

ROMILDO NICOLAU ALVES

**AVALIAÇÃO DE UM FOSFATO NATURAL E TERMOFOSFATOS QUANTO
AOS TEORES TOTAIS DE METAIS PESADOS E À DISPONIBILIDADE DE
MICRONUTRIENTES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “Magister Scientiae”

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2003

ROMILDO NICOLAU ALVES

**AVALIAÇÃO DE UM FOSFATO NATURAL E TERMOFOSFATOS QUANTO
AOS TEORES TOTAIS DE METAIS PESADOS E À DISPONIBILIDADE DE
MICRONUTRIENTES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “Magister Scientiae”

APROVADA: 10 de março de 2003

Prof. Renildes Lúcio F. Fontes
(Conselheiro)

Prof. Ivo Jucksch
(Conselheiro)

Prof. Júlio César Lima Neves

Prof. Raphael Bragança Alves Fernandes

Prof^a. Cristine Carole Muggler
(Orientadora)

A Deus, pela beleza da vida

A meus pais, pelo incentivo

À minha futura esposa Ana Verônica

A meus irmãos, especialmente o Rinaldo

A meus sobrinhos, Monalisa, Carlos e Daniel

À minhas cunhadas, Séfora e Vânia

AGRADECIMENTO

A UFV, pela oportunidade de realizar o curso, e ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

À Ana Verônica, pelo amor.

Aos professores Renildes Lúcio F. Fontes, Ivo Jucksch e à professora Cristine Carole Muggler, pelas críticas e sugestões durante a elaboração deste trabalho.

Ao professor Júlio César Lima Neves, pela ajuda durante a fase final deste trabalho, sem a qual este trabalho não teria sido concluído.

Ao professor Raphael Bragança Alves Fernandes, pelas preciosíssimas críticas e sugestões.

Ao professor Marcos Gervasio “Happy” (UFRuralRJ), pela amizade e pelo incentivo ao meu ingresso na pós-graduação.

Aos amigos Aldrin, Renato S. Bastos, Samuel Ângelo, Felipe “Felipão”, pela salutar amizade, aos quais desejo muita felicidade e sucesso.

Ao Renildes “Rennê”, pelo convívio, apoio e os momentos de descontração.

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial, a Luciana, a Júnia, a Carlinhos, pela cordialidade e pela atenção, e a Carlos Fonseca, pela amizade e pela ajuda durante a fase de laboratório.

BIOGRAFIA

ROMILDO NICOLAU ALVES, filho de Raimundo Alves e Dalila Nicolau Alves, nasceu em Crato, CE, em 13 de setembro de 1974.

Em 1992, concluiu o curso de Técnico Agrícola na Escola Agrotécnica Federal do Crato, CE. Ingressando no curso de Licenciatura em Ciências Agrícolas na UFRuralRJ em 1996, concluindo o mesmo em 2000.

Em 2000, iniciou o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, defendendo a tese em 2003.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS.....	viii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1. Metais pesados em adubos fosfatados.....	2
2.2. Dinâmica de metais pesados no solo.....	2
2.3. Extratores de metais pesados.....	7
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	9
3.1. Adubos utilizados.....	9
3.2. Solos.....	9
3.3. Análise granulométrica dos adubos.....	11
3.4. Determinação dos teores totais de metais pesados nos adubos FN, TF1 e TF2.....	11
3.5. Determinação dos teores de metais pesados nos extratos obtidos pela adição de soluções de HCl 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} mol L ⁻¹ ao FN, TF1 e TF2.....	12
3.6. Montagem do experimento com a adição dos adubos aos solos.....	12
3.7. Determinação da disponibilidade dos metais nos solos em resposta à adição dos adubos FN, TF1 e TF2.....	13
3.8. Procedimento estatístico.....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15

4.1. Teores totais de metais pesados nos adubos.....	15
4.2. Teores de metais pesados determinados nos materiais, após extração com soluções de HCl em diferentes concentrações.....	18
4.3. Disponibilidade dos micronutrientes após incubação dos adubos fosfatados com solos e extrações com Mehlich-1.....	21
5. CONCLUSÕES.....	28
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

LISTA DE QUADROS

	Página
1 Características físicas e químicas do LV e do LVA.....	10
2 Mineralogia da fração argila, estimada a partir dos teores de óxidos pelo ataque sulfúrico, e valores de Ki e Kr das amostras dos solos.....	11
3 Teores totais de metais pesados nos adubos fosfatados de baixa solubilidade, após dissolução com ácido fluorídrico (HF) e perclórico (HClO ₄).....	16
4 Quantidade de metais pesados incorporados por hectare de solo pela aplicação de adubos fosfatados de baixa solubilidade.....	18
5 Número de aplicações dos produtos para atingir o valor crítico do metal pesado no solo.....	18
6 Teores de metais pesados totais e extraídos com diferentes concentrações de HCl de adubos fosfatados.....	20

7 Teores de Zn disponíveis com solução de Mehlich-1 após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, presença e ausência de calagem.....	23
8 Teores de Ca trocável e $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, ambos com e sem calagem.....	23
9 Teores de Mn extraídos com solução de Mehlich-1 após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, ambos com e sem calagem.....	26
10 Teores de Fe extraídos com solução de Mehlich-1 após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, ambos com e sem calagem.....	26
11 Teores de Cu extraídos com solução de Mehlich-1 após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, ambos com e sem calagem.....	27

RESUMO

ALVES, Romildo Nicolau, M. S., Universidade Federal de Viçosa, Março de 2003.
Avaliação de um fosfato natural e de termofosfatos quanto aos teores totais de metais pesados e à disponibilidade de micronutrientes. Orientadora: Cristine Carole Muggler. Conselheiros: Renildes Lúcio F. Fonte e Ivo Jucksch.

Os adubos fosfatados podem ser fontes de metais pesados para o sistema solo-planta. Diversos trabalhos têm detectado teores elevados desses metais em adubos fosfatados. Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivos: analisar um fosfato natural (FN) e dois termofosfatos (TF1 e TF2) quanto aos teores totais de metais pesados; determinar a extração dos metais pesados presentes nos adubos após o tratamento com diferentes concentrações de HCl e avaliar a disponibilidade dos metais pesados, pelo extrator Mehlich-1, após 23 dias de incubação dos adubos em um Latossolo Vermelho (LV) e em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), na presença e ausência de calagem. Em relação aos teores totais, foi verificado que todos os adubos podem contribuir para o enriquecimento do solo por, pelo menos, um metal pesado, uma vez que FN apresentou teores elevados de Zn, Cd, Cr e Pb; TF1 e TF2 de Zn, Cd, Cu, Ni, Pb e Cr. No entanto, o Mn apresentou-se em quantidade elevada somente no TF2. Diante dos teores totais detectados nos adubos, atenção especial deve ser direcionada ao uso dos termofosfatos (TF1 e TF2), já que esses apresentaram teores extremamente elevados principalmente de Zn. Quando os adubos foram tratados com as diferentes concentrações de HCl, destacou-se a concentração de 0,1 mol L⁻¹ por proporcionar extração de maiores teores de metais pesados. As concentrações de HCl 0,01 mol L⁻¹ e HCl 0,001 mol L⁻¹ mostraram reduzida eficiência na extração de metais pesados. Quanto à avaliação da disponibilidade dos metais através do extrator Mehlich-1, apenas foi possível obter leitura de Zn, Mn, Fe e Cu. No caso do Cu, não foram obtidas leituras quando se elevou

o pH dos solos. De uma forma geral, a calagem reduziu os teores disponíveis dos metais nos solos. Após a incubação do FN com os solos, verificou-se acréscimo na disponibilidade dos metais quando o FN foi incubado no LV com calagem; em relação à incubação do FN no LVA, não houve aumento dos teores disponíveis dos metais tanto na ausência quanto na presença de calagem. Os termofosfatos, em geral, elevaram os teores disponíveis dos metais nos solos, tanto na ausência quanto na presença de calagem.

ABSTRACT

ALVES, Romildo Nicolau, M.S., Universidade Federal de Viçosa, March, 2003.
Natural phosphates and thermal-phosphates evaluation concerning the heavy metals total contents and the micro-nutrients availability. Advisor: Cristine Caroline Muggler. Committee members: Renildes Lúcio F. Fonte and Ivo Jucksch.

The phosphate fertilizers can be heavy metal sources for the soil-plant system. Several studies have detected high contents of these metals in phosphate fertilizers. Therefore, the objective of the present study was: to analyze a natural phosphate (NP) and two thermal-phosphates (TF1 and TF2) concerning their heavy metals total contents; to determine the extraction of the heavy metals present in the fertilizers after treatment with different HCl concentrations, and to evaluate the heavy metals availability, through the Mehlich-1 extractor, after 23 days of incubation of the fertilizers in a Latossolo Vermelho (LV) and in Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), in the liming of the soil presence and absence. Concerning the total contents, it was seen that all the fertilizers can contribute for the soil enrichment by, at least, one heavy metal, since NP showed high contents of Zn, Cd, Cr and Pb; TF1 and TF2 of Zn, Cd, Cu, Ni, Pb and Cr. However, the Mn only showed a high quantity in TF2. Considering the total contents detected in the fertilizers, special attention should be given to the use of thermal-phosphates (TF1 and TF2), since they showed extremely high contents, specially of Zn. When the fertilizers were treated with different HCl concentrations, the 0,1 mol L⁻¹ concentration was outstanding for providing the highest heavy metals extraction. The HCl 0,01 mol L⁻¹ and HCl 0,001 mol L⁻¹ concentrations showed a reduced efficiency in extracting heavy metals. As for the evaluation of the metals availability through the Mehlich-1 extractor, it was only possible to read Zn, Mn, Fe and Cu. In the Cu case,

there were no readings when the pH in the soils was elevated. In a general way, the liming in the soil reduced the metals in the soil available contents. After the incubation of the NP in the soils, an increase in the metals availability when the NP was incubated in the LV with the liming of the soil was verified; in relation to the incubation of the NP in the LVA, there was no increase in the metals available contents whether in the liming in the soil presence or absence. The thermal-phosphates, in general, increased the metals in the soils available contents, whether in the liming in the soil presence or absence.

