas como na Psicologia, Ciências Sociais e Biológicas, e mais recentemente nas diferentes áreas das Ciências Agrárias.

O solo é um sistema complexo em que para as tomadas de decisões em relação ao planejamento de seu uso e ocupação faz-se necessário o conhecimento conjunto de seus atributos e sua interação com fatores externos. Neste caso, a análise estatística

convencional, pode não ser satisfatória, sendo, a análise multivariada a alternativa mais viável, por descrever as relações de dependência e interdependência. Os métodos multivariados tornam possível a transformação de dados m -dimensional em bidimensional ou tridimensional, facilitando a interpretação das informações contidas nos dados (FERRAUDO, 2011).

Existem várias técnicas de análise multivariada com finalidades diferenciadas que utilizam todas as variáveis na interpretação teórica do conjunto de dados obtidos. As variáveis devem ser aleatórias e inter-relacionadas, de maneira que seus efeitos não possam ser significativamente interpretados de forma separada (HAIR et al., 2005).

Os métodos estatísticos empregados na análise multivariada podem ser adequados de acordo com o objetivo da pesquisa. Segundo MOITA NETO (2004) se o objetivo for analisar como as variáveis se relacionam, dois métodos estatísticos multivariados são empregados: a análise de agrupamento e a análises de componentes principais. Serão utilizados neste estudo, as análises de agrupamento e de componentes principais.

A análise de agrupamento pode ser hierárquica ou não hierárquica, e é utilizada para organizar ou classificar objetos em grupos levando em consideração suas características de semelhança ou de dissemelhança. É otimizada a similaridade dentro do grupo e a heterogeneidade entre grupos. O resultado é um gráfico denominado dendrograma mostrando a estrutura de grupos contidas nos dados (FERRAUDO, 2011).

A análise de componentes principais é uma técnica multivariada que é utilizada para redução do número de variáveis e para fornecer uma visão estatisticamente privilegiada do conjunto de dados. Esta análise fornece as ferramentas adequadas para identificar as variáveis mais importantes no espaço das componentes principais (MOITA NETO, 2004). A técnica busca reduzir o espaço de variáveis criando eixos ortogonais que são combinações lineares das variáveis originais denominadas componentes principais. É medido o poder de cada variável no seu respectivo componente, o que permite diminuir a estrutura de variáveis originais numa nova estrutura menor que a inicial. As unidades amostrais (objetos) são distribuídas em gráficos bidimensionais ou

tridimensionais onde os eixos ortogonais são os componentes principais, esta análise possibilita simplificar a descrição de um conjunto de variáveis inter-relacionadas. Assim como na análise de agrupamento as variáveis não são discriminadas como independentes ou dependentes, são tratadas apenas como variáveis (FERRAUDO, 2011). A análise de componentes principais consiste em reescrever as variáveis originais em novas variáveis denominadas componentes principais, através de uma transformação de coordenadas.

III. MATERIAL E MÉTODOS

1. Amostragem de solo

Devido a importância dos Latossolos, pois são os solos de maior representatividade no território nacional, foram selecionadas para este estudo, seis classes de Latossolos (Latossolo Vermelho Amarelo - LVA, Latossolo Vermelho - LV, Latossolo Vermelho acriférico - LVwf, Latossolo Amarelo - LA, Latossolo Amarelo acriférico - LAwf e Latossolo Vermelho eutroférico - LVef), em diferentes municípios do estado de São Paulo (Tabela 1), os quais haviam sido previamente caracterizados por OLIVEIRA (1977) e ANDRIOLI & CENTURION (1999).

Em cada solo foram realizadas coletas tanto em área que sofreu ação antrópica com cultivo de cana de açúcar (*Saccharum spp.*) ou milho (*Zea mays L.*), como em área de mata nativa ou de reflorestamento.

Em cada área sob mata nativa, devidamente georreferenciada, foi selecionado aleatoriamente um ponto de referência e a 25 m deste ponto, foram selecionados três outros pontos, formando ângulos de 60°, que constituíram o centro para a demarcação de retângulos com 100 m² cada, considerados parcelas para fins de amostragem de solo (Figura 1). Nas proximidades de cada área sob mata nativa, da mesma classe de solo, porém cultivado com cana de açúcar ou milho, foram demarcadas três parcelas para amostragem de solo, utilizando-se do mesmo critério. Em cada parcela, tanto de mata nativa como de cultivo, foram retiradas 20 amostras simples, na profundidade 0-0,20 m com o auxílio de um trado tipo holandês, pelo sistema de caminhamento em zigue-zague. As amostras simples foram misturadas e homogeneizadas para formar uma amostra composta.

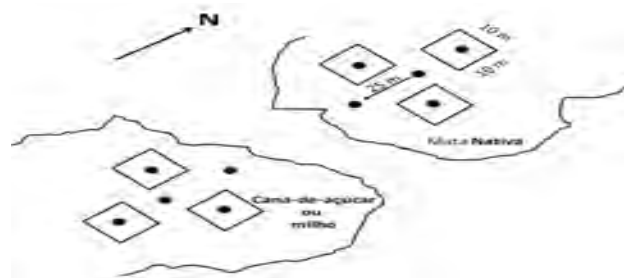


Figura 1. Esquema de amostragem de solo.

As amostras de solo foram secas ao ar, peneiradas a malha de 2 mm e, em seguida, procedeu-se análises químicas, granulométricas e mineralógicas.

Tabela 1. Localização dos Latossolos selecionados em diferentes municípios do Estado de São Paulo.

Solos	Município	Vegetação	Latitude	Longitude
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)	Itirapina	Milho	22°22'11.4"S	47°55'09.1"W
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)	Itirapina	Mata nativa	22°22'12.7"S	47°54'16.8"W
Latossolo Vermelho (LV)	São Carlos	Cana-de-açúcar	22°15'19.5"S	47°50'37.3"W
Latossolo Vermelho (LV)	São Carlos	Mata nativa	22°15'12.0"S	47°50'38.5"W
Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf)	Ribeirão Preto	Cana-de-açúcar	21°28'10.2"S	47°53'38.9"W
Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf)	Ribeirão Preto	Mata nativa	21°28'11.2"S	47°53'38.9"W
Latossolo Amarelo (LA)	Itirapina	Cana-de-açúcar	22°24'12.5"S	47°52'51.8"W
Latossolo Amarelo (LA)	Itirapina	Mata nativa	22°24'03.0"S	47°52'52.0"W
Latossolo Amarelo acriférrico (LAwf)	Miguelópolis	Cana-de-açúcar	20°13'18.8"S	48°01'39.5"W
Latossolo Amarelo acriférrico (LAwf)	Miguelópolis	Mata nativa	20°13'18.5"S	48°01'40.3"W
Latossolo Vermelho eutroférico (LVef)	Jaboticabal	Milho	21°14'54.04"S	48°16'13.3"W
Latossolo Vermelho eutroférico (LVef)	Jaboticabal	Mata nativa	21°14'52.55"S	48°16'10.1"W

Fonte: Peixoto 2010

2. Análise química para fins de fertilidade

As análises de P disponível, matéria orgânica (MO), pH em CaCl_2 , acidez potencial (H+Al), cálcio (Ca^{2+}), potássio(K^+) e magnésio (Mg^{2+}) trocáveis, foram determinados de acordo com métodos descrito por RAIJ et al. (2001). Com base nas análises químicas foram calculados a soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC) e índice de saturação por bases (V%) (PEIXOTO, 2010).

3. Teores pseudo totais de Ba e Cd

As determinação dos teores totais (ou pseudo totais) de Ba e Cd nas amostras de solo foram determinadas conforme método EPA 3051A (USEPA, 1996), sendo utilizado 0,5 g de solo e adicionado 10 mL de ácido nítrico concentrado, este extrato foi submetido à digestão em forno com radiação de microondas marca Anton Paar, modelo multiwave 3000 Microwave Reaction System, com rotor com capacidade para 16 vasos. Após digestão a suspensão foi transferida para balões volumétricos de 25 mL e seu volume aferido com água ultrapurificada, então filtrado com papel filtro faixa azul, no extrato da digestão foram determinados os teores de Ba e Cd por espectrofotometria de absorção atômica, usando chama de acetileno-óxido-nitroso para Ba e chama de ar-acetileno para Cd.

A validação analítica utilizada foi por meio da amostra certificada de solo contaminado com lodo de esgoto - RTC CRM 005-050, que para Ba o teor certificado foi de $852,9 \text{ mg kg}^{-1}$, o teor determinado foi $1.086,52 \text{ mg kg}^{-1}$ e a recuperação foi de 127,4%. Para Cd o teor certificado foi de $13,7 \text{ mg kg}^{-1}$, o teor determinado $13,76 \text{ mg kg}^{-1}$ e a recuperação foi de 100,4%. É importante ressaltar que o método utilizado para digestão das amostras certificadas RTC CRM 005-050 é o 3050 A, que recomenda no mínimo 1 g de material e utiliza o reagente ácido nítrico juntamente com peróxido de hidrogênio.

4. Análise granulométrica (textura)

A caracterização granulométrica foi feita de acordo com método proposto por EMBRAPA (1997), usando a solução de NaOH como dispersante químico. A cada 10 g de TFSA acrescentou-se 100 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, agitou-se por 16 horas, realizando a transferência para proveta de 1000 mL e completando-se o volume com água destilada, o tempo de repouso foi estimado de acordo com a temperatura das amostras.

A fração argila foi determinada pelo método da pipeta, após repouso coletou-se por meio de pipeta 20 mL da solução, transferindo-se para béqueres de 50 mL, sendo levado a estufa á temperatura de 105° C por 20 horas. A fração areia foi determinada por tamisamento utilizando o conteúdo remanescente na proveta. A fração silte foi calculada por meio da equação: fração silte = 100%-fração areia total-fração argila.

5. Análise de óxidos de ferro

Os teores de óxidos de Fe “livres” ou cristalinos (Fe_{DCB}) foram extraídos por solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na), seguindo metodologia de MEHRA & JACKSON (1960). Utilizou-se 1 g de TFSA em tubos de centrifuga de 100 mL, adicionou-se 20 mL de citrato de sódio e 5 mL de bicarbonato de sódio, foi levado a banho-maria a temperatura de 80°C, adicionando 1 g de ditionito de sódio e agitou-se vigorosamente com um bastão de vidro, procedimento foi repetido durante 4 vezes, após o extrato foi centrifugado a 249,44 rad s⁻¹ durante 5 minutos, transferindo-se em seguida para balões volumétricos, acrescentou-se água deionizada, ácido ascórbico, fenantrolina, solução de citrato de sódio e ácido sulfúrico 1,5 mol L⁻¹.

A leitura foi feita por espectrofotômetro de absorção atômica com comprimento de onda 518 nm. A quantidade de Fe foi calculada a partir de uma curva padrão, e os resultados foram expressos em porcentagem conforme a equação:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = L \times f \times 2,5 \times 1,42$$

Sendo:

L = leitura em absorvância observada no espectrofotômetro de absorção atômica;

f = fator que relacionam padrão/leitura;

2,5 = fator de diluição;

1,42 = fator de conversão do teor de Fe a Fe_2O_3 .

Os óxidos de Fe mal cristalizados (amorfo) foram determinados conforme método descrito por CAMARGO et al. (1986), pesou-se 0,5 g de TFSA em tubos de centrifuga de 100 mL, adicionou-se 50 mL de reagente Tamm, em seguida envolveu-se os tubos de centrifuga com papel alumínio para evitar a exposição a luz, levando as amostras a agitação mecânica por 4 horas, então centrifugou-se à $104,72 \text{ rad s}^{-1}$ por 10 minutos, transferindo o sobrenadante a balões volumétricos, em seguida determinou-se os teores de óxidos de Fe amorfo por espectrofotometria de absorção atômica. Os teores de Fe foram calculados usando a equação:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = L \times f \times 0,5 \times 1,42$$

Sendo:

L = leitura em absorvância observada no espectrofotômetro de absorção atômica;

f = fator que relacionam padrão/leitura;

0,5 = fator de diluição;

1,42 = fator de conversão do teor de Fe a Fe_2O_3 .

Para a determinação do óxido de ferro total utilizou-se o método do ataque sulfúrico como descrito por EMBRAPA (1997), pesou-se 1 g de TFSA em tubos digestores, adicionou-se solução de ácido sulfúrico, permaneceu por 30 minutos em blocos digestores após atingir temperatura de 180°C , efetuou-se a filtração em balões volumétricos de 250 mL, completando-os com água deionizada, transferiu-se 1 mL do extrato para balão de 100 mL, adicionou-se aproximadamente 50 mL de água deionizada, 1 pitada de ácido ascórbico, 2 mL de solução de citrato de sódio e 5 mL de fenantrolina, completou-se o volume do balão volumétrico. Os teores de Fe total foram calculados usando a equação:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = L \times f \times 2,5 \times 1,42$$

Sendo:

L = leitura em absorvância observada no espectrofotômetro de absorção atômica;

f = fator que relacionam padrão/leitura;

2,5 = fator de diluição;

1,42 = fator de conversão do teor de Fe a Fe_2O_3 .

6. Mineralogia da fração argila

Para as análises mineralógicas qualitativas, realizou-se a concentração dos óxidos de ferro em amostras pulverizadas após tratamento da fração argila com NaOH 5 mol L^{-1} , conforme método de NORRISH E TAYLOR (1961), modificado por KÄMPF & SCHWERTMANN (1982). Para a manutenção de concentração mínima de ácido silícico, na solução de NaOH 5 mol L^{-1} , foram adicionados 10% em peso de sílica gel moída (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982). Então, as amostras foram lavadas com solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ agitando-as por 4 horas. Para a difração dos raios-X utilizou-se o difratômetro Mini-Flex- Rigaku, empregando-se cátodo de cobre com filtro de níquel e radiação $k\alpha$ (20 mA, 30 Kv). A velocidade de varredura empregada foi de $1^\circ 2\theta/\text{minuto}$. Todas as amostras foram preparadas pelo método do pó e peneiradas em malha 0,10 mm. Utilizou-se NaCl como padrão interno na correção das distorções instrumentais (posição e largura à meia altura dos picos).

A razão goethita/hematita = $Gt/(Gt+Hm)$ foi obtida após o cálculo das áreas dos reflexos da Hm (012) e Gt (110) nos reflexos do difratograma e, nesse caso, foi multiplicada a área da Gt (110) pelo valor 0,35, devido a intensidade de 35% da Hm (012) (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1998).

