

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**TEOR E BIODISPONIBILIDADE DE CÁDMIO EM
FERTILIZANTES FOSFATADOS**

Veridiana Gonçalves Bizarro
(Dissertação)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**TEOR E BIODISPONIBILIDADE DE CÁDMIO EM
FERTILIZANTES FOSFATADOS**

VERIDIANA GONÇALVES BIZARRO

Engenheira-Agrônoma (UFPel)

Dissertação apresentada como
um dos requisitos para obtenção
do grau de Mestre em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS), Abril de 2007

A meu esposo, Mariel Josué Bizarro, pelo incentivo. A meus pais Alexandre e Carmen Lúcia pelo apoio, confiança, dedicação e valores transmitidos e a meus irmãos Ândrio e Giselle pela torcida.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade para realização do curso.

Ao Prof. Egon José Meurer pela amizade, orientação, confiança e apoio em mim depositados durante a realização deste trabalho.

Aos professores da Pós-Graduação em Ciência do Solo, pelos conhecimentos transmitidos.

As bolsistas de iniciação científica Fernanda Tatsch e Sheila Carvalho, pela seriedade e dedicação prestadas a realização deste trabalho e principalmente pela amizade sincera adquirida neste período.

Aos colegas do PPG – Ciência do Solo pelo agradável convívio durante o curso.

Aos funcionários do Departamento de Solos Jader, Paulo, e especialmente ao Adão e José (Zé), pela ajuda na condução dos trabalhos em laboratório e na casa-de-vegetação.

A todos que sempre torceram e acreditaram em mim, mesmo distante.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo.

Muito obrigada!

TEOR E BIODISPONIBILIDADE DE CÁDMIO EM FERTILIZANTES FOSFATADOS ⁽¹⁾

Autor: Veridiana Gonçalves Bizarro

Orientador: Prof. Egon José Meurer

RESUMO

O fósforo é o nutriente que frequentemente limita a produção das culturas no Brasil. Os fertilizantes fosfatados apresentam em sua composição metais pesados, entre eles o Cd, que é potencialmente tóxico ao homem, animais e plantas. Os objetivos deste trabalho foram determinar o teor de Cd em fertilizantes fosfatados, verificar a biodisponibilidade do Cd contido nestes fertilizantes e avaliar a adsorção do Cd em solos. O teor do metal nos fertilizantes foi determinado por dois métodos, nitroperclórico e USEPA 3050B. Seis amostras dos fertilizantes foram selecionadas para o estudo de biodisponibilidade em experimento conduzido em casa de vegetação, utilizando *Avena stringosa* como indicadora do Cd biodisponível. O estudo da adsorção de Cd foi realizado com cinco amostras de solos coletados no Estado do Rio Grande do Sul. Os teores de Cd encontrados nos fertilizantes variaram de 0,47 a 42,60 mg de Cd kg⁻¹ sendo que em sete amostras encontraram-se teores maiores do que 12 mg de Cd kg⁻¹. O nitroperclórico extraiu mais Cd dos fertilizantes que o USEPA 3050B. No estudo de biodisponibilidade a adição ao solo de fertilizantes fosfatados com maiores teores de Cd resultou em maiores teores do metal no tecido da aveia preta. Os solos apresentaram capacidade diferenciada em adsorver Cd sendo que o Latossolo Vermelho aluminoférrico apresentou maior capacidade de adsorver o metal.

⁽¹⁾ Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (65p.) Março, 2007.