1. INTRODUÇÃO

Os adubos fosfatados podem ser importante fonte de metais pesados para o solo (ADRIANO, 1986; AMARAL SOBRINHO *et al.* 1992; SILVA, 1994). Segundo AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992), adubos como o termofosfato Yoorin, contendo 3.000 mg kg^{-1} de Ni, podem estar contribuindo para o incremento desse elemento no sistema solo. Também SILVA (1994), ao analisar adubos fosfatados de baixa solubilidade, concluiu que esses podem enriquecer o solo com Pb e Ni.

De acordo com ALLOWAY (1990), os metais pesados têm sido definidos como elementos químicos que apresentam peso específico maior do que 6 g cm^{-3} . Essa definição, segundo o mesmo autor, é ambígua, uma vez que inclui metais essenciais, metais não essenciais, e até mesmo não metais, como o arsênio.

Mesmo metais pesados essenciais, quando absorvidos pelas plantas em quantidades elevadas, podem se tornar fitotóxicos. No caso dos metais pesados não essenciais, esses podem ser fitotóxicos até mesmo quando absorvidos em baixas quantidades (SIMÃO e SIQUEIRA, 2001).

O enriquecimento do solo por metais pesados preocupa, uma vez que estudos têm mostrado que alguns vegetais podem acumular elevados teores de metais pesados sem demonstrarem sintomas de fitotoxicidade, contribuindo assim para o aumento dos teores desses metais na cadeia alimentar (KABATA-PENDIAS e ADRIANO, 1995).

No presente trabalho, a hipótese é que os adubos fosfatados estão contribuindo para o aumento de metais pesados no solo. Assim, foram analisados adubos fosfatados quanto aos teores totais de metais pesados; determinada a extração de metais pesados dos adubos após o tratamento com diferentes concentrações de HCl, e avaliada a disponibilidade dos metais pesados após a incubação dos adubos com solos de diferentes texturas, com e sem calagem.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais pesados em adubos fosfatados

WILLIAMS e DAVID (1972) e AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992) encontraram teores elevados de metais pesados em adubos fosfatados de baixa solubilidade. De acordo com esses últimos autores o uso do adubo termofosfato Yoorin é preocupante, em razão de conter 3.000 mg kg⁻¹ de Ni.

Segundo SILVA (1994), os fosfatos naturais e termofosfatos podem contribuir a médio e longo prazo para a contaminação do solo com metais pesados, principalmente, Ni e Pb. Esse autor encontrou 274 mg kg⁻¹ de Ni e 147 mg kg⁻¹ de Pb em um fosfato natural, 306 mg kg⁻¹ de Ni e 114 mg kg⁻¹ de Pb em outro fosfato natural e 201 mg kg⁻¹ de Ni e 227 mg kg⁻¹ de Pb em um termofosfato.

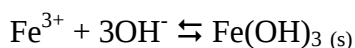
Os adubos fosfatados são as principais fontes de contaminação dos solos por metais pesados. Elementos tais como o As, F, Cd, Th e U também podem se acumular nos solos em consequência do uso desses adubos, devendo-se ressaltar que As, Cd e F são os elementos que mais necessitam de atenção (McLAUGHLIN *et al.* 1996).

KPOMBLEKOU e TABATABAI (1994) encontraram em rochas fosfatadas provenientes de jazidas da África, da América do Norte e da América do Sul teores totais variáveis de metais pesados, alertando que as atuais jazidas de extração dessas rochas apresentam muito mais impurezas do que aquelas exploradas em décadas passadas.

2.2. Dinâmica de metais pesados no solo

O Fe pode ser encontrado na solução do solo como Fe³⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃⁻, Fe(OH)₄⁻² e Fe²⁺. Essa última forma, em solos bem arejados, normalmente ocorre em proporção pequena, exceto em condições de elevada acidez (MALAVOLTA, 1994; BORKERT *et al.* 2001).

A solubilidade do Fe em solo bem arejado é, basicamente, controlada pela solubilidade dos óxidos hidratados de Fe³⁺; essa solubilidade pode ser representada pela equação (BATAGLIA, 1991):



Assim, com a elevação pH do solo o Fe tende a precipitar. A cada elevação de uma unidade do pH do solo ocorre uma redução de 1000 vezes na concentração de Fe^{3+} em solução. Porém, com relação ao Fe^{2+} , essa redução é de 100 vezes; este, ao contrário do Fe^{3+} , é considerado a principal forma de Fe absorvida pelas plantas nas condições normais do solo.

A química do Fe não permite que se espere muito ferro solúvel nas faixas normais de pH do solo, mesmo em condições de solos ácidos, pois o Fe solúvel no solo tende a coordenar-se com moléculas de água e a hidrolisar-se, formando assim um produto de baixa solubilidade (AMARAL, 1993).

O potencial redox do solo é outro fator importante na disponibilidade do Fe. Em condições redutoras, por exemplo, áreas inundadas, ocorrem maior disponibilidade de Fe devido à redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} . Essa redução, no entanto, depende também da atividade de microrganismos anaeróbicos heterotróficos, os quais obtêm energia a partir da oxidação de compostos orgânicos do solo. Logo, a presença de matéria orgânica e microrganismos são de extrema importância, uma vez que apenas a presença da água não é suficiente para causar a redução do Fe (ALMEIDA, 1993).

No solo, o Mn pode ser encontrado: na solução como íon Mn^{2+} e, ou, complexado a compostos orgânicos solúveis; na forma trocável; complexado a matéria orgânica; e como óxidos e hidróxidos (MALAVOLTA, 1994).

A disponibilidade do Mn no solo é afetada pelo pH, potencial redox (GODO e REISENAUER, 1980; BORKERT, 1991) e pela matéria orgânica (MALAVOLTA, 1994; BORKERT *et al.* 2001). Segundo ALMEIDA (1993), com a elevação do pH e, ou em condições de oxidação, a concentração de Mn^{2+} no solo se reduz, o que se deve a passagem de Mn^{2+} para Mn^{3+} e Mn^{4+} , que ao se ligarem com o oxigênio, formam óxidos, que por sua vez, precipitam, tornando o Mn não disponível para as plantas.

Com a redução do potencial redox, os teores de Mn^{2+} na solução do solo tendem a se elevar. Essa elevação é devida, principalmente, à dissolução dos óxidos de Mn causada pelo excesso de água, presença de matéria orgânica e intensa atividade microbiológica anaeróbica (BORKERT, 1991).

A matéria orgânica possui elevada capacidade de reter não apenas o Mn, mas também outros metais pesados como o Fe, Zn e Cu. Isso se deve, principalmente, ao fato da matéria orgânica reter cátions que possuem mais de uma valência, formando assim, complexos de coordenação. Esses complexos fazem com que esses metais não sejam facilmente trocáveis na solução do solo (BORKERT, 1991).

O Zn presente no solo pode ser encontrado nas seguintes formas: íon na solução do solo; complexado com a matéria orgânica; presente nos sítios de troca no complexo sortivo do solo; adsorvido em oxihidróxidos de Fe, Al e Mn; adsorvido em minerais primários e secundários; e precipitado em compostos poucos solúveis (ALMEIDA, 1993).

A disponibilidade do Zn no solo está relacionada com o pH, constituintes minerais e matéria orgânica (ADRIANO, 1986). Com a elevação do pH, a disponibilidade do Zn tende a diminuir (WHITE e CHANEY, 1980; CAMARGO *et al.* 1982; ADRIANO, 1986; ALMEIDA, 1993; MATOS *et al.* 2001). Essa redução da disponibilidade pode ser atribuída tanto à precipitação do Zn em forma de hidróxido, carbonato ou zincato de cálcio, como a adsorção na superfície dos carbonatos (ADRIANO, 1986). No entanto, dentre os carbonatos de cálcio e magnésio, destaca-se este último por apresentar maior poder de adsorção de Zn (BORKERT, 1991).

A cada acréscimo de uma unidade de pH ocorre diminuição de 100 vezes na concentração do Zn em solução. Diante disso, LINDSAY (1991) concluiu que aplicações elevadas de calcários podem ocasionar deficiência de Zn para as plantas. KING (1988) constatou que o pH foi a propriedade que mais influenciou na disponibilidade desse elemento.

Constituintes minerais como os óxidos podem reduzir a concentração do Zn na solução do solo (KING, 1988; ELLIOTT *et al.* 1986). De acordo com KING (1988) o Zn adsorvido se correlacionou com os óxidos de Fe extraídos com ditionito. BARROW (1993) ressalta que a retenção do Zn por óxidos se encontra diretamente relacionada com o pH do solo, uma vez que, com a elevação do pH do solo, esses óxidos tendem a apresentar maior número de cargas negativas, resultando em maior retenção de Zn.

A matéria orgânica pode reduzir a disponibilidade do Zn no solo, fato atribuído à formação de quelatos (SOUZA e FERREIRA, 1991). WHITE e CHANEY (1980) verificaram que a matéria orgânica pode ser mais eficiente que os óxidos de Fe e Mn em reduzir a disponibilidade do Zn no solo. No entanto, ausência de correlação entre os teores de Zn e matéria orgânica também é relatado na literatura (KING, 1988; MATOS *et al.* 2001).

O Ni pode-se encontrar no solo: na solução do solo em forma iônica livre ou complexado com ligantes minerais ou orgânicos; em sítios usuais ou específicos de adsorção; adsorvido ou ocluído com óxidos e hidróxidos; e fixo na rede cristalina de minerais de argilas, em resíduos orgânicos e microrganismos (ADRIANO, 1986).