Para quantificar a Hm e Gt na fração argila, promoveu-se a alocação do Fe_2O_3 obtido com DCB nestes minerais, considerando a fórmula química, relação $Gt/(Gt + Hm)$ e nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura.

A substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na estrutura da Hm e Gt foi estimada pela posição dos picos destes minerais. A posição dos picos de NaCl , em cada amostra, foi utilizada para corrigir os valores das posições dos picos da Hm e Gt. A SI

na Gt foi calculada, segundo SCHULZE (1984), e, na Hm, segundo SCHWERTMANN et al. (1979).

O Diâmetro Médio do Cristal (DMC) foi calculado com base na largura à meia altura (LMA) e na posição dos reflexos dos minerais Hm (110) e Gt (110). O recurso utilizado para calcular a LMA e o DMC dos minerais foi o software PDXL (X-ray Powder Diffraction Software Package) (Rigaku, 2010). RIGAKU. X-ray Powder Diffraction Software Package (PDXL): Version 2.1002, 2010.

O sistema caulinita-gibbsita foi obtido pelo método de análise da fração argila desferrificada, por difração de raios X, pelo método do pó (CAMARGO et al., 1986).

Para a difração dos raios-X utilizou-se o difratômetro Mini-Flex- Rigaku, empregando-se cátodo de cobre com filtro de níquel e radiação α (20 mA, 30 Kv). A velocidade de varredura empregada foi de $1^\circ 2\theta/\text{minuto}$. A relação Ct/(Ct + Gb) foi calculada empregando-se as áreas dos reflexos Ct (001) e Gb (002). O recurso utilizado para calcular a LMA e o DMC dos minerais foi o software PDXL (X-ray Powder Diffraction Software Package) (Rigaku, 2010). RIGAKU. X-ray Powder Diffraction Software Package (PDXL): Version 2.1002, 2010.

7. Estudo de adsorção

Os ensaios de adsorção foi realizado em bateladas “tipo batch de laboratório”, sendo conduzidos com base no protocolo experimental sugerido por HARTER & NAIDU (2001) e modificados por MOUTA et al. (2008), SOARES et al. (2008) e SOARES et al. (2009). A cada 2 g de TFSA foram adicionados 20 mL de solução eletrolítica suporte NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de (relação 1:10), contendo as concentrações de Cd (0; 5; 25; 50; 100; 200; 300 e 400 mg L^{-1}) na forma de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, em soluções preparadas com água ultrapurificada. O conjunto foi agitado por 24 h em agitador horizontal a $\pm 12,57 \text{ rad s}^{-1}$. Após a agitação e subsequente repouso de 24 h, foram retirados 8 mL das suspensões para centrifugação a $1.256,64 \text{ rad s}^{-1}$ por 15 minutos. Este procedimento foi realizado em triplicata. As determinações das concentrações de Cd na solução de equilíbrio

foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, usando o modo chama (ar-acetileno).

As concentrações de Cd adsorvidas ao solo foram estimadas utilizando-se a expressão:

$$Ads = C_0 - C_{eq}$$

Em que:

Ads = quantidade de íons adsorvidos pela fase sólida;

C_0 = concentração de contaminante da solução colocada em contato com o solo;

C_{eq} = concentração de contaminante na solução após o equilíbrio.

Os resultados obtidos foram ajustados às isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir está representada pela seguinte equação:

$$Ads = (Ads_{max} K_L C_{eq}) / (1 + K_L C_{eq})$$

Em que:

Ads = quantidade de íon adsorvida ($mg\ kg^{-1}$);

Ads_{max} = capacidade máxima de adsorção ($mg\ kg^{-1}$);

C_{eq} = concentração do íon na solução de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$);

K_L = constante relacionada à energia da ligação do íon no solo (adimensional).

A isotermas de Freundlich esta representada pela equação:

$$Ads = K_F (C_{eq})^n$$

Em que:

Ads = quantidade de íon adsorvida ($mg\ kg^{-1}$);

K_F = coeficiente de Freundlich que indica a adsorção do metal no solo ($mg\ kg^{-1}$);

n = indica a reatividade dos sítios de troca, está relacionado com a declividade da curva (SODRÉ et al., 2001).

8. Potencial de disponibilidade de Ba e Cd

Para as análises químicas de potencial de disponibilidade, utilizou-se três extratores químicos, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA.

A extração com Mehlich-1 foi feita como descrito por DEFILIPPO & RIBEIRO (1997), utilizando como solução: HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹, a pH 1,2. A cada 2,5 g de TFSA foram adicionados 25 mL de solução extratora, agitando a 12,57 rad s⁻¹ durante 5 minutos, em seguida ocorreu a filtração e então procedeu-se a determinação dos elementos Ba e Cd.

Para Mehlich-3 a extração foi como descrita por MEHLICH (1984), utilizando a solução: CH₃COOH 0,2 mol L⁻¹ + NH₄NO₃ 0,25 mol L⁻¹ + NH₄F 0,015 mol L⁻¹ + HNO₃ 0,013 mol L⁻¹ + EDTA 0,001 mol L⁻¹, a pH 2,5. A cada 2,5 g de solo adicionou-se 25 mL de solução agitando-a 12,57 rad s⁻¹ durante 5 minutos, após este processo o extrato foi filtrado em seguida ocorreu a determinação de Ba e Cd.

A extração por DTPA foi conforme método descrito em LINDSAY & NORVELL (1978), utilizou-se solução: DTPA 0,005 mol L⁻¹ + TEA 0,1 mol L⁻¹ + CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, a pH 7,3. A cada 10 cm³ de TFSA foi adicionado 20 mL da solução extratora, seguiu-se agitação por 2 horas, filtração e então determinação dos elementos Ba e Cd.

Para as determinações de Ba e Cd utilizou-se o espectrofotômetro de absorção atômica com chamas de acetileno-óxido-nitroso para a leitura de Ba e chamas ar-acetileno para a leitura de Cd.

O limite de detecção (LD), que se trata da menor concentração do elemento detectada no aparelho de espectrofotometria de absorção atômica, mas não exatamente quantificada em condições experimentais, e o limite de quantificação (LQ), que diz respeito a menor concentração do elemento que pode ser quantificada em condições experimentais, foi determinado para os elementos analisados, Ba e Cd, conforme método descrito em GINÉ-ROSIAS (1998), sendo obtido para Ba LD = 0,36 mg kg⁻¹ e LQ = 1,20 mg kg⁻¹, e para Cd LD = 0,01 mg kg⁻¹ e LQ = 0,03 mg kg⁻¹, nesta dissertação adotou-se o valor de LD.

9. Tratamentos estatísticos

Após a padronização das variáveis em média nula e variância unitária, os dados foram submetidos a duas abordagens estatísticas multivariadas: primeiramente a

análise de agrupamento por método hierárquico, utilizando a distância euclidiana como coeficiente de semelhança, e o método de Ward como algoritmo de ligação de grupos. A estrutura de grupo é mostrada em um gráfico denominado dendrograma. Em complemento foi aplicada a análise de componentes principais para discriminar amostras de solo com propriedades específicas em planos bidimensionais construídos por autovetores (componentes principais) gerados dos autovalores da matriz de covariância obtida das variáveis originais (HAIR, et al., 2005).

Na análise de componentes principais, foram considerados apenas os autovalores superiores a unidade, de acordo com critério proposto por KAISER (1958). Todas as análises estatísticas foram processadas no software Statistica, versão 9.1.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Análise química para fins de fertilidade

Os resultados das análises de fertilidade são apresentados na Tabela 2. Nas análises dos teores de P disponíveis, observou-se nos Latossolos sob vegetação de mata nativa, variaram de 7 a 22 mg dm³, os valores são considerados médio a muito alto. Nos Latossolos sob cultivo de cana de açúcar ou milho o P variou entre 25 a 69 mg dm³, valores considerados médio a alto.

Em relação à matéria orgânica avaliada nas amostras de solo, observou-se que o teor de MO foi mais expressivo nas amostras de Latossolo sob mata nativa variando de 27 a 64 g dm³, já nas amostras de solo de área sob cultivo de cana de açúcar ou milho variaram de 15 a 40 g dm³. Em sistemas sem intervenção antrópica existe uma possibilidade maior em preservar a quantidade e qualidade da matéria orgânica do solo (FEIGL et al., 2008).

Os valores de pH dos solos analisados apresentaram-se na sua maioria baixo. Isto já era previsto, pois trata-se de uma característica marcante nos solos tropicais, embora o Latossolo Vermelho eutroférico, tanto com vegetação de mata nativa como cultivado, tenha apresentado valores de pH bem elevado, diferenciando-se dos demais solos analisados.

O potássio variou de 0,6 a 5,4 mmol_cdm³, muito baixo a alto, nas amostras de mata nativa e variou de 0,5 a 4,7 mmol_cdm³, muito baixo a alto, para as amostras de Latossolo em área de cultivo. Para cálcio a maioria dos solos estudados apresentou-se teores altos com exceção do Latossolo Vermelho de cultivo que apresentou um teor considerado médio. Para magnésio os solos se comportaram com teores variando entre baixo e alto.

A acidez potencial variou de 15 a 72 mmol_cdm³. A SB também apresentou valores bem heterogêneos desde 8 a 68 mmol_cdm³. A CTC variou de 42 a 145 mmol_cdm³. A V% nos solos LVA C, LV M, LV C, LVwf M, LA M e LAwf M, mostrou-se abaixo de 50% que indica que estes solos são de baixa fertilidade, já nos solos LVA M,

LVwf C, LA C, LAwf C, LVec M e LVec C o V% mostrou-se com valores superior a 50% indicando que são solos de boa fertilidade, embora a avaliação tenha sido realizada na camada (0-0,20 m) que recebe intervenção antrópica, ou seja, não é parâmetro para classificar o solo de acordo com os critérios estabelecidos pela EMBRAPA (2006).

Para o estudo de comportamento de metais pesados no solo, os atributos de fertilidade apresentam grande influência, haja vista que, solos que apresentam boas condições de fertilidade a probabilidade de contaminação por metais pesados é menor, neste sentido, conhecer as características de fertilidade nestes solos é fundamental para este estudo.

Tabela 2. Resultados das análises químicas para fins de fertilidade do solo.

Solos	Vegetação	P resina mg dm ⁻³	MO g dm ⁻³	pH CaCl ₂	mmol _c dm ⁻³						V %
					K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	
LVA	M	7	35	5,3	1,5	36	4	20	42	62	67
LVA	C	29	17	4,6	0,5	11	2	28	14	42	33
LV	M	14	27	4,3	0,6	12	3	52	16	68	23
LV	C	27	15	4,5	0,6	6	1	60	8	68	12
LVwf	M	19	47	4,1	1,9	9	4	72	15	87	17
LVwf	C	69	36	5,5	2,4	41	25	28	68	96	71
LA	M	15	36	4,5	5,2	14	9	47	28	75	38
LA	C	69	36	5,5	2,4	41	25	28	68	96	71
LAwf	M	37	64	4,9	1,7	41	11	58	54	112	48
LAwf	C	41	40	5,3	4,7	28	9	38	42	80	52
LVec	M	22	41	6,4	5,4	97	28	15	130	145	90
LVec	C	25	28	5,6	3,7	31	17	25	52	77	67

M= solo sob vegetação de mata, C= solo cultivado com cana de açúcar ou milho.

Fonte: Peixoto, 2010

2. Teores pseudo totais de Ba e Cd

Para os Latossolos estudados foram obtidos valores referentes teores pseudo total, haja vista que os reagentes utilizados para a extração dos elementos químicos (Ba e Cd) não digerem a fração mineral. Os teores de Ba variaram entre 0,1 a 222,08 mg kg⁻¹ e os de Cd variaram de 0,18 a 1,05 mg kg⁻¹ (Tabela 3), esta concentração dos metais Ba e Cd ainda está na faixa do teor máximo permitido em solos agricultáveis, no entanto alguns solos já estão dentro da faixa de investigação conforme Tabela 4 referente a valores orientadores para solo em relação ao conteúdo de metais pesados.

Tabela 3. Teores pseudo total de Ba e Cd e situação do solo de acordo com legislação em vigor.

Amostra de solo	Vegetação	Bário (mg kg ⁻¹)	Situação	Cádmio (mg kg ⁻¹)	Situação
LVA	M	20.07	VRQ	0.23	VRQ
LVA	C	17.27	VRQ	0.18	VRQ
LV	M	26.67	VRQ	0.37	VRQ
LV	C	62.07	VRQ	0.40	VRQ
LVwf	M	20.89	VRQ	1.02	VP
LVwf	C	26.36	VRQ	1.03	VP
LA	M	13.10	VRQ	0.34	VRQ
LA	C	0.10	VRQ	0.36	VRQ
LAWf	M	35.65	VRQ	0.91	VP
LAWf	C	26.24	VRQ	1.05	VP
LVef	M	171.69	VI	0.74	VP
LVef	C	222.08	VI	0.73	VP

M= solo sob vegetação de mata, C= solo cultivado com cana de açúcar ou milho, VRQ= valor de referencia de qualidade, VP= valor de prevenção.

Tabela 4. Valores orientadores para Ba e Cd em solos.

Metais pesados	Referência de qualidade (VRQ)	Prevenção (VP)	Investigação (VI)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
-----mg kg ⁻¹ -----					
Ba	75	150	300	500	750
Cd	<0,5	1,3	3	8	20

Fonte: CETESB, 2005; Resolução nº 420 CONAMA, 2009.

3. Análise granulométrica (textura)

A textura do solo (Tabela 5) pode influenciar na adsorção e disponibilidade dos metais pesados, portanto, é imprescindível conhecer a constituição granulométrica do solo em estudos relacionados ao comportamento de metais pesados no solo. Das frações presente no solo, areia, silte e argila, a última apresenta maior superfície específica sendo de natureza coloidal com alta retenção de cátions, esta é constituída por vários minerais que possuem cargas eletronegativas responsáveis pela CTC (PRADO, 2007). A argila vem sendo apontada como a fração do solo de maior influência na adsorção e remoção de metais pesados em solos. SILVA et al. (2009) observaram que argila ativada termicamente é capaz de remover cádmio a partir de efluentes sintéticos.