CADMIUM BIOAVAILABILITY AND CONTENTS IN PHOSPHATE FERTILIZERS ⁽¹⁾

Author: Veridiana Gonçalves Bizarro

Adviser: Egon José Meurer

ABSTRACT

Phosphorus is the nutrient that frequently limits the crop yields in Brazil. Phosphated fertilizers present in its composition heavy metals, among them Cd which is potentially toxic to animals and plants. The objectives of this work were to determine the content of Cd in phosphated fertilizers, verify the bioavailability of Cd in these fertilizers and evaluate the adsorption of Cd in soils. The amount of Cd in the fertilizers was determined by two methods: nitroperchloric and USEPA 3050B. Six samples of phosphated fertilizers were selected for a greenhouse experiment, using *Avena Stringosa* to indicate the bioavailability of Cd. The study of adsorption of Cd was carried out with soil samples collected in the Rio Grande do Sul State. The amount of Cd in the fertilizers varied from 0,47 to 42,60 mg of Cd kg⁻¹ and it was found more than 12 mg Cd kg⁻¹ in seven samples. The nitroperchloric method extracted higher amounts of Cd from the fertilizers than the USEPA3050B. In the bioavailability study the addition of phosphates into the soils with higher contents of Cd resulted in greater amount of this metal in the tissues of black oat. The soils presented different capacity of Cd adsorption and the Red Latossolic aluminoférric had the greater capacity of Cd adsorption.

⁽¹⁾ Master of Science dissertation in Soil Science, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (65p.) March, 2007.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	03
2.1 O metal cádmio	03
2.2 Cádmio em animais, humanos e plantas.....	03
2.3 Origem do Cd em solos.....	05
2.4 Legislação mundial para uso de fertilizantes.....	08
2.5 Biodisponibilidade do Cádmio	10
2.5.1 Processos que controlam a biodisponibilidade de Cd no solo	10
2.5.1.1 Adsorção	11
2.5.1.2 Complexação	13
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.1 Estudo 1: Teores de Cd nos fertilizantes fosfatados comerciais e eficiência de dois métodos de extração	15
3.2 Estudo 2: Biodisponibilidade do Cd em fertilizantes fosfatados.....	17
3.3 Estudo 3: Adsorção de Cd em solos	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 Teor de Cd nos fertilizantes fosfatados comerciais e eficiência de dois métodos de extração.....	22
4.2 Biodisponibilidade do Cd em fertilizantes fosfatados	24

4.3 Adsorção de Cd em solos	40
5. CONCLUSÕES.....	49
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
7. APÊNDICES	59

LISTA DE TABELAS

	página
1 Concentrações de cádmio em fosfatos de rocha	07
2 Teores de Cd permitidos em fertilizantes fosfatados no mundo....	09
3 Fertilizantes fosfatados avaliados e comercializados no Brasil	16
4 Caracterização química do Nitossolo Vermelho distroférico latossólico.....	17
5 Tratamentos utilizados no experimento Biodisponibilidade do Cd em fertilizantes fosfatados	19
6 Atributos químicos e mineralógicos dos Argissolos, Latossolos e Nitossolo.....	21
7 Matéria seca da parte aérea e das raízes de plantas de aveia	25
8 Teores de cádmio da parte aérea e de raízes e conteúdos de Cd acumulado e translocado por plantas de aveia preta	28
9 Coeficientes de correlação (r) entre teor de Cd da parte aérea e raízes da aveia preta e o teor de Cd em fertilizantes fosfatados extraído pelos métodos nitroperclórico e USEPA 3050B	40

LISTA DE FIGURAS

	página
1 Teor de cádmio extraído de 19 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil pelos métodos nitroperclórico e USEPA 3050B. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre métodos para cada fertilizante e pela mesma letra minúscula não diferem no mesmo método entre fertilizantes pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.....	23
2 Correlação entre os teores de Cd obtidos pelos métodos de extração nitroperclórico e USEPA 3050B.....	24
3 Teor de Cd na parte aérea da aveia preta com adição da dose de 250 mg kg ⁻¹ de P ₂ O ₅ no solo. Médias seguidas por mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.....	30
4 Teor de Cd nas raízes da aveia preta com adição da dose de 250 mg kg ⁻¹ de P ₂ O ₅ no solo. Médias seguidas por mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade	31
5 Teor de Cd na parte aérea da aveia preta com adição de fertilizantes comerciais. Médias seguidas por mesma letra na dose não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.....	33
6 Teor de Cd nas raízes da aveia preta com adição de fertilizantes comerciais. Médias seguidas por mesma letra na dose não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade	34
7 Conteúdo de Cd translocado para a parte aérea da aveia preta com adição da dose de 250 mg kg ⁻¹ de P ₂ O ₅ no solo. Médias seguidas por mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade	36
8 Conteúdo de Cd acumulado pelas raízes da aveia preta com adição da dose de 250 mg kg ⁻¹ de P ₂ O ₅ no solo. Médias seguidas por mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade	37
9 Conteúdo de Cd translocado para parte aérea da aveia preta com adição de fertilizantes comerciais. Médias seguidas por mesma letra na dose não diferem pelo teste de Tukey ao nível	38