A disponibilidade do Ni no solo é influenciada pelo pH, matéria orgânica e textura (ADRIANO, 1986). Segundo KING (1988) e MALAVOLTA (1994), o pH foi à propriedade de solo que mais afetou a disponibilidade do Ni.

KING (1988) verificou que após adicionar Ni em solos com elevados teores de matéria orgânica, 90 a 95% do Ni ficaram retidos na fração orgânica. Quanto à textura, tem se observada redução na disponibilidade do Ni em solos de texturas mais argilosas (ADRIANO, 1989).

No solo, o Cr pode estar: na solução do solo; adsorvido ao complexo de troca ou aos óxidos de Fe e Mn; na matéria orgânica; e precipitado como compostos que podem ser altamente insolúveis ou poucos solúveis (ADRIANO, 1986; MALVOLTA, 1994).

O Cr apresenta comportamento diferenciado no solo, em função do pH e do potencial redox predominantes. O Cr pode estar presente em quatro formas: duas em estado de oxidação três, Cr^{3+} e CrO_2^- ; e duas em estado de oxidação seis, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} (BARTLETT e KIMBLE, 1976).

O Cr no estado de oxidação seis é considerado de maior mobilidade no solo e de maior toxidez para planta, ao contrário de que quando presente no estado de oxidação três (ADRIANO, 1986), já que quando em estado de oxidação três é considerado indisponível para as plantas (MALAVOLTA, 1994).

A matéria orgânica do solo pode atuar como agente transformador do estado de oxidação do Cr, reduzindo sua disponibilidade. Essa transformação se dá pela capacidade que a matéria orgânica possui de reduzir o Cr do estado de oxidação seis para o três (ADRIANO, 1986). De acordo com BARTLETT e KIMBLE (1976), solos com baixos teores de matéria orgânica podem apresentar baixa capacidade de redução do Cr seis.

O Pb normalmente acumula-se no horizonte superficial do solo; esse acúmulo tem sido atribuído principalmente à sua adsorção pela matéria orgânica (ADRIANO, 1986; MALAVOLTA, 1994).

A disponibilidade do Pb no solo está relacionada com o pH, textura e matéria orgânica (ADRIANO, 1986). A elevação do pH do solo reduz a disponibilidade desse elemento, sendo isto atribuído, principalmente, à precipitação do Pb com hidróxido, fosfato, carbonato e a formação de complexos com a matéria orgânica (MALAVOLTA, 1994). OXIAN e SHOKHIFARD (1989), ao diminuir o pH do solo de 7,0 para 4,5, observaram acréscimo de Pb na fração trocável do solo, o que ocasionou maior disponibilidade desse elemento para plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.).

Trabalhos como o de ELLIOTT *et al.* (1986) mostram a influência da textura do solo sobre a disponibilidade do Pb. Esses autores verificaram que, mesmo após a remoção da matéria orgânica de um solo com 5% de argila, 17,5% de silte e 77,5% de areia, o Pb permaneceu como o metal menos disponível. Essa afinidade do Pb por constituintes minerais do solo é também ressaltada por SIMÃO e SIQUEIRA (2001).

A matéria orgânica pode reduzir a disponibilidade do Pb no solo, conforme relatos de ELLIOTT *et al.* (1986), KING (1988), SIMÃO e SIQUEIRA (2001) e MATOS *et al.* (2001). De acordo com KING (1988), após adição de Pb, a matéria orgânica foi responsável por 97% do Pb retido em amostras de solo.

No solo, o Cu pode ser encontrado: na solução do solo, o qual pode estar tanto na forma iônica como complexado a matéria orgânica; adsorvido a sítios normais de troca iônica; adsorvido a sítios específicos; ocluído em óxidos; na matéria orgânica e em organismos vivos; e na rede estrutural de minerais primários e secundários (ADRIANO, 1986).

O pH e a matéria orgânica influenciam a disponibilidade do Cu no solo (ADRIANO, 1986; FERREIRA e CRUZ, 1991). Com a elevação do pH do solo tem-se observado redução na disponibilidade de Cu (ADRIANO, 1986; FERREIRA e CRUZ, 1991; MALAVOLTA, 1994).

A influência da matéria orgânica sobre a redução na disponibilidade do Cu no solo é largamente citada na literatura (ADRIANO, 1986; ELLIOTT *et al.* 1986; FERREIRA e CRUZ, 1991; MALAVOLTA, 1994; MATOS *et al.* 2001). No entanto, de acordo com IGUE e PAVAN (1984), constituintes da matéria orgânica podem ter influências diferentes na disponibilidade do Cu no solo. Segundo esses autores, os ácidos húmicos formam complexos mais estáveis do que os ácidos fúlvicos; motivo pelo qual os ácidos fúlvicos podem deixar o Cu mais disponível.

O Cd pode ser encontrado na solução podendo estar na forma iônica ou complexado a ligantes orgânicos e inorgânicos; adsorvido por atração eletrostática em sítios de carga negativa de argilas, partículas orgânicas e oxihidróxidos; adsorvido ou coprecipitado com oxihidróxidos de ferro, manganês e possivelmente de alumínio como revestimento de minerais de argila ou partículas isoladas; precipitado como carbonatos; complexado ou quelatizado na matéria orgânica; fixado no interior de mineral de argila; e ligado ao enxofre (ADRIANO, 1986; MALAVOLTA, 1994).

A disponibilidade do Cd no solo é controlada pelo pH, matéria orgânica e potencial redox (ADRIANO, 1986). O pH tem sido citado como umas das propriedades

de solo de elevada influência na disponibilidade do Cd (KING, 1996). De acordo com ERIKSSON (1989), a redução do pH do solo levou a transferência do Cd das frações menos disponíveis para as mais disponíveis, o que resultou em maior absorção por plantas de azevém.

ELLIOTT *et al.* (1986) ao trabalharem com quatros solos, dois deles com alto teor de carbono orgânico (20,5 e 42,5 g kg⁻¹) e dois com baixo teor de carbono orgânico (0,5 e 1,6 g kg⁻¹), verificaram que o Cd ficou mais disponível nos solos com reduzido teor de carbono orgânico. Já MATOS *et al.* (2001) não encontraram correlação entre Cd e matéria orgânica do solo.

O potencia redox do solo é outro fator de grande influência na disponibilidade do Cd. Em ambiente redutor, o Cd, dentre outros metais, como Zn, Cu e Pb, pode formar sulfeto a partir da redução do sulfato, tornando-se assim indisponível para os vegetais (SIMÃO e SIQUEIRA, 2001).

2.3. Extratores de metais pesados

Dentre as soluções extratoras mais comumente utilizadas no Brasil para a determinação das formas disponíveis de metais pesados, destacam-se Mehlich-1, HCl 0,1 mol L⁻¹, DTPA e Mehlich – 3 (SIMÃO e SIQUEIRA, 2001).

Em muitos estados brasileiros, entre eles Minas Gerais, o extrator ácido Mehlich-1, usado comumente para avaliar a disponibilidade de P e K, tem sido empregado para determinar a disponibilidade de metais pesados essenciais tais como Zn, Fe, Cu e Mn (ALVAREZ V. *et al.* 1999).

Extratores ácidos como Mehlich-1 são recomendados para solos muito intemperizados, com elevados teores de alumínio trocável em seu complexo de troca e baixa saturação por bases. Esta recomendação é particularmente adequada às condições de solos altamente intemperizados de regiões tropicais, e está de acordo com o modo de ação do Mehlich-1, que atua pela dissolução ácida e troca por sulfato (KAPRATH e WATSON, 1980; FIXEN e GROVE, 1990).

O HCL 0,1 mol L⁻¹ é outro extrator ácido usado na avaliação dos teores disponíveis de metais pesados. Entretanto, ANJOS e MATTIAZZO (2001) relatam que esse extrator não foi eficiente na previsão da disponibilidade de Cd, Cr, Ni e Pb para plantas de milho. No caso específico de Zn, COUTO *et al.* (1985) encontraram boa

correlação entre os teores extraídos por esse extrator e o absorvido por plantas de milho e eucalipto.

O DTPA é um extrator que age por complexação, sendo utilizado em trabalhos para extrair metais pesados (SINGH *et al.* 1994; ANJOS e MATTIAZZO, 2001), outros além de Cu, Mn, Fe e Zn, conforme inicialmente proposto por LINDSAY e NORWELL (1978). O DTPA foi desenvolvido para solos neutros e calcários, sendo constituído de DTPA 0,005 mol L⁻¹, trietanolamina 0,1 mol L⁻¹ e CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, com pH ajustado em 7,3 (LINDSAY e NORWELL, 1978). A inclusão da TEA visa tamponar o pH da solução extratora em 7,3 para garantir a estabilidade dos complexos (LIANG e KARAMANOS, 1993).

Para avaliação simultânea de diferentes de elementos no solo foi proposto o extrator Mehlich-3, que é constituído de CH₃COOH 0,2 mol L⁻¹, NH₄NO₃ 0,25 mol L⁻¹, NH₄F 0,015 mol L⁻¹, HNO₃ 0,013 mol L⁻¹ e EDTA 0,001 mol L⁻¹, com pH ajustado a 2,5 (TRAN e SIMARD, 1993). Esse extrator, no entanto, também tem sido utilizado para avaliar a disponibilidade de metais pesados não essenciais (ANJOS e MATTIAZZO, 2001).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Adubos utilizados

Foram estudados três produtos usados como fonte de fósforo: fosfato natural reativo de Arad (FN), de origem sedimentar; termofosfato Yoorin (TF1) e termofosfato Huzfértil (TF2), todos adquiridos no Centro de Abastecimento do Estado de Minas Gerais (CEASA).

3.2. Solos

Foram utilizadas amostras (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho (LV) provenientes do município de Sete Lagoas - MG, e de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) do município de João Pinheiro - MG. As características físicas, químicas e mineralógicas estão apresentadas nos Quadros 1 e 2.