Na análise granulométrica ou de textura dos Latossolos estudados, notou-se que estes solos são bastante diferentes no que tange a sua composição granulométrica, parte são de classe textural arenosa como é o caso dos solos LVA M, LVA C, LV M, outros de classe textural média como LV C, LA M, LA C e o restante de classe textural argilosa como LVwf C, LAwf M, LAwf C, LVef M e LVef C ou muito argilosa LVwf M.

Tabela 5. Resultado da análise granulométrica (textura).

Amostra de solo	Vegetação	-----Granulométrica-----			
		Areia	Total %	Silte %	Argila %
LVA	M	86,4		3,55	10,05
LVA	C	86,4		3,50	10,10
LV	M	85,3		2,25	12,45
LV	C	80,2		4,00	15,80
LVwf	M	15,8		20,15	64,05
LVwf	C	14,6		34,75	50,65
LA	M	77,5		4,10	18,40
LA	C	74		4,00	22,00
LAWf	M	21		26,15	52,85
LAWf	C	20,4		32,05	47,55
LVef	M	21,8		25,60	52,60
LVef	C	24,1		18,25	57,65

M= solo sob vegetação de mata, C= solo cultivado com cana de açúcar ou milho.

4. Resultados das análises de óxidos de ferro

Os óxidos de Fe (Tabela 6) pode se associar aos metais pesados presentes no solo, mudando sua característica ou sua mobilidade, por meio de troca iônica. Os óxidos de ferro, em solos de carga variável como é o caso dos Latossolos estudados, são os principais responsáveis na geração de cargas positivas em meio ácido, principalmente em camadas mais profundas com pouca ou nenhuma interferência da matéria orgânica (UEHARA & GILLMAM, 1981), estes óxidos também podem revestir outro componente do solo de carga negativa. A cristalinidade também interfere na quantidade de cargas no solo, no caso os óxidos amorfos apresentam mais sítios de cargas positivas que os cristalinos (ALLEONI et al. 2009). Os óxidos de ferro podem está diretamente relacionado com o processo de adsorção e disponibilidade de metais pesados em solos, tendo em vista a influência destes óxidos no complexo coloidal do solo.

Tabela 6. Análise química de óxidos de ferro.

Amostras de solo	Vegetação	Fe _{DCB} %	Fe _{OX} %	Fe ₂ O ₃ %
LVA	M	0.81	0.10	1.23
LVA	C	0.81	0.11	1.46
LV	M	3.58	0.26	4.15
LV	C	2.67	0.43	4.49
LVwf	M	22.63	2.40	27.07
LVwf	C	17.95	2.32	26.76
LA	M	1.27	0.29	2.52
LA	C	2.52	0.49	3.31
LAWf	M	18.86	2.09	20.25
LAWf	C	18.90	1.93	21.12
LVef	M	13.14	0.62	18.81
LVef	C	15.30	0.78	18.62

M= solo sob vegetação de mata, C= solo cultivado com cana de açúcar ou milho, Fe_{DCB}=óxido de ferro extraído por ditionito citrato bicarbonato de sódio (ferro cristalino), Fe_{OX}=óxido de ferro extraído por oxalato de amônia (ferro amorfo), Fe₂O₃=ferro extraído com ataque de ácido sulfúrico (ferro total).

Os teores de Fe (cristalino) Fe_{DCB} variaram de 0,81 a 22,63% ou 8,1 a 226,3 mg kg⁻¹, o Fe mau cristalizado (amorfos) Fe_{OX} apresentaram valores entre 0,10 a 2,40% ou 1 a 24 mg kg⁻¹ os teores de Fe total, obtido a partir de ataque sulfúrico variou de 1,23 a 27,07% ou 12,3 a 270,7 mg kg⁻¹, resultados semelhantes foram encontrados por MOUTA et al. (2008) quando trabalhou com amostras de solo semelhante a esta, em sua maioria. Nas amostras de solo, observou-se que os Latossolos: LVwf M, LVwf C, LAWf M, LAWf C, LVef M e LVef C apresentaram maior quantidade de óxido de ferro total, são solos com caráter férrico, constando teor de ferro total superior a 18% corroborando com a classificação de tais solos, de acordo com EMBRAPA (2006).

5. Mineralogia da fração argila

Estudar a mineralogia do solo é fundamental quando o objetivo da pesquisa se relaciona com o comportamento de metais pesados. Isto se deve, principalmente, ao

fato de boa parte dos minerais presentes na fração argila interferirem na disponibilidade e nas formas químicas destes elementos (LEITE et al., 2009).

De acordo com Tabela 7, os valores de largura a meia altura (LMA) para goethita no reflexo (110) foi de 0,31 a 1,18 °2θ e no reflexo (111) foi de 0,32 a 1,12 °2θ, no entanto, não foi encontrado goethita nas amostras analisadas referente aos Latossolos LVwf M, LVwf C, LAwf M e LVef M neste reflexo, para hematita no reflexo (110) a variação foi de 0,25 a 0,81 °2θ, não sendo encontrado a presença de hematita nas amostras do LVwf M e LVwf C, e no reflexo (111) foi de 0,10 a 0,82 °2θ, para caulinita (Tabela 8) a variação no reflexo (001) foi de 0,28 a 0,69 °2θ e para gibbsita no reflexo (002) foi de 0,23 a 0,34 °2θ.

Os valores do diâmetro médio do cristal (DMC) para goethita no reflexo (110) a variação foi de 7,21 a 29,28 nm, embora, não tenha sido calculado o DMC de LVwf M, LVwf C, LAwf M e LVef M, no reflexo (111) a variação foi de 7,93 a 29,02 nm, para hematita a variação no reflexo (110) foi de 10,75 a 39,33 nm, não sendo calculado para os solos LVwf M e LVwf C e no reflexo (012) foi de 10,47 a 27,57 nm também não sendo calculado para os LVwf M e LVwf C, para caulinita no reflexo (001) variou de 12,24 a 33,01 nm e para gibbsita a variação no reflexo (002) foi de 26,15 a 43,58 nm. A hematita da área do reflexo (110) dos solos LVA M e LAwf C apresentaram maior grau de cristalinidade. O maior grau de cristalinidade é verificado quando o mineral apresenta maior DMC e menor LMA (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982; MONTANARI et al., 2010).

A proporção de goethita/hematita foi estabelecida pela relação $Gt/(Gt+Hm)$ e esta variou de 0,06 a 0,78, enquanto que a proporção caulinita/gibbsita foi estabelecida por $Ct/(Ct+Gb)$ e esta variou de 0,23 a 0,99.

A área de superfície específica da goethita variou de 80,3 a 341,4 m²/g, para hematita a variação foi de 53,5 a 161,18 m²/g, exceto para LVwf M e LVwf C, que não foi calculado pelo programa.

Tabela 7. Resultado das análises de mineralogia dos óxidos de ferro (hematita e goethita).

Amostra de solo	Veg.	LMA (° 2 teta)				DMC (nm)				razão	ASE_Gt m2/g	ASE_Hm m2/g	Si_gt Al% mol	Si_Hm Al% mol
		Gt 110	Gt 111	Hm 110	Hm 012	Gt 110	Gt 111	Hm 110	Hm 012					
LVA	M	0,31	0,33	0,27	0,33	29,28	28,68	35,56	27,57	0,21	80,30	53,50	9,86	9,93
LVA	C	0,43	0,55	0,44	0,56	20,71	16,38	20,70	15,64	0,51	115,62	92,95	34,72	2,63
LV	M	0,55	0,73	0,37	0,45	15,73	12,14	24,90	19,47	0,33	153,74	76,11	32,14	9,16
LV	C	0,55	1,11	0,31	0,48	15,70	7,93	30,44	18,16	0,06	154,04	70,68	21,98	12,17
LVwf	M	0,53	NE	NE	0,12	16,33			Nc	0,44	147,96			
LVwf	C	0,42	NE	NE	0,10	20,90			Nc	0,35	114,49			
LA	M	0,62	0,91	0,82	0,82	13,79	9,64	10,75	10,47	0,71	176,07	161,18	21,28	12,50
LA	C	0,37	0,73	0,79	0,43	24,31	12,23	11,22	20,53	0,78	97,75	126,83	24,23	13,41
LAWf	M	0,52	NE	0,27	0,37	16,67		35,30	23,99	0,16	144,85	57,21		11,78
LAWf	C	1,18	0,95	0,25	0,40	7,21	9,34	39,34	22,52	0,28	341,36	55,85	19,66	9,13
LVef	M	0,47	NE	0,31	0,34	18,70		30,43	26,93	0,15	128,60	59,13		9,29
LVef	C	0,43	0,33	0,33	0,38	20,43	29,02	28,73	23,28	0,17	117,26	64,96	27,59	2,37

M= solo sob vegetação de mata, C= solo cultivado com cana de açúcar ou milho, ne= não encontrado na amostra, nc= não calculado pelo programa, LMA= largura a meia altura, DMC= diâmetro médio do cristal, ASE= área de superfície específica, IS= substituição isomórfica de ferro por alumínio, Gt= Goethita, Hm= Hematita.

Tabela 8. Resultados das análises de mineralogia de caulinita e óxido de alumínio (gibbsita).

Amostras de solo	Vegetação	LMA (° 2 teta)		DMC		Razão Ct/(Ct+Gb)
		Ct(001)	Gb(002)	Ct(001)	Gb(002)	
LVA	M	0,280	0,275	33,01	33,98	0,99
LVA	C	0,351	0,234	25,32	41,90	0,95
LV	M	0,574	0,284	14,88	32,62	0,79
LV	C	0,573	0,227	14,90	43,58	0,84
LVwf	M	0,693	0,305	12,24	30,01	0,31
LVwf	C	0,681	0,336	12,46	26,82	0,31
LA	M	0,406	0,308	21,54	29,62	0,82
LA	C	0,518	0,343	16,58	26,15	0,41
LAWf	M	0,610	0,276	13,95	33,76	0,33
LAWf	C	0,556	0,244	15,39	39,49	0,23
LVef	M	0,645	0,272	13,17	34,43	0,47
LVef	C	0,627	0,262	13,56	36,01	0,49

M= solo sob vegetação de mata, C= solo cultivado com cana de açúcar ou milho, LMA= largura a meia altura, DMC= diâmetro médio do cristal, Ct= Caulinita, Gb= Gibbsita.

A substituição isomórfica de ferro por alumínio variou na goethita de 10 a 35 Al% mol, exceto para as amostras de LVwf M, LVwf C, LAwf M e LVef M que não foram calculadas pelo programa, já para hematita a variou de 2 a 13 Al%mol, exceto para LVwf M e LVwf C, pois não foi calculado pelo programa, a goethita apresentou maiores taxas de substituição isomórficas de ferro por alumínio, MONTANARI et al. (2010) encontraram maior taxa de substituição isomórfica na goethita, corroborando com os resultados encontrados.

6. Estudo de adsorção

Os dados obtidos no experimento de adsorção ajustaram-se perfeitamente aos modelos empíricos de Langmuir e de Freundlich, com coeficientes de determinação acima de 0,90 (Tabela 9). Altos coeficientes de determinação foram relatados por NASCIMENTO & FONTES (2004); MOUTA et al. (2008) e OLIVEIRA et al. (2010), e isto indica que estes modelos são adequados às diversas condições de solos e diferentes elementos químicos (NASCIMENTO & FONTES, 2004).

Na construção das isotermas de adsorção visualiza-se para as amostras de solos estudadas a formação de isoterma do tipo L, de acordo com a classificação de GILES (1974) (Figura 2), ou seja, existe uma tendência à diminuição dos sítios de adsorção com o aumento das concentrações das soluções (FALONE & VIEIRA, 2004), sendo que, os solos estudados apresentaram boa capacidade de retenção de Cd. DIAS et al. (2003) em estudo de adsorção na camada superficial de 0-0,20 m de Latossolos ácidos, observaram que a adsorção de Cd decresceu com o aumento das concentrações do elemento.

A capacidade máxima de adsorção (Ads_{max}) variou de (90 a 462 mg kg⁻¹), na seguinte ordem decrescente: LVef M>LAwf M>LAwf C>LVef C>LVA M>LVwf C>LV C>LVA C>LV M>LVwf M>LA M>LA C. Os solos LVef, LAwf, LVA, LA, sob vegetação de mata nativa, exibiram maior Ads_{max} em relação aos mesmos solos sob cultivo de milho ou cana de açúcar. O inverso ocorreu para os Latossolos LVwf e LV.

De modo geral, os solos estudados que apresentaram maior capacidade de retenção de Cd são aqueles que apresentam também teores elevados de óxidos de ferro, porcentagem de argila, pH, matéria orgânica e CTC, demonstrando que estas propriedades do solo estão diretamente ligadas à adsorção deste metal, corroborando com relatos da literatura (ALLEONI et al., 2005; VEGA et al., 2009).

O Cd é um cátion divalente que é atraído por campos de cargas negativas. As frações do solo constituídas principalmente de argila, e partículas como óxidos de ferro, manganês, e colóides orgânicos, na faixa de valores de pH entre 4-8, são carregadas negativamente (HOODA, 2010). A adsorção do Cd ocorre principalmente por meio das forças eletrostáticas negativas das partículas presentes no solo, o que a torna dependente da CTC (MCBRIDE, 1994; PIERANGELI et al., 2007), este elemento quando adsorvido simultaneamente com outros elementos químicos reduz seu índice Ads_{max} , isto indica que este elemento é adsorvido nos sítios de troca catiônica podendo ser trocado por outros elementos com maior afinidade pela matriz do solo (PIERANGELI et al., 2007). Porém, em condições de baixa competição com outros cátions, o Cd pode apresentar-se menos disponível, adsorvido nas frações da matéria orgânica, nos minerais silicatados e nos óxidos (OLIVEIRA et al., 2010).

O parâmetro n obtido a partir da equação de Freundlich, referente à força de ligação do íon, variou de 0,26 a 0,59, apresentando-se nas amostras: LVef M>LVA C>LAWf M>LV C>LVef>LVA M>LVwf M>LV M>LAWf C>LVwf C>LA C>LA M em ordem decrescente, indicando que os solos que apresentaram maiores valores em relação ao parâmetro n obtido na equação de Freundlich possuem maior afinidade do solo pelo soluto (MOUTA et al., 2008).