A composição mineralógica (Quadro 2) foi estimada a partir dos teores de óxidos totais pelo ataque sulfúrico da terra fina seca ao ar (RESENDE *et al.* 1987). Houve predominância de caulinita no LV e no LVA. Os baixos valores de Ki e Kr indicam o elevado grau de intemperismo das amostras dos solos.

Quadro 1. - Características físicas e químicas do LV e do LVA.

Característica	LV	LVA
Areia grossa (%) ^{1/}	7	40
Areia fina (%) ^{1/}	6	15
Silte (%) ^{1/}	12	17
Argila (%) ^{1/}	75	28
Densidade da TFSA (kg dm ⁻³) ^{2/}	0,96	1,25
pH-H ₂ O (1:2,5)	4,38	4,00
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{3/}	1,74	1,3
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{3/}	2,40	0,09
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{3/}	0,15	0,23
SB (cmol _c dm ⁻³)	2,63	0,37
CTC _{efetiva} (cmol _c dm ⁻³)	4,37	1,67
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ^{4/}	12,84	7,3
CTC _{total} (cmol _c dm ⁻³)	15,47	7,67
V (%)	7,44	4,8
m (%)	59,79	77,8
C.O. (g Kg ⁻¹) ^{5/}	28,7	8,7
SiO ₂ (dag Kg ⁻¹) ^{6/}	18,3	12,8
Al ₂ O ₃ (dag Kg ⁻¹) ^{6/}	31,80	16,87
Fe ₂ O ₃ (dag Kg ⁻¹) ^{6/}	12,42	4,60
TiO ₂ (dag Kg ⁻¹) ^{6/}	0,71	0,51
MnO (dag Kg ⁻¹) ^{6/}	0,03	0,01
P ₂ O ₅ (dag Kg ⁻¹) ^{6/}	0,21	0,03
P (mg dm ⁻³) ^{7/}	4,0	1,1
P-rem (mg L ⁻¹) ^{8/}	3,20	14,15

^{1/} EMBRAPA (1997) ^{2/} Método da proveta; ^{3/} KCl 1 mol L⁻¹ (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997) ^{4/} Ca(OAc)₂ 0,5 mol/L pH 7,0 (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997); ^{5/} WALKLEY e BLACK (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997); ^{6/} Ataque sulfúrico (VETTORI, 1969); ^{7/} Mehlich-1 (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997); ^{8/} ALVAREZ V. *et al.* (2000); LV: Latossolo Vermelho; LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo.

Quadro 2. Mineralogia da fração argila, estimada a partir dos teores de óxidos pelo ataque sulfúrico, e valores de Ki e Kr das amostras dos solos.

solo	Caulinita	Hematita	Goethita	Gibbsita	Ki	Kr
	-----%(¹)-----					
LV	39,40	7,05	9,32	22,60	0,98	0,78
LVA	27,42	5,82	7,70	7,36	1,29	1,09

(¹) De acordo com RESENDE *et al.* (1987).

3.3. Análise granulométrica dos adubos

A avaliação da granulometria dos adubos foi feita de acordo com o método citado por VIEIRA *et al.* (1999). Utilizaram-se três peneiras: ABNT nº 10 (2,00 mm), ABNT nº 30 (0,84 mm) e ABNT 50 (0,30 mm). As peneiras foram colocadas uma sobre a outra em ordem decrescente de malha; e após a última peneira utilizou-se um fundo. O conjunto de peneiras e o fundo foram colocados em agitador do tipo Produtest. Cem gramas de cada produto foram colocados sobre a primeira peneira (2,00 mm) sendo agitados (via seca) durante 5 minutos. Após o final dos 5 minutos foi pesada a quantidade da amostra retida em cada peneira.

Calculou-se a percentagem da amostra que passou por cada peneira. Os resultados foram: para FN, 94,11% da amostra passaram na peneira de malha 2,00 mm, 89,47% da amostra passaram na peneira de malha 0,84 mm e 64,14% da amostra passaram na peneira de malha 0,30 mm. No caso do TF1, 100% da amostra passaram nas peneiras de malhas 2,00 e 0,84 mm, e 95,58% da amostra passaram na peneira de 0,30 mm. Para TF2, 100% da amostra passaram nas peneiras de malhas 2,00 e 0,84 mm, e 95,32% da amostra passaram na peneira de malha 0,30 mm.

3.4. Determinação dos teores totais de metais pesados nos adubos: FN, TF1 e TF2

Para a determinação dos teores totais utilizou-se o método citado por AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992). Em cadinhos de teflon dissolveram-se triplicatas de 1 g de cada adubo, previamente moído em almofariz de ágata, utilizando-se uma mistura de 1 ml de ácido perclórico (HClO₄) e 5 ml de fluorídrico (HF) fazendo-se aquecimento em banho de areia a 250 °C até o aparecimento de fumos brancos. Após o resfriamento, adicionou-se nova mistura dos ácidos, aquecendo-se novamente em banho de areia. Isso

foi repetido até a digestão total dos adubos o que era caracterizado pela ausência de resíduos nos cadinhos.

Após a digestão, os extratos foram diluídos com água deionizada em balão volumétrico de 25 ml, e em seguida foram feitas às leituras de Fe, Mn, Zn, Cd, Cu, Cr, Pb e Ni, em espectrofotômetro de absorção atômica, marca GBC, modelo 908 AA.

3.5. Determinação dos teores de metais pesados nos extratos obtidos pela adição de soluções de HCl 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} mol L $^{-1}$ ao FN, TF1 e TF2.

Utilizando-se o método descrito por SILVA (1994), 10 gramas de cada adubo, previamente moídos em almofariz de ágata, foram colocados em contato com 100 ml de HCl nas concentrações 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} mol L $^{-1}$. Procedeu-se à agitação em agitador horizontal por 1 hora por dia, durante 10 dias. No final dos 10 dias, todas as amostras foram centrifugadas e as leituras para a determinação dos metais pesados realizadas no sobrenadante. Foram feitas três repetições para cada concentração de HCl, sendo as leituras realizadas no espectrofotômetro de absorção atômica.

3.6. Montagem do experimento com a adição dos adubos aos solos

Com o objetivo de avaliar o acréscimo nos teores disponíveis de metais pesados a partir da aplicação dos adubos em solos, montou-se um experimento em delineamento inteiramente casualizado utilizando-se dois solos (LV e LVA), três adubos (FN, TF1, TF2), adicionados em quatro doses equivalentes a 0, 135, 270 e 540 kg ha $^{-1}$ de P $_2$ O $_5$, dois níveis de calagem (ausência e presença de CaCO $_3$, para elevar o pH para 6,5), com três repetições. Foram utilizados os volumes de 520 cm 3 do solo LV e 400 cm 3 do solo LVA, acondicionados em sacos plásticos, onde foram aplicados os tratamentos.

Nos tratamentos com calagem, a elevação do pH para 6,5 foi realizada com base em curvas de incubação com CaCO $_3$ p.a. construídas, previamente, para ambos os solos. Após a aplicação do CaCO $_3$ nos tratamentos com calagem foi promovida à incubação com a umidade a 80% da capacidade de campo, durante 15 dias. Utilizou-se água deionizada para elevar a umidade. Os sacos plásticos foram deixados abertos no período noturno para facilitar as trocas gasosas. Após o período de incubação as amostras foram colocadas para secar ao ar livre.

Após a secagem das amostras que tiveram o pH elevado, todas as unidades experimentais receberam doses de FN, TF1 e TF2 de modo a serem adicionados 0, 135, 270 e 540 kg ha⁻¹ de P₂O₅ total, conforme recomendação de ALVAREZ V. *et al.* (1999). Foram assim adicionadas por adubo as seguintes doses: FN, 0, 409, 818 e 1.636 kg ha⁻¹; TF1, 0, 705, 1.411 e 2.822 kg ha⁻¹; e TF2, 0, 705, 1.411 e 2.822 kg ha⁻¹. Os termofosfatos, por possuírem os mesmos teores totais de P₂O₅, foram aplicados em doses iguais.

Após a adição dos adubos, as amostras tiveram a umidade elevada a 80% da capacidade de campo com água deionizada, e foram incubadas durante 23 dias. Todas as amostras foram deixadas abertas durante o período noturno.

No final dos 23 dias, as amostras foram colocadas para secar ao ar livre e, após secarem, as amostras foram passadas em peneira de malha 2,00 mm e retiradas amostras para a realização das análises químicas.

3.7. Determinação da disponibilidade dos metais nos solos em resposta à adição dos adubos FN, TF1 e TF2

A avaliação do aumento nos teores disponíveis de metais pesados nas misturas solos+adubos foi feita utilizando o extrator Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997), na relação solo:extrator 1:10 (5 cm³ de solo : 50 cm³ de extrator). A mistura (solo + extrator) foi levada a um agitador horizontal onde ficou durante cinco minutos, passando-se na sequência para filtração. As determinações dos metais pesados foram feitas diretamente nos extratos obtidos após a filtragem, utilizando-se aparelho de espectrofotômetro de absorção atômica.

Com a finalidade de comprovar se o acréscimo na disponibilidade de metais pesados foi oriundo da dissolução do adubo aplicado ao solo, utilizou a análise de cálcio trocável como forma de verificar a dissolução de adubo fosfatado de baixa solubilidade, assim sugerido por KHASAWNEH e DOLL (1978). Como suporte a análise de cálcio utilizou-se também a determinação do pH das amostras, uma vez que se espera que, com a dissolução do adubo fosfatado de baixa solubilidade, ocorra elevação no pH do solo, devido à liberação de CO₃.