O LVef M foi o solo que mais destacou-se no experimento de adsorção, apresentando os parâmetros de n e de Ads_{max} mais elevados em relação aos demais solos analisados. Este solo apresentou também altos valores para CTC, pH, além de valores altos de MO e porcentagem de argila. PIERANGELI et al. (2005) mencionaram que a CTC e o teor de argila podem ser usados com prognósticos na adsorção de Cd. COSTA et al. (2007), em experimento de fracionamento sequencial de Cd observaram que o metal ficou retido nas frações da MO e nas frações residuais, ficando assim

menos disponível.

Na análise exploratória multivariada, utilizaram-se as variáveis: Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, % argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, e os coeficientes de Ads_{max} , da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich. A escolha das variáveis foi motivada pelo número expressivo de citações na literatura a respeito da relevância das mesmas em relação à adsorção de metais pesados (ALLEONI et al., 2005; VEGA et al., 2009).

Na análise de agrupamento, o dendrograma (Figura 3) permite observar a formação de 2 grupos, denominados Grupo I e Grupo II.

O Grupo I agregou as amostras de solos LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M caracterizado pelo caráter férrico, teor de Fe_2O_3 superior a 18%, Fe_{DCB} , Fe_{OX} , altos teores de argila (próximos a 50%), MO e CTC, baixa razão $Ct/(Ct+Gb)$. O referido Grupo também demonstra elevados valores do coeficiente de Ads_{max} e de n .

Tabela 9. Parâmetros obtidos por meio das isotermas de Langmuir e Freundlich em estudo de adsorção de Cd por Latossolos obtidos em vários municípios do Estado de São Paulo.

Amostra de solo	Vegetação	-----Langmuir-----			-----Freundlich-----		
		Ads_{max}	K_L	R^2	K_F	n	R^2
LVA	M	237	0,1	0,97	44	0,34	0,99
LVA	C	193	0,02	0,96	18	0,41	0,99
LV	M	190	0,03	0,93	31	0,32	0,99
LV	C	220	0,08	0,98	36	0,35	0,99
LVwf	M	137	0,07	0,97	23	0,33	0,99
LVwf	C	235	0,16	0,96	52	0,31	0,98
LA	M	115	0,08	0,96	24	0,28	0,92
LA	C	90	0,11	0,99	21	0,26	0,96
LAwf	M	274	0,05	0,98	35	0,41	0,99
LAwf	C	257	0,15	0,96	59	0,31	0,98
LVef	M	462	0,01	0,99	16	0,59	0,99
LVef	C	254	0,1	0,97	47	0,35	0,99

M= solo sob vegetação de mata, C= solo cultivado com cana de açúcar ou milho, Ads_{max} = capacidade máxima de adsorção de Cd em $mg\ kg^{-1}$, K_L = coeficiente de Langmuir, K_F = coeficiente de Freundlich, n = indica a reatividade dos sítios de troca, R^2 = coeficiente de determinação.

O solo LVef M ficou isolado, com uma distância euclidiana relativamente superior aos demais solos pertencentes a este grupo, tendo esta amostra apresentado maior capacidade de adsorção, entre as amostras analisadas.

O Grupo II agregou os Latossolos LA C, LA M, LV C, LV M, LVA C e LVA M, ficando caracterizado por amostras com menores valores de Fe_2O_3 , Fe_{DCB} , Fe_{OX} , teor de argila, MO, CTC e maiores razões $Ct/(Ct+Gb)$, além de menores coeficientes de Ads_{max} e de n , quando comparados com as demais classes de solos estudadas. Neste grupo, visualiza-se a formação de um subgrupo, contendo os solos LA C e LA M, com valores inferiores de Ads_{max} , baixo teor de óxidos, e alta razão de $Ct/(Ct+Gb)$ e $Gt/(Gt+Hm)$, ou seja, predominantemente caulíníticos e goethíticos.

Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, % argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Ads_{max} , da equação de Langmuir e n da equação de Freundlich em estudo da adsorção de Cd em Latossolos de diferentes municípios do Estado de São Paulo.

Visualiza-se na Figura 3, a subdivisão em grupos de solos que adsorveram mais Cd, do Grupo I, e solos que adsorveram menos Cd, Grupo II.

A análise de componentes principais confirmou o agrupamento caracterizado na análise de agrupamento, sendo extraídos três componentes principais que, de forma acumulada, explicam 87,4% da variabilidade total dos dados (Tabela 10). Esta análise permitiu identificar as variáveis que apresentaram maior poder discriminante para cada grupo de solo.

No gráfico bidimensional [componente principal 1 (CP1) versus componente principal 2 (CP2)] (Figura 4), resultou numa retenção de 77,46% da variância contida nos dados originais.

O CP1 foi responsável por 53,28% da variabilidade original contida nos dados, correlacionando-se positivamente com a razão $Ct/(Ct+Gb)$, que caracteriza os solos localizados à direita do gráfico, e negativamente com $\%argila > Fe_2O_3 > Fe_{DCB} > Fe_{OX} > CTC > MO$, caracterizando os solos localizados à esquerda do gráfico, ou seja, LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M, que apresentaram maiores teores para %argila, Fe_2O_3 , Fe_{DCB} , Fe_{OX} , CTC e MO, corroborando com informações obtidas pela análise de agrupamento.

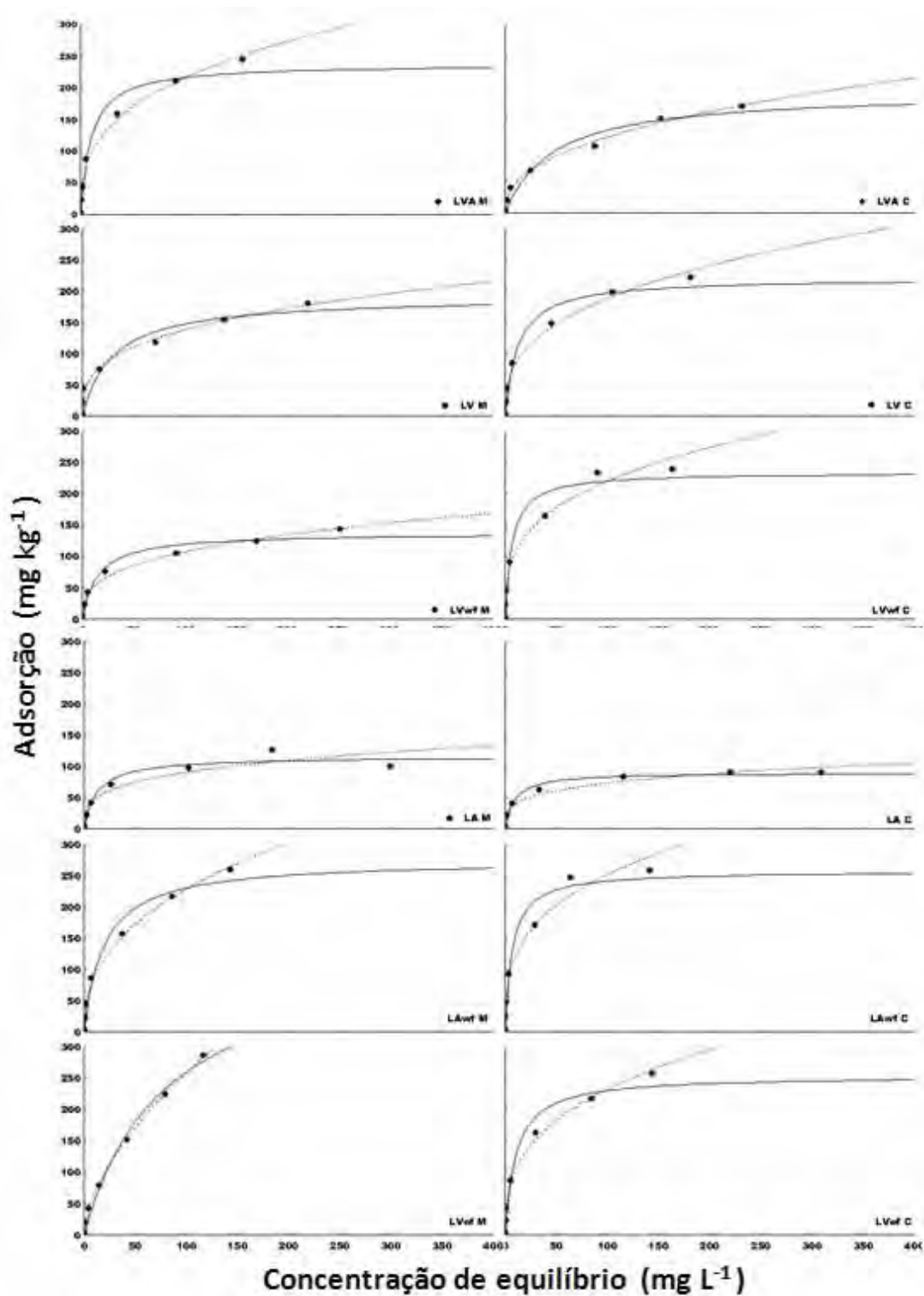


Figura 2. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

— Curva de Langmuir, curva de Freundlich.

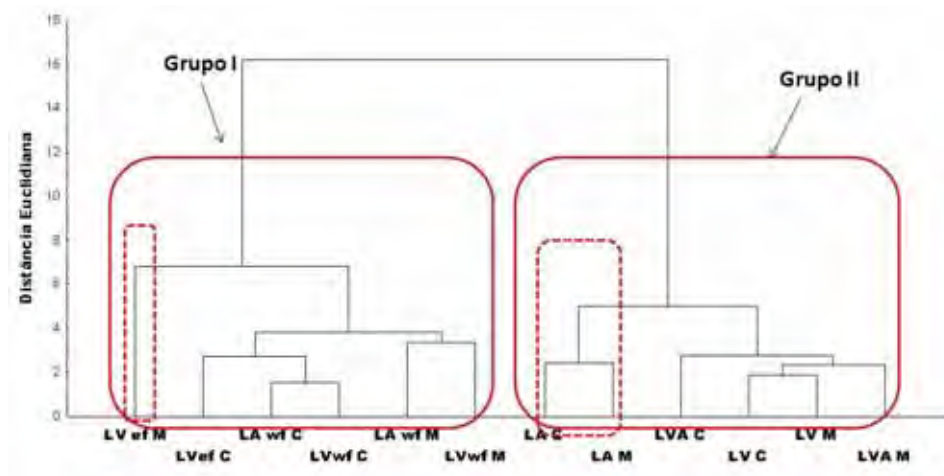


Figura 3. Dendrograma da Análise de Agrupamento, utilizando as variáveis Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, % argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Ads_{max} , da equação de Langmuir e n da equação de Freundlich em estudo da adsorção de Cd em Latossolos de diferentes municípios do Estado de São Paulo .

O CP2 foi responsável por 24,18% da variabilidade original remanescente, correlacionando-se positivamente com as variáveis Ads_{max} e n , responsáveis pela caracterização dos solos localizados na parte superior do gráfico, com destaque para o LVef M.

O gráfico (CP1 versus CP3) (Figura 5) reteve 63,22% da variância contida nos dados originais. No CP3, a única variável que se destacou foi a razão $Gt/(Gt+Hm)$, que se correlacionou positivamente com o CP3, caracterizando os solos LA M e LA C, localizados na parte superior do gráfico. Estes solos apresentaram menor capacidade de adsorção de Cd, que se pode atribuir à alta quantidade de goethita, sendo que a goethita é um mineral que apresenta carga variável. Em pH baixo, a tendência é o aparecimento de cargas positivas, e em pH mais elevado pode ocorrer o aparecimento de cargas negativas (ALLEONI et al., 2009). Como mencionado anteriormente, o Cd é um cátion atraído por forças eletrostáticas negativas. MUSTAFA et al. (2004) observaram, em experimento de adsorção e dessorção em goethita sintética, que a adsorção do Cd aumentou com o aumento do pH de 5 para 6, embora em condições experimentais distintas da conduzida neste estudo.

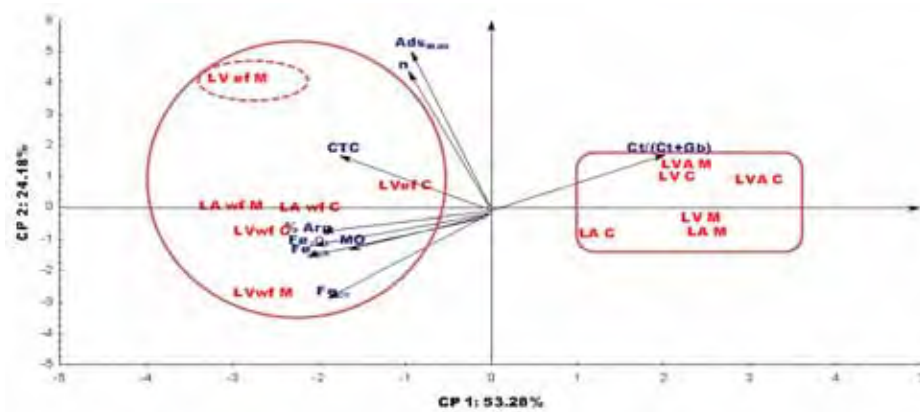


Figura 4. Gráfico bidimensional CP1 x CP2, utilizando variáveis Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, % argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Ads_{max} da equação de Langmuir e n da equação de Freundlich em estudo da adsorção de Cd em Latossolos do Estado de São Paulo.

Tabela 10. Correlação entre variáveis Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, % argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Ads_{max} , da equação de Langmuir e n da equação de Freundlich com os componentes principais em estudo da adsorção de Cd em Latossolos de diferentes municípios do Estado de São Paulo.

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3
Fe_{DCB}	-0,94	-0,25	-0,21
Fe_{OX}	-0,82	-0,49	-0,16
Fe_2O_3	-0,94	-0,21	-0,18
% Arg	-0,95	-0,13	-0,08
$Gt/(Gt+Hm)$	0,35	-0,49	0,73
$Ct/(Ct+Gb)$	0,88	0,31	-0,19
MO	-0,72	-0,20	0,29
pH_{CaCl_2}	-0,45	0,64	0,38
CTC	-0,77	0,31	0,42
Ads_{max}	-0,41	0,89	-0,12
N	-0,41	0,78	0,04

Valores em negrito são considerados significativos ($r > 0,7$), CP1= componente principal 1, CP2= componente principal 2, CP3= componente principal 3.

Entre as amostras de Latossolo Amarelo, o solo cultivado foi o que menos adsorveu Cd comparado com o solo de mata nativa, diferindo apenas por se apresentar predominantemente gibbsítico e com pH mais elevado.

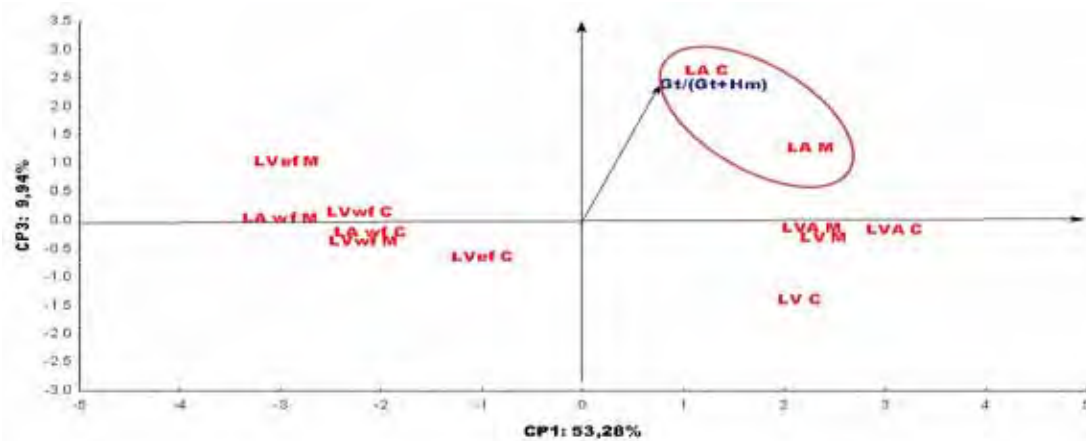


Figura 5. Gráfico bidimensional CP 1 x CP 3 utilizando variáveis do solo Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, % argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, e os coeficientes de Ads_{max} , da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich em estudo da adsorção de Cd em Latossolos de diferentes municípios do Estado de São Paulo.

7. Potencial de disponibilidade de Ba e Cd

As análises dos teores extraíveis de Ba e Cd pelos métodos dos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, são apresentadas na Tabela 11.

O método do Mehlich-3 apresentou-se como melhor extrator para Ba em seguida o DTPA e por último o Mehlich-1, extraíndo os teores de Ba potencialmente disponíveis em todas as amostras estudadas. Para Cd, o extrator Mehlich-3 também mostrou-se mais eficaz entre os extratores utilizados, seguido de Mehlich-1. O extrator DTPA, não se mostrou eficaz para a extração de Cd, estes resultados observados em todas as amostras analisadas. OLIVEIRA et al. (2008) utilizando os extratores Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA-TEA e $CaCl_2$ em estudo de disponibilidade de Cd em diferentes solos, observaram que os extratores avaliados apresentaram uma recuperação do teor

disponível em ordem decrescente de: Mehlich-1 > Mehlich-3 > DTPA-TEA > CaCl₂.

Os valores potencialmente disponíveis detectados quando utilizado o extrator Mehlich-1 variou de 1,91 a 6,97 mg kg⁻¹ para o Ba e de 0,02 a 0,09 mg kg⁻¹ para o Cd. A solução extratora de Mehlich-1 vem sendo utilizada em diversos trabalhos para verificar o potencial de disponibilidade de metais pesados (REVOREDO & MELO, 2006; OLIVEIRA et al., 2008; CUNHA et al., 2008).

Com o extrator Mehlich-3 o Ba variou de 8,36 a 75,71 mg kg⁻¹ e o Cd 0,06 a 0,9 mg kg⁻¹. MANTOVANI et al. (2004) relatam que o extrator Mehlich-3 apresentou maior capacidade de extração para os metais Ni, Pb, Cu e Mn.

Para o extrator DTPA, a quantidade de Ba detectado na extração variou de 3,98 a 30,62 mg kg⁻¹ e para Cd os teores obtidos foram de 0,01 a 0,02 mg kg⁻¹ para Cd, apresentando os resultados menos expressivos se mostrando um extrator não eficiente para o elemento Cd, sendo necessário adotar o valor de LD para facilitar nas subsequentes análises estatísticas. A informação que o DTPA não se destaca como extrator de Cd é corroborado por alguns estudos no qual utilizaram este extrator para estimar o potencial de disponibilidade de metais pesados (BORGES & COUTINHO, 2004; OLIVEIRA et al. 2008).

Para o metal Ba o extrator Mehlich-1 apresentou maiores valores de potencial de disponibilidade nos solos sob vegetação de mata nativa, já para o extrator Mehlich-3 os maiores valores foram detectados nos solos sob vegetação com cultivo de milho ou cana de açúcar, enquanto que o extrator DTPA mostrou-se capaz de extrair tanto em solos de mata nativa como em solos de cultivo, ou seja, em alguns solos extraiu mais em solos de mata em outros extraiu mais em solos de cultivo.

Para Cd, o extrator Mehlich-1 apresentou maiores valores de potencial de disponibilidade nos solos cultivados com milho ou cana de açúcar, o extrator Mehlich-3 extraiu mais nos solos sob mata nativa, enquanto que o extrator DTPA não se mostrou eficiente na extração de Cd.

Para melhor caracterizar o conjunto de solos estudados utilizou-se a análise exploratória multivariada, utilizando as variáveis: Fe_{DCB}, Fe_{OX}, Fe_{2O3}, razão Gt/(Gt+Hm), razão Ct/(Ct+Gb), % argila, MO, pHCaCl₂, CTC, os coeficientes de Ads_{max}, da equação

de Langmuir e de n da equação de Freundlich, Ba total, Cd total, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, sendo que as 7 últimas variáveis, foram usados alternadamente com os outros atributos do solo.

Na análise de agrupamento as distâncias euclidianas permitiram elaborar o dendrograma, que demonstra a formação de grupos e subgrupos heterogêneos que indicam que determinado conjunto de atributos do solo pode influenciar no potencial de disponibilidade de Ba e Cd.

Tabela 11. Resultados das análises de potencial disponibilidade por Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA.

Amostra de solo	Vegetação	-----Bário (mg kg^{-1})-----			-----Cádmio (mg kg^{-1})-----		
		Mehlich1	Mehlich3	DTPA	Mehlich1	Mehlich3	DTPA
LVA	M	3,87	13,94	4,14	0,03	0,19	0,01
LVA	C	1,91	21,68	4,54	0,03	0,12	0,01
LV	M	2,47	17,87	6,06	0,02	0,12	0,01
LV	C	2,24	58,14	6,14	0,05	0,07	0,01
LVwf	M	2,29	8,36	4,86	0,05	0,07	0,01
LVwf	C	4,60	16,18	3,98	0,06	0,17	0,01
LA	M	3,45	13,23	4,67	0,04	0,09	0,01
LA	C	3,59	9,32	5,92	0,04	0,06	0,01
LAWf	M	3,59	16,82	5,01	0,05	0,08	0,01
LAWf	C	2,87	39,75	5,62	0,06	0,15	0,01
LVef	M	6,97	53,30	13,33	0,09	0,18	0,02
LVef	C	4,76	75,71	30,62	0,05	0,16	0,01

M= solo sob vegetação de mata, C= solo cultivado com cana de açúcar ou milho.

A Figura 6 apresenta a análise de agrupamento que utilizou como variáveis: Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $\text{Gt}/(\text{Gt}+\text{Hm})$, razão $\text{Ct}/(\text{Ct}+\text{Gb})$, % argila, MO, pHCaCl_2 , CTC, Ba total e os teores Ba extraíveis pelo o extrator Mehlich-1.

Observa-se na Figura 6 uma formação de 3 grupos, o Grupo I agregou os solos LVef C e LVef M, que no geral, apresentaram boas características de fertilidade, são argilosos, predominantemente hematíticos e gibbsíticos. Estas características deveriam influenciar negativamente na disponibilidade de metais pesados. No entanto, isto não

ocorreu no estudo apresentado. Embora, alguns autores relatarem que solos com boas características de fertilidade, alto conteúdo de argila, rico em óxidos, podem apresentar menor quantidade de metais pesados disponíveis ao meio ambiente (SPOSITO et al., 1982; WU et al., 2006). É importante observar que estes solos apresentaram maior teor total de Ba, portanto, foram os solos que demonstraram maior valor de Ba potencialmente disponível.

O grupo II agregou os solos LAWf C, LVwf C, LAWf M e LVwf M, que são ricos em óxidos de ferro, MO, CTC. Apresentam relevante quantidade em argila e predominantemente hematítico e gibbsítico, no entanto, também apresentou teores de Ba total elevado e conseqüentemente os teores extraíveis pelo método do Mehlich-1, embora estas características sejam menos expressivas do que observadas no Grupo I.

No Grupo III, formado pelos solos LA C, LA M, LV C, LV M, LVA C e LVA M, observa-se características inversas aos Grupos I e II, sendo os solos com menores teores extraíveis para o Ba.

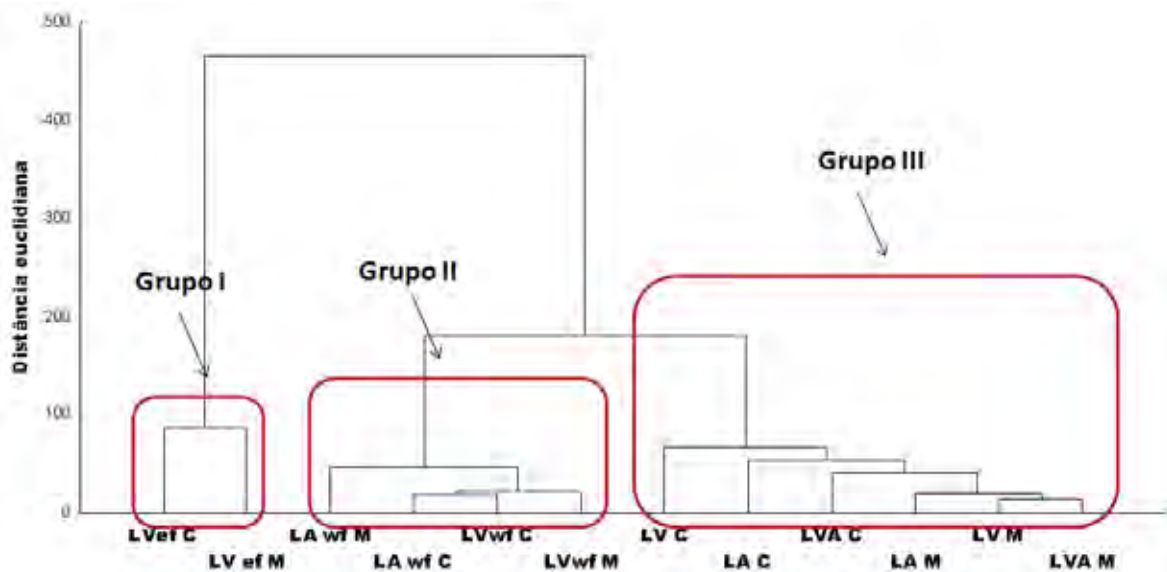


Figura 6. Dendrograma gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial disponível de Ba extraído por Mehlich-1.

Na análise de componentes principais, três autovalores foram superiores a

unidade (Tabela 12). Na correlação dos componentes principais com as variáveis do solo foram relevantes os valores superiores a 0,7, conforme ZWICK & VELICER (1982).

O gráfico bidimensional (CP1 versus CP2) (Figura 7) resultou numa retenção de 77,02% da variância contida nos dados originais. O arranjo das amostras apresentadas no gráfico confirma o agrupamento obtido na análise de agrupamento.

Tabela 12. Correlação entre variáveis e componentes principais, usando Ba e Mehlich-1.

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3
Fe _{DCB}	-0.93	0.29	0.22
Fe _{OX}	-0.79	0.57	0.09
Fe ₂ O ₃	-0.94	0.21	0.20
% Argila	-0.96	0.09	0.14
Gt/(Gt+Hm)	0.33	0.35	-0.72
Ct/(Ct+Gb)	0.89	-0.26	0.15
MO	-0.70	0.28	-0.38
pH CaCl ₂	-0.48	-0.74	-0.27
CTC	-0.78	-0.32	-0.38
Ba total	-0.41	-0.73	0.39
Mehlich-1	-0.56	-0.75	-0.27

Valores em negrito são considerados significativos ($r > 0,7$), CP1= componente principal 1, CP2= componente principal 2, CP3= componente principal 3.

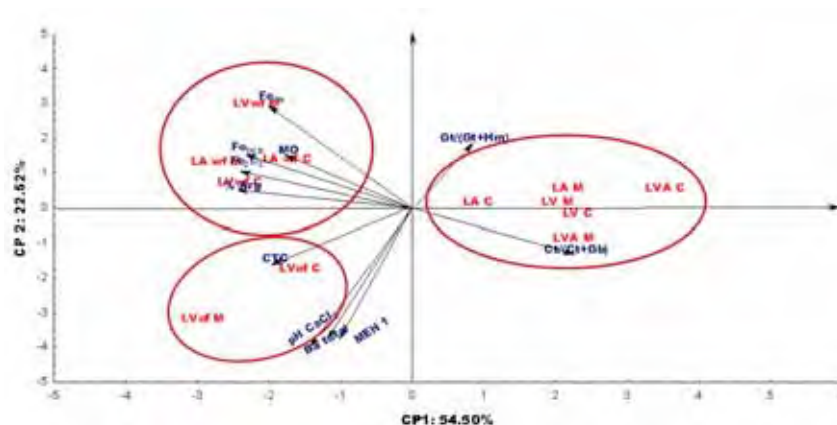


Figura 7. Gráfico bidimensional CP1 x CP2, gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial de disponibilidade de Ba extraído por Mehlich-1.

O CP1 é responsável por 54,50% da variabilidade original contida nos dados, correlacionando positivamente com a razão $Ct/(Ct+Gb)$ cuja relação caracteriza as amostras localizadas à direita do gráfico e se correlacionou negativamente com $\%argila > Fe_2O_3 > Fe_{DCB} > Fe_{OX} > CTC > MO$ em ordem decrescente, caracterizando as amostras localizadas a esquerda do gráfico, ou seja, estas amostras, Lvef M, Lvef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M, apresentam maiores teores para $\%argila$, Fe_2O_3 , Fe_{DCB} , Fe_{OX} , CTC e MO. O CP2 é responsável por 22,52% da variabilidade original remanescente, correlacionando negativamente com as variáveis Mehlich-1 $> pH_{CaCl_2} > Ba$ total, em ordem decrescente, sendo estas variáveis responsáveis pela caracterização das amostras localizadas na parte inferior do gráfico.