3.8. Procedimento estatístico

No caso da análise dos teores totais, o experimento constou de um delineamento inteiramente ao acaso, com três repetições; tendo como fonte de variação os adubos. Foram determinados os erros padrões das médias para os teores totais de metais pesados encontrados nos adubos. Para os teores obtidos com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o experimento foi constituído de um delineamento inteiramente ao acaso, com três repetições, possuindo como fonte de variação os adubos. Quanto à avaliação dos teores disponíveis adotou-se um fatorial $2 \times 3 \times 4$, correspondendo à calagem, adubos e doses, em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. As médias obtidas foram submetidas ao teste Duncan, a 5% de probabilidade. Para a realização das análises estatísticas utilizou-se o programa SAEG versão 5.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Teores totais de metais pesados nos adubos

Em relação aos teores totais, o FN apresenta um teor total de Zn um pouco acima dos teores normalmente verificados para fosfatos naturais (Quadro 3). Autores como KPOMBLEKOU e TABATABAI (1994), após analisarem fosfatos naturais oriundos de diferentes continentes, verificaram teores totais de Zn variando de 54 a 576 mg kg⁻¹, com média de 124 mg kg⁻¹. Por outro lado, RAVEN e LOEPPPERT (1997) também detectaram teores totais de Zn em fosfatos naturais inferiores ao encontrado neste estudo; detectando valores de 382 ± 16 mg kg⁻¹ e 78 ± 6 mg kg⁻¹.

O FN também se destaca pelos seus teores totais de Cd e Cr (Quadro 3). Esses teores, apesar de estarem dentro dos intervalos obtidos por KPOMBLEKOU e TABATABAI (1994), eles podem ser considerados elevados. De acordo com McLAUGHLIN *et al.* (1996), após avaliarem fertilizantes fosfatados, concluíram que dentre os metais pesados com grande potencial de se acumularem em solos, destacam-se o Cd e o Cr.

O teor de Pb detectado no FN é digno de ser destacado, uma vez que apesar de discreto se encontra pouco acima dos teores normalmente verificados na literatura (Quadro 3). KPOMBLEKOU e TABATABAI (1994) encontraram valores de 7 a 43 mg kg⁻¹, com média de 14 mg kg⁻¹, após análise de fosfatos naturais de diferentes localidades.

Análises de termofosfatos também foram realizadas por AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992) e CAMARGO *et al.* (2000). Esses autores encontraram teores totais de Zn

de 371 e 494 mg kg⁻¹, respectivamente. Esses valores estão bem aquém dos verificados no presente estudo (Quadro 3).

Quadro 3. Teores totais de metais pesados nos adubos fosfatados de baixa solubilidade, após dissolução com ácido fluorídrico (HF) e perclórico (HClO₄).

Elemento	FN	TF1	TF2
	----- mg kg ⁻¹ -----		
Zn	583 ± 4 c	5.153 ± 657 a	2.644 ± 62 b
Cd	24 ± 0,1 a	6 ± 0,4 c	18 ± 0,2 b
Cu	25 ± 0,3 c	649 ± 16 a	215 ± 69 b
Ni	34 ± 1 c	276 ± 8 a	71 ± 1 b
Fe	357 ± 29 c	28.017 ± 2.431 a	8.409 ± 72 b
Mn	19 ± 0,2 c	2.542 ± 69 b	14.038 ± 423 a
Pb	57 ± 11 b	202 ± 50 ab	488 ± 153 a
Cr	219 ± 12 c	285 ± 22 b	956 ± 15 a

FN: Fosfato Natural; TF1: Termofosfato 1. TF2: Termofosfato 2. Médias seguidas pelos respectivos erros padrões (n=3). Médias seguidas por letra minúscula igual na linha não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan.

O TF1 e TF2 apresentam teores totais elevados de Cd, Cu, Ni, Fe, Pb e Cr. No que se refere ao Mn, observa-se teores elevados somente no TF2 (Quadro 3). Os teores totais de Cd e Fe nos dois termofosfatos e de Mn no TF1 parecem ser provenientes das rochas fosfatadas utilizadas na fabricação desses produtos, já que esses teores encontram-se dentro dos intervalos normalmente detectados nestas matérias prima. Por outro lado, os teores totais de Cu, Ni, Cr, Pb, Zn e Mn no TF2 sugerem que os termofosfatos, provavelmente, tenham sofrido um enriquecimento durante seu processo de fabricação. AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992) e CAMARGO (2000) detectaram teores totais elevados de Ni em termofosfatos, o que atribuíram a produtos adicionados durante a manufatura dos mesmos.

Segundo MORTVEDT (1987), após avaliar o acúmulo de Cd em experimentos de longa duração, que receberam fertilizantes fosfatados produzidos a partir de apatita da Flórida (contendo baixos teores de Cd, < 10 mg kg⁻¹), constatou que houve um incremento de Cd nos solos entre 0,3 e 1,2 g ha⁻¹ ano⁻¹. Contrastantemente, fertilizantes fosfatados produzidos a parti de depósitos de fosforita do oeste dos Estados Unidos,

contendo em média 174 mg kg^{-1} de Cd, contribuíram com $100 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de Cd para os solos em experimento de campo de 36 anos na Califórnia. A concentração de Cd se elevou de $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ nas testemunhas para $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ nas parcelas fertilizadas (MULLA *et al.* 1980). Comparativamente, o FN usado neste estudo incorporaria, por aplicação de 818 kg ha^{-1} , $19,6 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de Cd (Quadro 4). Observa-se, porém, que apesar do FN conter um pouco mais do que o dobro de Cd (Quadro 3) presente na apatita da Flórida, o FN incorporaria 16 vezes mais Cd. Isso, provavelmente, se deve a maior necessidade de fósforo dos solos de regiões tropicais.

Utilizando-se o manejo indicado no Quadro 4, o TF1 incorporaria $8,4 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de Cd, sendo necessárias 687 aplicações para se atingir o nível crítico inferior (Quadro 5); o TF2, acrescentando $25,39 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de Cd, necessitaria de 275 aplicações para se atingir o nível crítico (Quadros 4 e 5). Com relação ao Zn, os termofosfatos representam um perigo potencial, uma vez que o TF1 para atingir o nível crítico inferior de 70 mg de Zn por kg de solo necessitaria de apenas 5 aplicações; e o TF2 de 10 aplicações (Quadros 4 e 5).

Quanto aos teores de Cr, o TF1 com 24 aplicações atingiria o nível crítico, enquanto que o TF2 após 7 aplicações já era o suficiente para se atingir o nível crítico inferior (Quadro 4 e 5). Em relação aos demais elementos, verifica-se, aparentemente, que não oferecem perigo ao ambiente (Quadros 4 e 5).

As considerações acima admitiram: a) aplicações anuais dos produtos e o manejo indicado no quadro 4; b) o número de aplicações dos produtos de acordo com o valor “comum” e o limite inferior do valor “crítico” (Quadro 5), e não levaram em consideração: a) a completa dissolução dos produtos; b) as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos; c) a mobilidade de tais metais pesados no solo; e d) perdas por erosão, lixiviação e/ou absorção pelas plantas.

Quadro 4. Quantidade de metais pesados incorporados por hectare de solo pela aplicação de adubos fosfatados de baixa solubilidade.

Elemento	FN ⁽²⁾	TF1 ⁽³⁾	TF2 ⁽³⁾
	----- g ha ⁻¹ -----		
Zn	476 (0,238) ⁽¹⁾	7270 (3,655)	3730 (1,865)
Cd	19,63 (0,009)	8,46 (0,004)	25,39 (0,01)
Cu	20,45 (0,010)	915,73 (0,457)	303,36 (0,151)
Ni	27,81 (0,013)	398,43 (0,194)	100,18 (0,050)
Mn	15,54 (0,007)	3586,76 (1,793)	19807,61 (9,903)
Pb	46,62 (0,023)	285,02 (0,142)	688,56 (0,344)
Cr	179,14 (0,089)	402,13 (0,201)	1348,91 (0,674)

⁽¹⁾ Os números entre parênteses significam incremento no solo em mg kg⁻¹, considerando a densidade aparente = 1,0, valor como nos horizontes superficiais dos latossolos do Estado de Minas Gerais. ⁽²⁾ Considerando-se uma aplicação localizada de 818 kg/ha. ⁽³⁾ Considerando-se uma aplicação localizada de 1.411 kg/ha.

Quadro 5. Número de aplicações dos produtos para atingir o valor crítico do metal pesado no solo.

	Valor do metal pesado		Produto		
	Comum ⁽¹⁾	Crítico ⁽²⁾	FN	TF1	TF2
	----- mg kg ⁻¹ -----		----- Número de aplicações ----		
Zn	50	70-400	84	5	10
Cd	0,25	3-8	305	687	275
Cu	20	60-125	4000	87	265
Ni	50	100	3846	257	1000
Mn	1000	1500-3000	71428	278	50
Pb	20	100-400	3478	563	232
Cr	70	75-100	56	24	7

⁽¹⁾ Concentrações típicas de metais pesados em solos agricultáveis (ALLOWAY, 1990). ⁽²⁾ O nível crítico corresponde à faixa da concentração (total), acima da qual a toxicidade é considerada possível (ALLOWAY, 1990). ⁽³⁾ Calculadas segundo o valor comum e o limite inferior do valor crítico das concentrações dos metais pesados no solo.

4.2. Teores de metais pesados determinados nos materiais, após extração com soluções de HCl em diferentes concentrações

As extrações de metais dos adubos mostraram que a concentração de 0,1 mol L⁻¹ foi mais eficiente do que as concentrações de 0,01 mol L⁻¹ e 0,001 mol L⁻¹ (Quadro 6). Essa maior eficiência, provavelmente, está relacionada com sua maior concentração.

Constata-se que em todas as concentrações de HCl estudada foi possível obter leituras de metais para o FN. A concentração de HCl 0,1 mol L⁻¹ proporcionou as maiores extrações no FN de Zn, Cd, Cu, Ni e Cr, em comparação com os termofosfatos (Quadro 6). Isso parece indicar que o FN é o que possui maior potencial de liberar metais dentre os adubos utilizados neste estudo.