A Figura 8 apresenta o dendrograma da análise de agrupamento que utilizou como variáveis: Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, $\%$ argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Ba total e os teores Ba extraíveis pelo o extrator Mehlich-3.

Observa-se na Figura 8 a formação de 3 grupos muito semelhantes com os apresentados na Figura 6, apesar que, o extrator Mehlich-3 ter se destacado por apresentar maiores valores de Ba extraível, esta característica não foi determinante para mudar a estrutura do gráfico dendrograma.

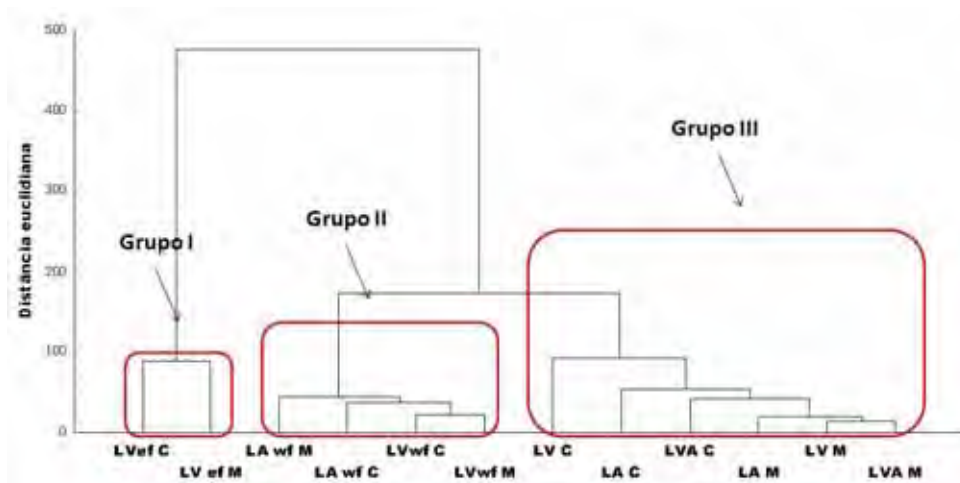


Figura 8. Dendrograma gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial disponibilidade de Ba extraído por Mehlich-3.

O CP1 é responsável por 52,40% da variabilidade original contida nos dados, correlacionando positivamente com a razão $Ct/(Ct+Gb)$ cuja relação caracteriza as amostras localizadas à direita do gráfico e correlacionou-se negativamente com $\%argila > Fe_2O_3 > Fe_{DCB} > Fe_{OX} > CTC$ em ordem decrescente, caracterizando as amostras localizadas a esquerda do gráfico, ou seja, amostras que estão a esquerda do gráfico, L Vef M, L Vef C, L A w f C, L V w f C, L A w f M, e L V w f M, apresentam maiores teores para $\%argila$, Fe_2O_3 , Fe_{DCB} , Fe_{OX} e CTC. O CP2 é responsável por 24,57% da variabilidade original remanescente, correlacionando positivamente com as variáveis Mehlich-3 e Ba total, estas variáveis são responsáveis pela caracterização das amostras localizadas na parte superior do gráfico.

A Figura 10 apresenta a análise de agrupamento que utilizou como variáveis: Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, $\%$ argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Ba total e os teores Ba extraíveis pelo o extrator DTPA.

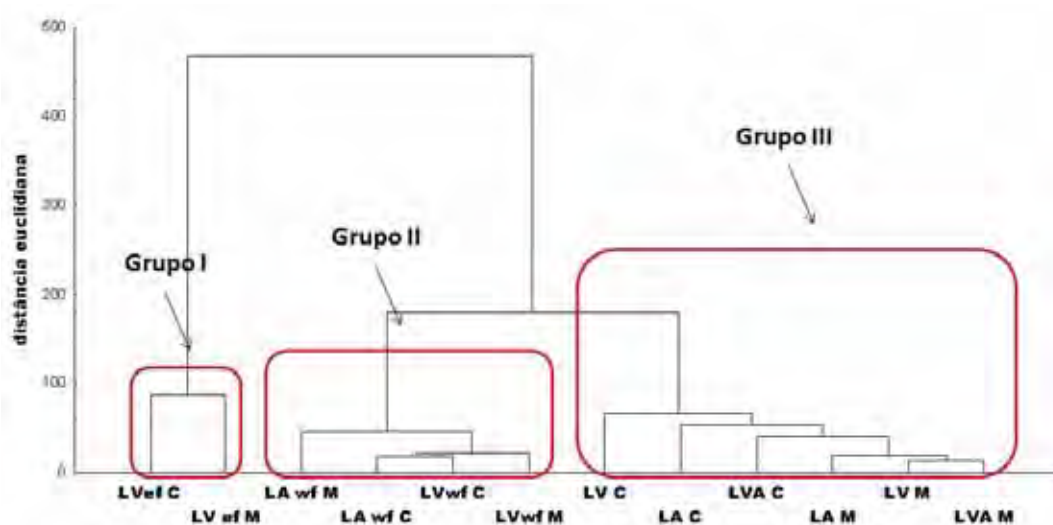


Figura 10. Dendrograma gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial disponibilidade de Ba extraído por DTPA.

Com o extrator DTPA foi possível observar no dendrograma da Figura 10 a formação de 3 grupos de solos também foi semelhante aos outros dendrogramas da Figura 6 e 8, isto deve está relacionado com as outras variáveis utilizadas nesta análise

de agrupamento.

Na análise de componente principal, foram verificados 3 autovalores superior a unidade (Tabela 14). O gráfico bidimensional (CP1 versus CP 2) (Figura 11), reteve 75,98% da variância contida nos dados originais. O arranjo das amostras apresentadas no gráfico bidimensional confirma a análise de agrupamento.

Tabela 14. Correlação entre variáveis e componentes principais.

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3
Fe _{DCB}	-0,95	-0,15	0,25
Fe _{OX}	-0,82	-0,49	0,24
Fe ₂ O ₃	-0,95	-0,11	0,21
% Argila	-0,97	0,04	0,12
Gt/(Gt+Hm)	0,33	-0,48	-0,44
Ct/(Ct+Gb)	0,90	0,22	0,11
MO	-0,69	-0,41	-0,31
pH CaCl ₂	-0,42	0,56	-0,58
CTC	-0,73	0,12	-0,56
Ba total	-0,40	0,89	0,08
DTPA	-0,31	0,83	0,16

Valores em negrito são considerados significativos ($r > 0,7$), CP1= componente principal 1, CP2= componente principal 2, CP3= componente principal 3.

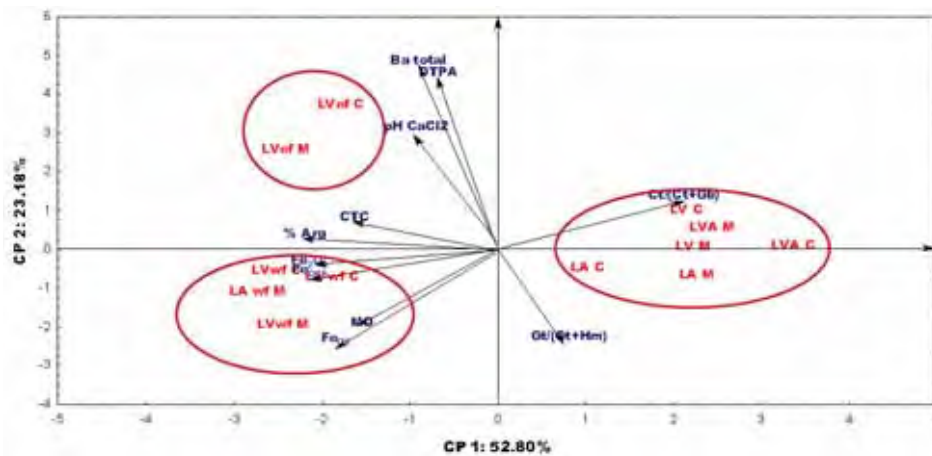


Figura 11. Gráfico bidimensional CP1 x CP2, gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial disponível de Ba extraído por DTPA.

O CP1 é responsável por 52,80% da variabilidade original contida nos dados, se correlacionando positivamente com a razão $Ct/(Ct+Gb)$ cuja relação caracteriza as amostras localizadas à direita do gráfico e correlacionou-se negativamente com $\%argila > Fe_2O_3 > Fe_{DCB} > Fe_{OX} > CTC$ em ordem decrescente, caracterizando as amostras localizadas a esquerda do gráfico, ou seja, amostras que estão a esquerda do gráfico, LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M, apresentam maiores teores para $\%argila$, Fe_2O_3 , Fe_{DCB} , Fe_{OX} e CTC. O CP2 é responsável por 23,18% da variabilidade original remanescente, correlacionando positivamente com as variáveis Ba total e DTPA, estas variáveis são responsáveis pela caracterização das amostras localizadas na parte superior do gráfico.

Para o metal pesado Cd, também foram realizadas a análise de agrupamento e de componente principal que utilizou como variáveis: Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, $\% argila$, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Cd total, os parâmetros de adsorção de Cd Ads_{max} , da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich e os teores Cd extraíveis pelo o extrator Mehlich-1.

No dendrograma da Figura 12 nota-se a formação de 2 Grupos heterogêneos, o Grupo I com os solos LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M e LVwf M, são caracterizados principalmente pelas variáveis $\%argila$, Fe_2O_3 , Cd total, Fe_{DCB} , Mehlich-1, Fe_{OX} , CTC, Ads_{max} e n. Já o Grupo II representado pelos solos LA C, LA M, LV C, LV M, LVA C e LVA M, apresentaram características contrárias ao Grupo II.

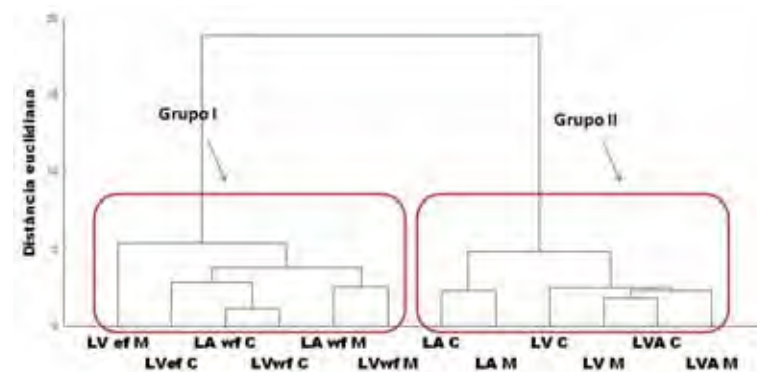


Figura 12. Dendrograma gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial disponível de Cd extraído por Mehlich-1.

Na análise de componente principal, foram verificados 3 autovalores superior a unidade (Tabela 15). O gráfico bidimensional (CP1 versus CP2) (Figura 13) reteve 79,54% da variância contida nos dados originais. O arranjo das amostras apresentadas no gráfico bidimensional confirma o agrupamento gerado na análise de agrupamento.

O CP1 é responsável por 56,91% da variabilidade original contida nos dados, correlacionando positivamente com a razão $Ct/(Ct+Gb)$ cuja relação caracteriza as amostras localizadas à direita do gráfico e correlacionou-se negativamente com %argila> Fe_2O_3 >Cd total> Fe_{DCB} >Mehlich-1> Fe_{OX} >CTC em ordem decrescente, caracterizando as amostras localizadas a esquerda do gráfico, ou seja, amostras, LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M, apresentam maiores teores para %argila, Fe_2O_3 , Cd total, Fe_{DCB} , Mehlich-1, Fe_{OX} e CTC.

Tabela 15. Correlação entre variáveis e componentes principais, usando Cd e Mehlich-1.

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3
Fe_{DCB}	-0.93	-0.30	-0.19
Fe_{OX}	-0.81	-0.53	-0.12
Fe_2O_3	-0.94	-0.24	-0.16
% Argila	-0.94	-0.16	-0.06
Gt/(Gt+Hm)	0.36	-0.43	0.76
Ct/(Ct+Gb)	0.88	0.32	-0.21
MO	-0.69	-0.22	0.30
pH CaCl2	-0.47	0.65	0.33
CTC	-0.77	0.32	0.41
Cd total	-0.93	-0.29	-0.14
Mehlich-1	-0.83	0.45	0.12
Ads _{max}	-0.43	0.86	-0.18
N	-0.44	0.77	0.00

Valores em negrito são considerados significativos ($r > 0,7$), CP1= componente principal 1, CP2= componente principal 2, CP3= componente principal 3.

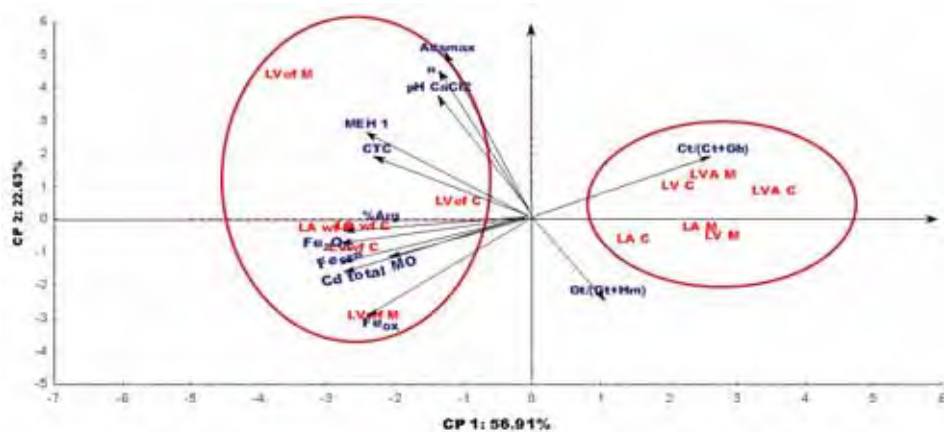


Figura 13. Gráfico bidimensional CP1 x CP2, gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial disponível de Cd extraído por Mehlich-1.