Embora o TF1 e o TF2 possuam valores totais de Zn considerados elevados (Quadro 3), quando esses produtos foram submetidos à extração com HCl, verificaram-se leituras apenas na maior concentração do ácido e, mesmo assim, em teores baixos. Os teores obtidos, neste caso, representaram 0,05% do total de Zn do TF1 e 0,08% do total do TF2 (Quadro 6). Para os teores de Cd, Mn, Pb, Ni e Cr de TF1 e TF2 extraídos com a concentração de HCl 0,1 mol L⁻¹, nota-se também a redução dos valores obtidos em comparação com as quantidades totais desses elementos presentes nesses produtos (Quadro 6)

Com exceção do Mn extraído do TF2 na concentração de HCl 0,01 mol L⁻¹, a concentração de HCl 0,1 mol L⁻¹ foi à única capaz de extrair metais dos termofosfatos (Quadro 6). O HCl 0,1 mol L⁻¹ equivale a uma solução de pH 1. Esse pH, no entanto, está muito abaixo dos pH normalmente verificados para solos intemperizados de regiões tropicais; assim sendo, espera-se que a liberação dos metais presentes nos termofosfatos principalmente daqueles não essenciais tais como Cd, Pb e Cr, não seja tão preocupante.

Os valores médios dos teores totais de metais presentes nos adubos e seus respectivos erros padrões estão repetidos no Quadro 6 para facilitar a visualização.

Quadro 6. Teores de metais pesados totais e extraídos com diferentes concentrações de HCl de adubos fosfatados.

Adubo	Total	0,1 mol L⁻¹	Extraído
<i>Zn (mg kg⁻¹)</i>			%
FN	583 ± 4 c	75,05 a	12,87
TF1	5153 ± 657 a	2,66 b	0,05
TF2	2644 ± 62 b	2,12 b	0,08
<i>Mn (mg kg⁻¹)</i>			%
FN	19 ± 0,2 c	3,01 c	15,84
TF1	2542 ± 69 b	38,50 b	1,51
TF2	14038 ± 423 a	162,16 a	1,15
<i>Cu (mg kg⁻¹)</i>			%
FN	25 ± 0,3	0,40	1,60
<i>Ni (mg kg⁻¹)</i>			%
FN	34 ± 1 b	17,94 a	52,76
TF1	276 ± 8 a	16,51 a	5,98
<i>Cd (mg kg⁻¹)</i>			%
FN	24 ± 0,1 a	8,36 a	34,83
TF1	6 ± 0,4 c	0,47 b	7,83
TF2	18 ± 0,2 b	0,37 b	2,05
<i>Pb (mg kg⁻¹)</i>			%
FN	57 ± 11 b	2,74 b	4,80
TF1	202 ± 50 ab	3,93 a	1,94
TF2	488 ± 153 a	3,99 a	0,81
<i>Cr (mg kg⁻¹)</i>			%
FN	219 ± 12 c	12,67 a	5,78
TF1	285 ± 22 b	5,39 c	1,89
TF2	956 ± 15 a	10,23 b	1,07

Continuação...

Adubo	Total	0,01 mol L ⁻¹	Extraído
		Zn (mg kg ⁻¹)	%
FN	583 ± 4	1,37	0,23
		Mn (mg kg ⁻¹)	%
TF2	14038 ± 423	2,54	0,08
		Ni (mg kg ⁻¹)	%
FN	34 ± 1	3,25	9,55
		Cd (mg kg ⁻¹)	%
FN	24 ± 0,1	0,23	0,95
		Pb (mg kg ⁻¹)	%
FN	57 ± 11	2,23	3,91
Adubo	Total	0,001 mol L ⁻¹	Extraído
		Zn (mg kg ⁻¹)	%
FN	583 ± 4	0,31	0,05
		Cd (mg kg ⁻¹)	%
FN	24 ± 0,1	0,23	0,95
		Pb (mg kg ⁻¹)	%
FN	57 ± 11	1,12	1,96

Médias seguidas pelos respectivos erros padrões (n=3). Médias seguidas por letra minúscula igual na coluna não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan

4.3. Disponibilidade dos micronutrientes após incubação dos adubos fosfatados com solos e extrações com Mehlich-1

Teores de Cd, Ni, Cr e Pb não foram detectados nos extratos obtidos após a incubação dos solos com os adubos. Resultados semelhantes foram encontrados por CAMARGO *et al.* (2000) para Cd e Ni. Esses autores, após realizarem extrações com Mehlich-1 em um LVA que recebeu doses de superfosfato triplo, termofosfato e dois fosfatos naturais, não obtiveram leituras dos referidos elementos. Tal comportamento foi atribuído aos baixos teores desses elementos no solo.

Neste trabalho apenas os micronutrientes Zn, Mn, Fe e Cu foram detectados nos extratos após a incubação. Sendo que, no caso do Cu, esse elemento foi detectado apenas nos solos na ausência da calagem (Quadro 11).

Quanto aos teores disponíveis desses micronutrientes, o LV apresentou valores superiores aos do LVA. Isso, é notado quando se analisa o teor disponível desses elementos nas testemunhas, constituídas pela dose zero e ausência de calagem (Quadros 7, 9, 10 e 11).

A calagem causou diminuição dos teores disponíveis de Zn. Essa redução foi mais pronunciada no LV (Quadro 7). NASCIMENTO (2001), ao elevar o pH de solos com a calagem, observou um decréscimo nos teores disponíveis de Zn nos solos e concomitantemente elevação das formas menos lábeis. O efeito da elevação do pH sobre a diminuição do teor disponível de Zn é também citado por autores como WHITE e CHANEY (1980), CAMARGO *et al.* (1982), ADRIANO (1986), ALMEIDA (1993) e MATOS *et al.* (2001).

As extrações de Zn, após a incubação do FN no LV sem calagem, não resultaram em acréscimo expressivo dos teores disponíveis do elemento (Quadro 7). Esses resultados sugerem que, provavelmente, as partículas do FN não foram solubilizadas. Isso, porém, encontra-se em discordância com CHU *et al.* (1962) e KHASAWNEH e DOLL (1978), que destacam que condições ácidas são necessárias para maior solubilização de fosfatos naturais. Quando o FN foi aplicado no LV com calagem, foi verificada a elevação dos teores disponíveis de Zn (Quadro 7) e de cálcio (Quadro 8), que indicam a solubilização do FN. O comportamento do FN, quando aplicado no LV, parece estar relacionado com o mineral predominante da fração argila deste solo (Quadro 2), uma vez que com a calagem esse mineral favorece a elevação do dreno-Ca, condição adequada segundo NOVAIS e SMYTH (1999) para maior dissolução dos fosfatos naturais.

Em relação ao Zn disponível, após a aplicação do FN no LVA, verifica-se que sem a calagem ocorreu uma elevação do teor disponível na maior dose do FN, enquanto que com a calagem os teores não se diferenciaram (Quadro 7). Logo, observa-se que no LVA, a menor quantidade de caulinita, provavelmente fez com que ocorresse um menor dreno-Ca, motivo pelo qual o FN não se dissolveu quando aplicado neste solo com calagem.

Quadro 7. Teores de Zn disponíveis com solução de Mehlich-1 após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, na presença e ausência de calagem.

Produto	Doses P ₂ O ₅	LV		LVA	
	--- kg/ha ---	----- mg dm ⁻³ -----			
--					
		Cal ₀	Cal ₁	Cal ₀	Cal ₁
FN	0	0,99bA	0,3 cB	0,4 bA	0,3 aA
FN	135	1,1 aA	0,5 bcB	0,4 bA	0,3 aA
FN	270	1,1 aA	0,5 bB	0,5 bA	0,2 aA
FN	540	1,1 aA	0,8 aB	1,0 aA	0,5 aB
TF1	0	1,0 dA	0,4 dB	0,4 dA	0,2 dB
TF1	135	2,0 cA	1,5 cB	1,3 cB	1,6 cA
TF1	270	2,5 bB	2,8 bA	2,0 bB	2,5 bA
TF1	540	5,3 aB	7,4 aA	3,7 aB	5,2 aA
TF2	0	1,0 cA	0,4 dB	0,3 dA	0,2 dA
TF2	135	1,5 bA	0,7 cB	0,7 cA	0,5 cA
TF2	270	1,6 bA	1,4 bB	1,2 bA	0,9 bA
TF2	540	2,5 aB	2,7 aA	1,9 aA	2,1 aA

⁽¹⁾ Para cada solo e produto, médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan. ⁽²⁾ Para cada produto, médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan.

Quadro 8. Teores de Ca trocável e $pH_{(H_2O)}$ após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, ambos com e sem calagem.

Produto	Doses P ₂ O ₅ kg ha ⁻¹	Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)		pH	
----- LV -----					
--					
		Cal ₀	Cal ₁	Cal ₀	Cal ₁
FN	0	2,68 aB	3,77 cA	6,20 aB	6,53 cA
FN	135	2,45 bB	3,43 dA	6,20 aB	6,63 aA
FN	270	2,57 abB	4,33 bA	6,20 aB	6,56 bcA
FN	540	2,49 bB	4,84 aA	6,20 aB	6,60 abA
TF1	0	2,25 cB	4,23 cA	6,23 aB	6,70 aA
TF1	135	2,69 bB	5,03 aA	6,20 aB	6,56 cA
TF1	270	2,81 bB	4,07 dA	6,20 aB	6,66 bA
TF1	540	3,07 aB	4,82 bA	6,23 aB	6,73abA

Continuação...					
TF2	0	2,29 cB	4,21 bA	6,23 abB	6,83 bA
TF2	135	2,92 bB	4,69 cA	6,16 cB	6,76 cA
TF2	270	3,03 bB	4,91 bA	6,20 bcB	6,93 aA
TF2	540	3,37 aB	5,35 aA	6,26 aB	6,96 aA
----- LVA -----					
--					
		Cal ₀	Cal ₁	Cal ₀	Cal ₁
FN	0	0,17 bB	3,13 aA	5,46 abB	7,23 bA
FN	135	0,16 bB	3,08 abA	5,50 aB	7,36 aA
FN	270	0,24 bB	2,99 bA	5,46 abB	7,20 bA
FN	540	0,40 aB	2,86 cA	5,36 bB	7,16 bA
TF1	0	0,10 dB	2,86 bA	5,46 bA	7,13 bA
TF1	135	0,42 cB	2,90 bA	5,63 aB	7,06 bA
TF1	270	0,57 bB	3,23 aB	5,73 aB	7,40 aA
TF1	540	0,98 aB	3,30 aB	5,70 aB	7,36 aA
TF2	0	0,10 dB	3,10 cA	5,60 cB	7,63 aA
TF2	135	0,43 cB	2,94 dA	5,63 bcB	7,40 bA
TF2	270	0,70 bB	3,35 bA	5,73 abB	7,40 bA
TF2	540	1,14 aB	3,57 aA	5,83 aB	7,16 cA

⁽¹⁾ Para cada solo e produto, médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan. ⁽²⁾ Para cada produto, médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan.