O CP2 é responsável por 22,63% da variabilidade original remanescente, correlacionando positivamente com as variáveis Ads_{max} e n , estas variáveis são responsáveis pela caracterização das amostras localizadas na parte superior do gráfico.

No CP3, apenas a variável goethita apresentou correlação significativa, ou seja, superior a 0,7, correlacionando-se positivamente com o CP3.

A figura 14 apresenta a análise de agrupamento que utilizou como variáveis: Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, % argila, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Cd total, os parâmetros de adsorção de Cd Ads_{max} , da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich e os teores Cd extraíveis pelo o extrator Mehlich-3. No dendrograma da Figura 14 observa-se a formação de 3 grupos, o Grupo I composto pelos solos (LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C) estes solos são caracterizados principalmente com elevados valores, de % de argila, Fe_2O_3 , Cd total, Fe_{DCB} , Fe_{OX} e MO, o Grupo II representado pelos solos LAwf M e LVwf M, são caracterizados pelos atributos que caracterizam o Grupo I e mais os atributos de CTC, pH_{CaCl_2} , Ads_{max} , n e Mehlich-3. O grupo III segregou os solos LA C, LV C, LA M, LV M, LVA C e LVA M, estes solos apresentaram características opostas aos Grupos I e II, sendo a predominantemente cauliníticos.

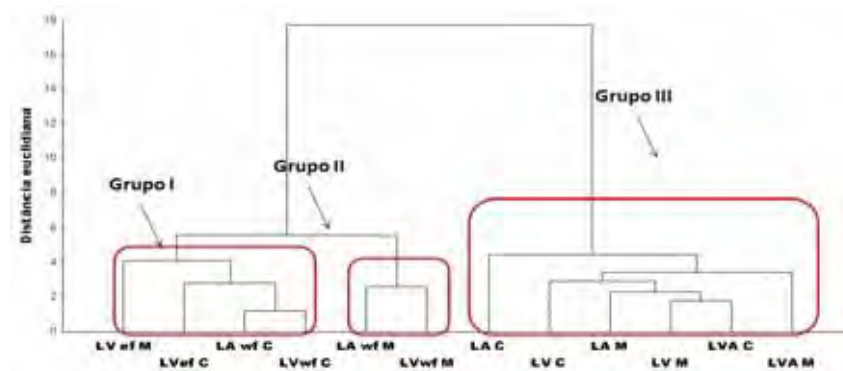


Figura 14. Dendrograma (CP1 X CP2) gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial de disponibilidade de Cd extraído por Mehlich-3.

Na análise de componente principal, foram verificados 3 autovalores superior a unidade (Tabela 16). O gráfico bidimensional (CP1 versus CP2) (Figura 15) reteve 76,32% da variância contida nos dados originais. O arranjo das amostras apresentadas no gráfico bidimensional confirma o agrupamento gerado na análise de agrupamento.

Tabela 16. Correlação entre variáveis e componentes principais, usando Cd e Mehlich-3.

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3
Fe _{DCB}	-0.95	-0.22	-0.19
Fe _{OX}	-0.84	-0.47	-0.16
Fe ₂ O ₃	-0.95	-0.16	-0.19
% Argila	-0.95	-0.11	-0.06
Gt/(Gt+Hm)	0.35	-0.50	0.63
Ct/(Ct+Gb)	0.89	0.30	-0.19
MO	-0.70	-0.21	0.36
pH CaCl ₂	-0.43	0.69	0.33
CTC	-0.73	0.27	0.51
Cd total	-0.95	-0.22	-0.16
Mehlich-3	-0.23	0.70	-0.29
Ads _{max}	-0.38	0.87	-0.01
N	-0.39	0.76	0.15

Valores em negrito são considerados significativos ($r > 0,7$), CP1= componente principal 1, CP2= componente principal 2, CP3= componente principal 3.

O CP1 é responsável por 52,33% da variabilidade original contida nos dados, correlacionando positivamente com a razão $Ct/(Ct+Gb)$ cuja relação caracteriza as amostras localizadas à direita do gráfico e correlacionou-se negativamente com $\%argila > Fe_2O_3 > Cd\ total > Fe_{DCB} > Fe_{OX} > CTC.MO$ em ordem decrescente, caracterizando as amostras localizadas a esquerda do gráfico, ou seja, amostras que estão a esquerda do gráfico (LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M) apresentam maiores teores para $\%argila$, Fe_2O_3 , $Cd\ total$, Fe_{DCB} , Fe_{OX} , CTC e MO. O CP2 é responsável por 23,99% da variabilidade original remanescente, correlacionando positivamente com as variáveis $Ads_{max} > n > Mehlich-3$, em ordem decrescente, estas variáveis são responsáveis pela caracterização das amostras localizadas na parte superior do gráfico. No CP3 nenhuma das variáveis apresentaram coeficiente de correlação superior a 0,7.

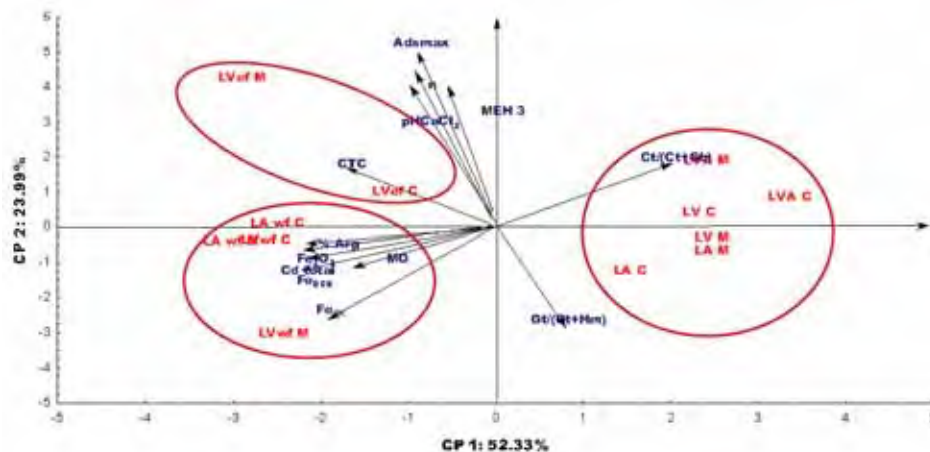


Figura 15. Gráfico bidimensional CP1 x CP2, gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial de disponibilidade de Cd extraído por Mehlich-3.

A Figura 16 apresenta a análise de agrupamento que utilizou como variáveis: Fe_{DCB} , Fe_{OX} , Fe_2O_3 , razão $Gt/(Gt+Hm)$, razão $Ct/(Ct+Gb)$, $\% argila$, MO, pH_{CaCl_2} , CTC, Cd total, os parâmetros de adsorção de Cd Ads_{max} , da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich e os teores Cd extraíveis pelo o extrator DTPA.

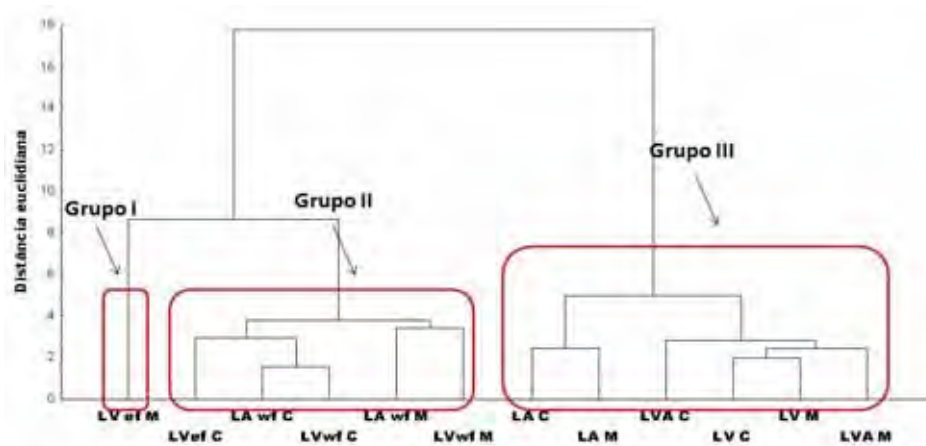


Figura 16. Dendrograma gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial de disponibilidade de Cd extraído por DTPA.

No dendrograma da Figura 16 observa-se a formação de 3 grupos, o Grupo I isolou o LVef M, sendo o solo que se destacou do Grupo II (LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M e LVwf M) por apresentar características ainda mais elevadas de % de argila, Fe_2O_3 , Cd total, Fe_{DCB} , Fe_{OX} , CTC, MO, Ads_{max} , DTPA e n. O grupo III segregou os solos LA C, LV C, LA M, LV M, LVA C e LVA M, estes solos apresentaram características opostas aos Grupos I e II, sendo a predominantemente cauliniticos.

Na análise de componente principal, foram verificados 3 autovalores superior a unidade (Tabela 17). O gráfico bidimensional (CP1 versus CP2) (Figura 17) reteve 78,87% da variância contida nos dados originais. O arranjo das amostras apresentadas no gráfico bidimensional confirma o agrupamento gerado na análise de agrupamento.

Tabela 17. Correlação entre variáveis e componentes principais.

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3
Fe _{DCB}	-0,94	0,28	0,17
Fe _{OX}	-0,82	0,52	0,10
Fe ₂ O ₃	-0,94	0,23	0,15
% Argila	-0,95	0,14	0,05
Gt/(Gt+Hm)	0,36	0,41	-0,77
Ct/(Ct+Gb)	0,88	-0,30	0,22
MO	-0,70	0,20	-0,32
pH CaCl ₂	-0,45	-0,63	-0,28
CTC	-0,76	-0,37	-0,41
Cd total	-0,94	0,28	0,13
DTPA	-0,36	-0,84	-0,15
Ads _{max}	-0,42	-0,86	0,21
N	-0,43	-0,79	0,02

Valores em negrito são considerados significativos ($r > 0,7$), CP1= componente principal 1, CP2= componente principal 2, CP3= componente principal 3.

O CP1 é responsável por 52,78% da variabilidade original contida nos dados, correlacionando positivamente com a razão Ct/(Ct+Gb) cuja relação caracteriza as amostras localizadas à direita do gráfico e correlacionou-se negativamente com %argila>Fe₂O₃>Cd total>Fe_{DCB}>Fe_{OX}>CTC.MO em ordem decrescente, caracterizando as amostras localizadas a esquerda do gráfico, ou seja, amostras que estão a esquerda do gráfico (LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M) apresentam maiores teores para %argila, Fe₂O₃, Cd total, Fe_{DCB}, Fe_{OX}, CTC e MO. O CP2 é responsável por 26,09% da variabilidade original remanescente, correlacionando negativamente com as variáveis Ads_{max}>DTPA>n, em ordem decrescente, estas variáveis são responsáveis pela caracterização das amostras localizadas na parte inferior do gráfico. No CP3 a razão Ct/(Ct+Gb) foi a única variável que apresentou coeficiente de correlação superior a 0,7.

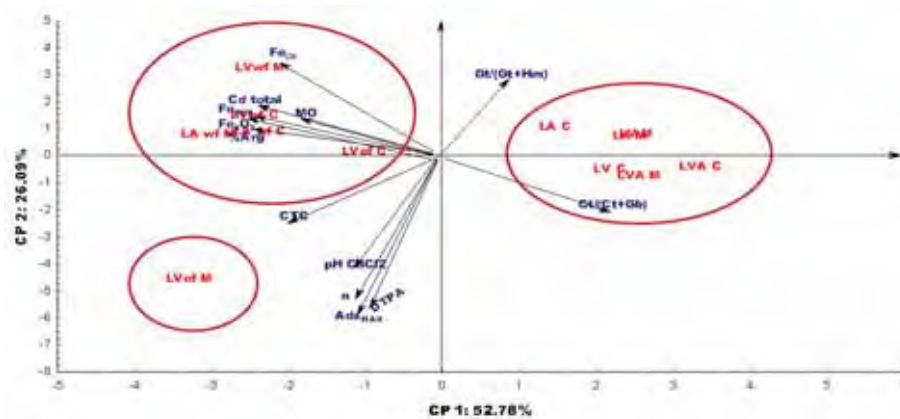


Figura 17. Gráfico bidimensional CP1 x CP2, gerado a partir das variáveis de atributos do solo e potencial disponibilidade de Cd extraído por DTPA.

Os solos que apresentaram maior potencial de disponibilidade de Cd nos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, foram os solos que apresentaram maior capacidade de adsorção e maiores coeficientes de Ads_{max} e n obtidos pela equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente. No entanto, a literatura relata que os solos que apresentam maiores capacidade de adsorção de metal pesado terão menores quantidades disponíveis destes metais para o meio ambiente (ALLOWAY, 1990; SPARKS, 1999; FORD et al., 2001; NASCIMENTO & FONTES, 2004; ALLEONI et al., 2009), contudo, se o metal pesado for adsorvido por ligação fraca, caracterizando um adsorção não específica, o processo de adsorção pode tornar-se reversível facilmente, tornando-o novamente disponível (FORD, 2001; ERNANI, 2008; ALLEONI et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2010). É importante ressaltar que os solos que apresentaram maior potencial disponível para Cd também apresentaram valores mais elevados de Cd total, o que também explica os altos teores extraíveis.

V. CONCLUSÕES

As variáveis químicas de fertilidade, variáveis granulométricas, óxidos de ferro e mineralogia influenciam na adsorção e na estimativa do potencial de disponibilidade dos metais Ba e Cd em Latossolos. O tipo de vegetação não é determinante no comportamento de Ba e Cd.

Os dados obtidos no experimento de adsorção ajustaram-se perfeitamente aos modelos de Langmuir e de Freundlich.

Os solos com maiores teores em óxidos de ferro, argila, MO, CTC, pH, apresentaram maiores valores de Ads_{max} na equação de Langmuir e de n na equação de Freundlich no entanto, estes mesmos solos apresentaram maior potencial de disponibilidade para Ba e Cd.

O potencial de disponibilidade de Ba e Cd está diretamente ligado ao teor total deste elemento no solo.

Entre os extratores usados para estimar o potencial de disponibilidade o Mehlich-3 foi o que mais se destacou tanto para o metal Ba como para Cd, o extrator Mehlich-1 apresentou sua relativa importância, e o DTPA mostrou-se uma técnica de detecção pouco sensível.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; SOARES, L. H.; ANDRADE, J. C. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.28, p.1-11, 1997.