Os teores disponíveis de Zn se elevaram com as aplicações dos termofosfatos no LV e no LVA, tanto na ausência como ausência de calagem (Quadro 7). Os acréscimos nos teores disponíveis de Zn após aplicação dos termofosfatos podem estar diretamente relacionados com os elevados teores totais do elemento presentes nesses produtos (Quadro 3). Um fato interessante é que, mesmo com calagem, alguns teores de Zn disponíveis se mantiveram mais elevados do que sem a calagem. Isso é observada apenas nas últimas duas doses do TF1 no LV, nas três últimas doses do TF1 no LVA, e na última dose do TF2 no LV (Quadro 7). Esses resultados imprevisíveis indicam que, provavelmente, o extrator Mehlich-1 tenha atuado sobre formas de Zn não disponíveis para as plantas. De acordo com NASCIMENTO (2001), o Mehlich-1 tem recebido críticas quanto à possibilidade de extrair formas de nutrientes não disponíveis ligados a sítios de adsorção específicas e, em decorrência de sua acidez elevada, extrair também Zn ligado a hidróxidos e carbonatos.

A calagem causou diminuição nos teores disponíveis de Mn dos solos (Quadro 8). O decréscimo do Mn, com a calagem, é fato comumente citado na literatura (BADHE *et al.* 1971; CAMARGO e VALADARES, 1980; ADRIANO, 1986; MALAVOLTA, 1994).

Os teores disponíveis de Mn, após a incubação do LV com FN na ausência de calagem, não se elevaram. No entanto, quando o FN foi aplicado no mesmo solo na presença de calagem, os teores disponíveis de Mn cresceram (Quadro 9). Esses resultados concordam com os verificados para o Zn. Os teores disponíveis de Mn no LVA, após a incubação com e sem calagem, não responderam as aplicações das doses do FN (Quadro 9). Assim sendo, observa-se que o FN, provavelmente, não se solubilizou quando aplicado no LVA. No caso dos teores disponíveis de Mn após incubação dos termofosfatos nos dois solos, com e sem a calagem, verifica-se o acréscimo nos teores obtidos com as aplicações das doses dos adubos (Quadro 9). Isso, pode ser atribuído aos teores totais de Mn presentes nesses produtos (Quadro 3).

Com a calagem, os teores disponíveis de Fe decresceram (Quadro 10). De acordo com SINGH e DAHIYA (1975) o Fe diminui com aplicação da calagem, provavelmente, devido à oxidação do elemento mediante reação direta com o carbonato. Os teores disponíveis de Fe não responderam a aplicação do FN no LV sem a calagem. Por outro lado, quando o FN foi aplicado na presença da calagem, observa-se acréscimo nos teores disponíveis de Fe (Quadro 10). Esses resultados encontram-se coerentes com os resultados de Zn e Mn obtidos após a incubação desse solo com FN. Em relação aos teores disponíveis no LVA após aplicação do FN, com e sem calagem, verifica-se que o elemento não exibiu aumentos expressivos nos seus teores (Quadro 10). Os termofosfatos, exceto o TF2 no LV sem calagem, elevaram os teores de Fe disponíveis quando aplicados nos solos (Quadro 10).

Os teores de Cu disponível após incubação dos dois solos com FN, na ausência de calagem não apresentam acréscimos relevantes com o aumento da dose do produto (Quadro 11). Esses resultados reforçam a suspeita que, provavelmente, o FN utilizado neste estudo não solubilizou quando aplicado nos solos sem calagem. Os teores de Cu disponível, no entanto, responderam a aplicação do TF1 no LV e LVA, ambos sem calagem (Quadro 11). Isso, seguramente se deve ao elevado teor desse elemento neste produto (Quadro 3). Quanto aos teores de Cu, após incubação dos solos com TF2 na ausência de calagem, observa-se que as doses do produto não alteraram os teores

Quadro 9. Teores de Mn extraídos com solução de Mehlich-1 após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, ambos com e sem calagem.

Produto	Doses P ₂ O ₅ --- kg/ha ---	LV		LVA	
		----- mg dm ⁻³ -----		-----	
		Cal ₀	Cal ₁	Cal ₀	Cal ₁
FN	0	31,9 aA	8,7 bB	7,4 dA	3,9 bB
FN	135	33,3 aA	13,2 abB	8,0 bA	4,2 aB
FN	270	35,4 aA	15,0 aB	7,8 cA	3,9 bB
FN	540	31,2 aA	14,6 aB	8,6 aA	3,1 cB
TF1	0	26,1 bA	11,2 bB	7,4 dA	3,5 dB
TF1	135	25,4 bA	11,2 bB	8,3 cB	9,8 cA
TF1	270	22,3 bA	15,7 bB	8,8 bB	13,9 bA
TF1	540	32,7 aB	42,2 aA	10,4 aB	21,4 aA
TF2	0	32,8 bcA	11,2 bB	7,3 dA	3,0 dB
TF2	135	40,7 abA	12,4 bB	12,4 cA	7,5 cB
TF2	270	37,5 bcA	24,2 aB	17,6 bA	9,9 bB
TF2	540	44,2 aA	26,1 aB	25,0 aA	17,9 aB

⁽¹⁾ Para cada solo e produto, médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan. ⁽²⁾ Para cada produto, médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan.

Quadro 10. Teores de Fe extraídos com solução de Mehlich-1 após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, ambos com e sem calagem.

Produto	Doses P ₂ O ₅ --- Kg/ha ---	LV		LVA	
		----- mg dm ⁻³ -----		-----	
		Cal ₀	Cal ₁	Cal ₀	Cal ₁
FN	0	33,9 aA	19,1 bB	23,2 aA	18,9 abA
FN	135	33,2 aA	23,3 abB	24,9 aA	22,0 aA
FN	270	33,4 aA	25,7 aB	23,6 aA	20,4 abA
FN	540	31,6 aA	21,7 abB	26,0 bA	15,7 bB
TF1	0	29,6 cA	21,7 bB	24,0 bA	16,7 bB
TF1	135	35,1 bA	20,6 bB	27,3 abA	28,4 aA
TF1	270	29,0 cA	21,2 bB	30,9 aA	28,2 aA
TF1	540	41,4 aA	34,1 aB	29,9 abA	28,3 aA
TF2	0	34,0 aA	21,7 bB	22,8 bA	12,8 bB
TF2	135	31,7 aA	19,7 bB	23,6 bA	26,5 aA
TF2	270	30,4 aA	29,9 aA	25,7 abA	27,5 aA
TF2	540	33,5 aA	30,0 aA	28,8 aA	30,0 aA

⁽¹⁾ Para cada solo e produto, médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan. ⁽²⁾ Para cada produto, médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan.

disponíveis (Quadro 11). A ausência de teores de Cu quando os produtos foram incubados nos solos com calagem, pode estar relacionado com a adsorção do elemento

nos óxidos de ferro e manganês, devido ao processo de adsorção específica (NASCIMENTO, 2001).

Quadro 11. Teores de Cu extraídos com solução de Mehlich-1 após incubação dos produtos fosfatados de baixa solubilidade no LV e no LVA, ambos com e sem calagem.

Produto	Doses P ₂ O ₅	LV		LVA	
	--- Kg/ha ---	----- mg dm ⁻³ -----			
--		Cal ₀	Cal ₁	Cal ₀	Cal ₁
FN	0	0,5 ab	-	0,2 b	-
FN	135	0,6 a	-	0,3 a	-
FN	270	0,5 ab	-	0,3 a	-
FN	540	0,5 b	-	0,1 c	-
TF1	0	0,5 c	-	0,2 d	-
TF1	135	0,6 c	-	0,5 c	-
TF1	270	0,7 b	-	0,8 b	-
TF1	540	0,8 a	-	1,0 a	-
TF2	0	0,4 a	-	0,1 b	-
TF2	135	0,4 a	-	0,2 ab	-
TF2	270	0,4 a	-	0,2 a	-
TF2	540	0,4 a	-	0,2 ab	-

⁽¹⁾ Para cada solo e produto, médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna não diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Duncan.

5. CONCLUSÕES

Os adubos fosfatados podem adicionas aos solos metais pesados. Atenção especial deve ser dada ao uso dos termofosfatos, os quais, devido aos seus aditivos, podem representar um maior fator de risco para o meio ambiente.

O FN utilizado neste estudo não promoveu a elevação dos teores disponíveis de metais quando aplicado no LV sem calagem. No entanto, quando o FN foi aplicado na presença de calagem, os teores disponíveis dos metais foram elevados. No LVA, tanto na ausência como na presença de calagem, os resultados indicam que o FN não proporcionou acréscimo nos teores disponíveis dos metais.