AGUIAR, P. M. R. M.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, 2002.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, R. O. Química dos metais pesados no solo. In: **Química e mineralogia do solo**/Editores Vander de Freitas Melo, Luís Reynaldo Ferraciú Alleoni. – Viçosa, MG:SBCS, 2009, p.249-312.

ANDRIOLI, I. & CENTURION, J. F. Levantamento detalhado dos solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 27, Brasília, 1999. **Anais...** Brasília, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999. 32p.

APPEL, C. & MA, L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. **Journal Environmental Quality**, v.31, p. 581-589, 2002.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENT, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 25, n. 4, p. 729-737, 2005.

ALLEONI, L. R. F; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**/parte II aplicações. Viçosa, MG: SBCS, 2009. Cap. XII, p.70-129.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York. John Wiley & Sons, 1990. 339p.

ANJOS, A. R. M. dos. **Lixiviação de espécies químicas em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho**. 191f. Tese - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1999.]

ATSDR – **Agency for toxic substances and disease registry. 2007. Toxicological profile for barium and barium compounds**. Disponível em:

< <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf>>. Acessado em: 23 jan. 2012.

BERTONCINI, E. I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. 90f. Dissertação - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1997.

BIONDI, C. M. ; do Nascimento, C. W. A.; FABRICIO NETA, A. B. Teores naturais de bário em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1819-1836, 2011.

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

BORGES, M. **Extratabilidade do cádmio: influência de atributos de solos muito intemperizados em extratores convencionais e potencialidade de ácidos orgânicos de baixo peso molecular**. 88f. Dissertação – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2002.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Interpretação de resultados analíticos de fósforo pelos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de**

Ciência do Solo, v.32, p.1369-1377, 2008.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F. Alguns métodos e terminologias em eletroquímica de solos. In: UFV. (Org.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: UFV, 1996.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.34, p.547-557, 2003.

CALVET, R.; BOURGEOIS, S.; MSAKY, J. J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. **International Journal Environmental Analytical Chemistry**, v.39, p.31-45, 1990.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas – Boletim técnico106**. Campinas: IAC, 1986, 94p.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. ; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. V.; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS, p. 89-119, 2001.

CERRI, C. E. P. ; FEIGL, B. J. ; CERRI, C. C. . Dinâmica da matéria orgânica do solo na Amazônia. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S. da, CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Org.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Ecossistemas tropicais e subtropicais.. 2 ed. Porto Alegre-RS: Metrópole, 2008, v. 1, p. 325-358.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo** – 2005. Decisão de diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005.

COSCIONE, A.R. & BERTON, R.S. Barium extraction potencial by mustard, sunflower and castor bean. **Scientia Agricola**, v66, p59-63, 2009.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília, 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução 420, **Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.** Brasília. 2009.

COSTA, N. C.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A. & SELBACH, P. A. Contaminantes do solo e o meio ambiente. **Fundamentos de Química do Solo.** 2^a ed. Porto Alegre: Gênese, 2004, p.239-279.

COSTA, N. C.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes do solo e o meio ambiente. In: **Fundamentos de Química do Solo.** 3^a ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006, p.285.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v37, p.1323-1328, 2007.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. 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 Ciências do Solo**, v.32, p.1319-1328, 2008.

DAVIES, B. E. 'Inter-relationships Between Soil Properties and the Uptake of Cadmium, Copper, Lead and Zinc from Contaminated Soils by Radish (*Raphanus sativus* L.)'. **Journal Water, Air, and Soil Pollution**.Water, v.63, p.331–342, 1992.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácricos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.297-304, 2001.

DE FILIPPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise Química do Solo** (metodologia – 2ª edição). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1997. 26p.

DIAS, N. M.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácricos e um nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.297-304, 2001.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Energia livre da reação de adsorção de cádmio em Latossolos ácricos. **Ciência Rural**, v.33, p.829-834, 2003.

EMBRAPA, **Manual de Métodos de Análise de Solos**, 2ª edição, CNPS-Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMBRAPA. Centro Nacional e Pesquisa em Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa-Solos, 2006. 306 p.

ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes às plantas**. Lages, 2008. 229p.

FALONE, S. Z. & VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v.27, p.849-854, 2004.

FEIGL, B.J., CERRI, C.E.P., CERRI, C.C., PICCOLO, M.C., 2008. Microbial biomass in native Amazonian ecosystems and its adaptation to deforestation and pasture introduction and management. In: Myster, R.W. (Ed.), **Post-agricultural Succession in the Neotropics**. Springer, New York, pp. 247–264.

FERRAUDO, A. S. Técnicas de análise multivariada – uma introdução. Jaboticabal, 2011. **(Apostila do Curso de Análise exploratório de dados – Estatística Multivariada – Universidade Estadual Paulista/Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária)**.

FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, v.27, p.335-347, 1982.

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

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v.74, p.41-62, 2001.

GILES, C. H.; SMITH, D. & HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal Colloid Interface Science**, v.47, p.755-765, 1974.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrofotometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Piracicaba: CENA, 1998. 148p. (Série Didática, v.3).

HAIR, J.F., ANDERSON, R.E., TARHAM, R.L., BACK, W. **Análise Multivariada de dados**. Porto Alegre. RS, 5ª ed., 2005.

HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society American Journal**, v.65, p.597-612, 2001.

HOODA, P. S. **Trace elements in soils**, 2010. 618p.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied multivariate statistical analysis**, 5.ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Flórida: CRC Press, 1992.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.; **Trace elements in soils and plants**, Boca Raton: CRC Press, 1984

KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23:187-200, 1958. LETEY, J. Relationship between soil physical properties and crop production. **Advances in Soil Science**, v.1, p.277-293, 1985.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Relações entre óxidos de ferro e cor em solos caulíníficos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciências Solo**, v.07, p.27-31, 1982.

KER, J. C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Tese – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: Uma revisão. **Geonomos**, v.5, p.17-40, 1997.

LEE, C. S.; LI, X.; SHI, W. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. **Science of the Total Environment**, v.356, p.45-61, 2006.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; PAZ, R. A.; PEREIRA, O. D.; LIRA, H. L.; ITO, E. N. Structure and mechanical properties of polyamide 6/Brazilian Clay nanocomposites. **Materials Research**, v.12, p.165-168, 2009.

LENNTECH – Water treatment solutions. **Propriedades químicas del Bario**. Disponível em: < <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ba.htm>>. Acessado em: 30 jun. 2011.

LIMA, A. L. Bário no Sistema Solo-Planta. Jaboticabal, FCAV/UNESP, 2009. **Seminário...2009**. Disponível em: <www.ambientenet.com.br> Acessado em: 18 jun. 2009.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society America Journal**, v.42, p.421-428, 1978.

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E.; OLIVEIRA, C. V.; BELLIS, V. M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, p.291-299, 2009.

LOPES; A. S.; GUILHERME, L. R. G. Interpretação de análise de solo: conceitos e aplicações. **Boletim Técnico**. UFLA, 2006. 48p.

LOPES, C. Adsorção e compartimentos de cobre e zinco em latossolo vermelho com aplicação de dejetos suínos. Lages, 2009. 81p. Dissertação (Mestrado) Centro de Ciências agroveterinária/UDESC.

MANLY, B. J. F. **Métodos estatísticos multivariados: uma introdução**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 229p.

MANTOVANI, J. R.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; ALVES, W. L. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, p.371-378, 2004.

MCBRIDE, M. **Environmental chemistry of soils**. Oxford University Press, Inc. 1994, 406 p.

MEHLICH, A. Mehlich – 3 soil test extractant: a modification of Mehlich – 2 extractant. **Communications Soil Science Plant Analysis**, v.15, p.1409-1416, 1984.

MENHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Mineralogy**, v.07, p.317-327, 1960.

MELO, G. M. P.; MELO, V. P. & MELO, W. J. **Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola**. 98p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>> Acesso em: 04 mai. 2011.

MERLINO, L. C. S. **Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em**

Latossolo que recebeu lodo de esgoto por onze anos consecutivos. 92f. Dissertação - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Jaboticabal, 2010.

MERLINO, L. C. S.; Melo, W. J.; MACEDO, F. G. ; GUEDES, A. C. T. P. ; RIBEIRO, M. H.; Melo, V. P.; Melo, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.2031-2039, 2010.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo.** Porto Alegre: Genesis, 2000, 173 p.

MEURER, E. J. Fatores que influenciam o crescimento e o desenvolvimento das plantas. In: Roberto Ferreira Novais; Victor Hugo Alvarez V; Nairam Felix de Barros; Renildo Lucio F. Fontes; Reinaldo Bertola Cantarutti; Julio Cesar Lima Neves. (Org.). **Fertilidade do Solo.** 1 ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, p. 65-90.

MOITA NETO, J. M. **Estatística multivariada:** uma visão didática-metodológica. Críticanarede.com. Disponível em:
<http://www.mat.ufrgs.br/~viali/cursos/ceea/multi/textos/Moita_Neto.pdf>. Acessado em: 07 jan. 2012.

MONTANARI, R.; MARQUES JÚNIOR, J.; CAMPOS, M. C. C.; SOUZA, Z. M.; CAMARGO, L. A. Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. **Revista Ciência Agronômica**, v.41, p.191-199, 2010.

MOUTA, E. R.; MELO, W. J.; SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção de selênio em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.32, p.1033-1041, 2008.

MUSTAFA, G.; SINGH, B; KOOKANA, R. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations, **Chemosphere**, v.57, p.1325-1333, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A. & FONTES, R. L. F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.28, p.965-971, 2004.

NOGUEIRA, T. A. R.; MELO, W. J.; NOGUEIRA, T. A. R.; FONSECA, I. M.; MARQUES, M. O.; HE, ZL. Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long-term field study. **Journal of Hazardous Materials**, v.181, p.1148-1157, 2010.

NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **European Journal of Soil Science**, v.12, p.294-306, 1961.

NRIAGU, J. O., PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. **Nature**, v.333, p.134-139, 1988.

OLIVEIRA, J. B.; MENK, J.R.F.; ROTTA, C.L. **Levantamento semidetalhado dos solos do estado de São Paulo**. Mapa escala 1:100.000. Campinas, SP: Instituto Agrônômico, 1977.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 247f. Tese - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.848-855, 2010.

OLIVEIRA, T. M. M.; MENDES, A. M. S.; MORAES, M. J. A.; DUDA, G. P. Disponibilidade de cádmio em diferentes solos do Rio Grande do Norte. **Revista Caatinga**, v. 21, p. 57-63, 2008.

PEIXOTO, F. G. T. **Biomassa microbiana e atividade enzimática em solos do Estado de São Paulo sob vegetação nativa e cultivados**. Dissertação – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Jaboticabal, 2010.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M. & COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.523-532, 2005.

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

PRADO, H. **Pedologia Fácil Aplicações na Agricultura**. Piracicaba. 105p. 1ª edição. 2007.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Agronômica Ceres, Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1991. 343p.

RAIJ, B. V. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Communications Soil Science Plant Analysis**, v.25, p.799-816, 1994.

RAIJ, B. V.; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agronômico, p. 56 – 59. 1997. (Boletim Técnico 100).

RAIJ, B.V.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análises químicas para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285p.

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

REVOREDO, M. D. & MELO, W. J. Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo. **Bragantia**, v.65, p.679-685, 2006.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, v.43, p.137-154, 2008.

SCHROEDER, H. A. Essential trace metals in man: copper. **Journal of Chronic Diseases**, v.19, p.1007-1034. 1966.

SCHULIN, R.; CURCHOD, F.; MONDESHKA, M.; DASKALOVA, A.; KELLER, A. Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). **Geoderma**, v.140, p.52–61, 2007.

SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, v.32, p.36-44, 1984.

SCHWERTMANN, U. et al. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, v.27, p.105-112, 1979.

SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C.; RODRIGUES, M. G. F. Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (Estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. **Cerâmica**, v.55, p.11-17, 2009

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 202f. Tese - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F. Adsorção de boro em solos ácidos em função da variação do pH. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.32, p.111-120, 2008.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Effect of ionic strength and pH on cadmium adsorption by Brazilian variable charge soils. **Communications Soil Science Plant Analysis**, v.40, p.2132-2151, 2009.

SODRÉ, F. F., LENZI, E., COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, p.324-330, 2001.

SPARKS, D.L. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: SPARKS, D.L. **Soil physical chemistry**. 2.ed. New York, CRC Press, 1999. p.135-192.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 276p.

SPOSITO, G. et al. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society America Journal**, v.46, p.260-264, 1982.

TECNIFICANDO O CAMPO. **Solos do cerrado**. Disponível em <<http://agronotopia.blogspot.com/2011/12/solos-do-cerrado-amaioria-dos-solos-da.html>>. Acessado em 23 dez. 2011.

TEIXEIRA, S. A. *Medicina holística a harmonia do ser humano*. 2. Ed. Rio de Janeiro: **Elsevier**, 2003. 288p.

UEHARA, G. & GILLMAN, G.P. **The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays**. Boulder: Westview Press, 1981. 170p.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for barium**. Washington: EPA, 2005. 80p. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/homepage/eco-ssl_barium.pdf>. Acessado em: 18 fev. 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. METHOD 3051A. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/storet/archive/modern/doc/FieldLabAnltPrctAndEqpDetail.pdf>>. Acessado em: 30 jun. 2010.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Technical Factsheet on: Barium**. Disponível em:

<<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/historical/upload/Archived-Technical-Fact-Sheet-on-Barium.pdf>>. Acessado em: 13 jan. 2012.

VEGA, F. A.; COTOVELO, E. F.; CERQUEIRA, B.; ANDRADE, M. L. Enrichment of marsh soils with heavy metals by effect of anthropic pollution. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p.1056-1063, 2009.

VICINI, L. **Análise multivariada da teoria à prática**. 215f. Monografia - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2005.

ZWICK, W. R. & VELICER, W. F. Factors influencing four rules for determining the number of components to retain. **Multivariate Behavioral Research**, v.17, p.253-69 Apr 1982.

WEBER, O. L. S.; CHITOLINA, J. C.; CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.29, p.867-873, 2005.

WU, J.; NORVELL, W. A.; WELCH, R. M. Kriging on highly skewed data for DTPA-extractable soil Zn with auxiliary information for pH and organic carbon. **Geoderma**, v.134, p.187-199, 2006.