Os termofosfatos, no geral, elevaram os teores disponíveis dos metais nos solos, tanto na ausência como na presença de calagem.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.; VAN RAIJ, B. 1996. Efeito da reação do solo no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. *Bragantia*, Campinas, 55(22): 357-363.
- ADRIANO, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag. New York. 533p.
- ALLOWAY, B.J. 1990. Heavy metals in soils. New York, John Wiley & Sons Inc. 339p.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. 2000. Determinação e uso do fósforo remanescente. *B. Inf. SBCS*, 25: 21-32.
- ALVAREZ V., V.H; NOVAIS, R.F.; BARROS, N.F.; CANTARUTTI, R.B.; LOPES, A.S. 1999. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: ALVAREZ V., V.H; RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 5ª Aproximação. UFV, Viçosa. 359p.
- ALVAREZ V., V.H; RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 5ª Aproximação. UFV, Viçosa. 1999. 359p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. 1992. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *R. Bras. Ci. Solo.*, 16:271-276.
- AMARAL, A.S. 1993. Liberação de Zn, Fe, Mn, Cd,e Pb de quatro corretivos da acidez do solo e absorção por plantas de alface, em dois solos de diferentes texturas. UFV, Viçosa. 87p. (Dissertação de Mestrado).

- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. 2001. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biosólidos e cultivados com milho. *Sci. Agr.* 58: 337-344.
- BADHE, N.N.; NAPHADE, K.T.; BALLAL, D.K. 1971. Status of available copper and manganese in soils from Bhandra district in Maharashtra. *J. Indian. Soc. Soil Sci.* 19: 175-178.
- BARROW, N.J. 1993. Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil components. In: ROBSON, A.D. Zinc in soils and plants. Austrália: Kluwer Acad. Publ. 15-31.
- BARTLETT, R.J.; KIMBLE, J.M. 1976. Behavior of chromium in soils. *J. Environ. Qual.*, 5: 379-383.
- BATAGLIA, O.C. 1991. Ferro. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. Simpósio sobre micronutrientes na agricultura. POTAFOS / CNPq. p. 159 – 171.
- BORKERT, C.M. 1991. Manganês. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. Simpósio sobre micronutrientes na agricultura. POTAFOS / CNPq. p. 173 – 189.
- BORKERT, C.M.; PAVAN, M.A.; BATAGLIA, O.C. 2001. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: ferro e manganês. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; VAN RAIJ, B.; ABREU, C.A. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. FAPESP / POTAFOS. p. 151-186.
- CAMARGO, M.S.; ANJOS, A.R.M.; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. 2000. Adubos fosfatados e metais pesados em Latossolo cultivado com arroz. *Sci. Agr.*, 57: 513-518.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S.; DECHEN, A.R. 1982. Efeito do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. *R. Bras. Ci. Solo.*, 6: 83-88.

- CAMARGO, O.A; VALADARES, J.M.A.S. 1980. Comportamento do manganês em Oxisol influenciado pela aplicação de carbonato de cálcio e sacarose. R. Bras. Ci. Solo. 4:71-75.
- CHU, C.R.; MOSCHLER, W.W; THOMAS, G.W. 1962. Rock phosphate transformations in acid soils. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 26; 476-478.
- COUTO, C. 1985. Resposta do eucalipto e do milho á aplicação de zinco em amostras de solos de cerrado. UFV. Viçosa. 72p. (Dissertação de Mestrado).
- DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. 1997. Análise química do solo (metodologia – 2ª edição). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 26p.
- ELLIOTT, H.A.; LIBERATI, M.R.; HUANG, C.P. 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. J. Environ. Qual., 15: 214-219.
- EMBRAPA. 1997. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de pesquisa de Solos. 212p.
- ERIKSSON, J.E. 1989. The influence of pH, soil type on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil. Water, Air, Soil Poll., 48: 317-335.
- FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. 1991. Cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. Simpósio sobre micronutrientes na agricultura. POTAFOS / CNPq. p. 131 – 151.
- FIXEN, P.E.; GROVE, J. H. 1990. Testing soils for phosphorus. In: WETERMAW, T.L. Soil testing and plant analysis. 3ª ed. Madison: SSSA, p. 141-180.
- GALRÃO, E.Z. 1995. Níveis críticos de Zn para milho cultivado em Latossolo Vermelho-Amarelo, fase cerrado. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 19: 255-260.
- GODO, G.H.; REISENAUER, H.M. 1980. Plant effects on soil manganese availability. Soil. Sci. Soc. Am. J., 44: 993-995.

- GROVE, J.H.; ELLIS, B.G. 1980. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 238-242.
- IGUE, K.; PAVAN, M.A. 1984. Uso eficiente de adubos orgânicos. Simpósio sobre Fertilizantes na Agricultura Brasileira. Fundação Instituto Agrônômico do Paraná. Brasília, p. 383-418.
- KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D.C. 1995. Trace metals. In: RECHCIGL, J.E. Soil amendments and enviromental quality. Agriculture and Environment Series. 504p.
- KALBASI, M.G.; RACZ, J.; LOWER-RUDGERS, L.A. 1978. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides. *Soil Sci.*, 125: 146-150.
- KAMPRATH, E.J.; WATSON, N.E. 1980. Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. The role of phospharus in agriculture. Madison: American Society of Agronomy, p. 433-469.
- KHASAWNEH, F.E.; DOLL, E.C. 1978. The use of phosphate rock for direct application to soils. *Adv. Agr.*, 30: 159-206.
- KING, L.D. 1988. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, 17: 239-246.
- KING, L.D. 1996. Soil heavy metals. In: ALVAREZ V., V.H.; FONTES, L.E.D.; FONTES, M.P.F. O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. UFV, Viçosa. p. 823 – 836.
- KPOMBLEKOU, K.; TABATABAI, M.A. 1994. Metal contents of phosphate rocks. *Commun. Soil. Sci. Plant. Anal.*, 25: 2871-2882.

- LINANG, J.; KARAMANOS, R.E. 1993. DTPA-TEA-extractable Fe, Mn, Cu and Zn. In: CARTER, M.R. Soil sampling and methods of analysis, S.I.: Canadian Soc. Soil Sci., p. 87-90.
- LINDSAY, W.L. 1991. Inorganic equilibria affecting micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J. Micronutrients in agriculture. 2nd ed. The Soil Science Society of America. p. 89 – 112.
- LINDSAY, W.L.; NORWELL, W.A. 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 421-428.
- LOGAN, T.J.; CHANEY, R.L. 1983. Utilization of municipal wastewater and sludge on land – metals. In: PAGE, A.L.; GLEASON, T.L.; SMITH, JR., J.E.; ISKANDAR, I.K.; SOMMERS, L.E. Workshop on utilization of municipal wastewater and sludge on land. University of California, Riverside. p. 235 – 250.
- LOPES, A.S.; COX, R. 1977. A survey of the fertility status of surface under “cerrado” vegetation in Brazil. Soil Sci. Soc. Am. 41: 742-747.
- MALAVOLTA, E. 1994. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo. ProduQuímica. 153p.
- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MARTINEZ, M.A. 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. Environ. Poll., 111: 429-435.
- McLAUGHLIN, M.J.; TILLER, K.G.; NAIDU, R.; STEVENS, D.P. 1996. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. Aust. J. Soil Res., 34: 1-54.
- MORTVEDT, J.J. 1987. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America. J. Environ. Qual., 16: 137-142.

- MULLA, D.J.; PAGE, A.L.; GANJE, T.J. 1980. Cadmium accumulations and bioavailability in soil from long-term phosphorus fertilization. *J. Environ. Qual.*, 9: 408-412.
- NASCIMENTO, C.W.A. 2001. Dessorção, extração e fracionamento de Zinco, cobre e manganês em solos. UFV, Viçosa. 60p. (Tese de Doutorado).
- NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. 1999. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. UFV, Viçosa. 399p.
- OXIAN, X.; SHOKOHIFARRD, G. 1989. Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc and lead polluted soils. *Water, Air, Soil Poll.*, 45: 265-273.
- RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. 1997. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. *Environ. Qual.* 26: 551-557.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. BRAGA, J.M. 1987. Mineralogia de latossolos estimadas por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *R. Bras. Ci. Solo*, 11: 1-23.
- SILVA, A.J. 1994. Metais pesados em plantas de milho cultivados com diferentes fontes e doses de fósforo, formas de localização de fertilizantes e níveis de calagem. UFV, Viçosa. 135p. (Tese de doutorado).
- SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. 2001. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. *Inf. Agro.*, 22: 18-26.
- SINGH, M; DAHIYA, S.S. 1975. Effect of the CaCO_3 and iron on the availability of iron in a high-textured soil. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 23:247-252.
- SINGH, R.S.; SINGH, R.P.; RAÍ, R.K. 1994. Relationship between soil teste methods and uptake of copper and zinc by grasses on polluted soil. *Comm. Soil Sci. Pl. Anal.* 25: 1313-1320.

- SOUZA, E.C.A.; FERREIRA, M.E. 1991. Zinco. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. Simpósio sobre micronutrientes na agricultura. POTAFOS / CNPq. p. 219 – 236.
- TRAN, T.S.; SIMARD, R.R. 1993. Mehlich III – Extractable elements. IN: CARTER, M.R. Soil sampling and methods of analysis. Can. Soc. of Soil Science. p. 43-47.
- VALE, F. 1997. Avaliação química da disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes. Esalq, São Paulo. 67p. (Dissertação de Mestrado)
- VIEIRA, W.; EIRA, P. A.; SILVA, F. C. 1999. Análises químicas de fertilizantes e corretivos. In: SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Solos/ Embrapa Informática Agropecuária, Brasília. 370p.
- WHITE, M.C.; CHANEY, R.L. 1980. Zinc, cadmium and manganese uptake by soybean from two zinc and cadmium-amended Coastal Plain soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 308-313.
- WILLIAMS C.H.; DAVID, D.J. 1973. The effect of superphosphate on the cadmium content of soils and plants. Aust. J. Soil Res., 11: 43-56.