de 5% de probabilidade.....	
10 Conteúdo de Cd acumulado pelas raízes da aveia preta com adição de fertilizantes comerciais. Médias seguidas por mesma letra na dose não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.....	39
11 Relação entre concentração de Cd na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos utilizados.....	43
12 Ajuste dos dados experimentais do Nitossolo Vermelho distroférico latossólico pela equação linearizada de Langmuir	44
13 Ajuste dos dados experimentais do Latossolo Vermelho aluminoférico pela equação linearizada de Langmuir	45
14 Ajuste dos dados experimentais do Argissolo Vermelho-Amarelo aluminico pela equação linearizada de Langmuir	46
15 Ajuste dos dados experimentais do Latossolo Vermelho distroférico típico pela equação linearizada de Langmuir	47
16 Ajuste dos dados experimentais do Argissolo Vermelho distrófico pela equação linearizada de Langmuir.....	48

LISTA DE APÊNDICES

	página
1 Teor de cádmio extraído de 19 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil pelos métodos nitroperclórico e USEPA 3050B	60
2 Dados experimentais da adsorção do Cd no Argissolo Vermelho distrófico	61
3 Dados experimentais da adsorção do Cd no Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico típico	62
4 Dados experimentais da adsorção do Cd no Latossolo Vermelho aluminoférrico	63
5 Dados experimentais da adsorção do Cd no Latossolo Vermelho distroférico típico	64
6 Dados experimentais da adsorção do Cd no Nitossolo Vermelho distroférico latossólico	65

1. INTRODUÇÃO

O fósforo é o macronutriente que freqüentemente limita a produção e a produtividade das culturas em diversas regiões do Brasil. As principais fontes de fósforo usadas na agricultura para suprir o nutriente às plantas são os fosfatos naturais, os fosfatos parcialmente acidulados e os fosfatos solúveis. A matéria prima para a obtenção destes produtos são as rochas fosfáticas, que apresentam em sua composição, além do fósforo, diversas impurezas, dentre elas cádmio, em variada concentração.

A legislação brasileira que regulamenta a utilização dos fertilizantes na agricultura estabelece que nos mesmos seja indicada a garantia mínima dos elementos nutrientes das plantas. Assim, as análises químicas realizadas na inspeção dos fertilizantes não incluem a determinação de impurezas, como cádmio.

Adubações fosfatadas sucessivas podem incrementar as quantidades de cádmio em solos e plantas, acarretando possíveis impactos ao ambiente pela contaminação de águas superficiais e subsuperficiais, o que pode possibilitar a entrada deste elemento na cadeia alimentar. O cádmio é prejudicial à saúde humana e animal e pode interferir no desenvolvimento das plantas, mesmo em baixas concentrações.

O tema desta pesquisa é a biodisponibilidade de cádmio no solo resultante da aplicação de fertilizantes fosfatados na adubação das culturas. A partir da revisão do conhecimento atual sobre o elemento em solos e a preocupação de sua entrada na cadeia alimentar, levaram a formulação das seguintes hipóteses para nortear a execução deste trabalho:

1. fertilizantes fosfatados que apresentam maior teor de cádmio irão determinar maior disponibilidade deste elemento para as plantas;

2. a planta é um indicador que permite estimar a biodisponibilidade do cádmio em solos;

3. a capacidade de adsorção de cádmio pelo solo é um índice que auxilia o monitoramento de seu risco ao ambiente.

Assim, os objetivos propostos para aceitar ou refutar estas hipóteses foram:

a) determinar os teores de Cd em amostras de fertilizantes fosfatados;

b) avaliar a biodisponibilidade do Cd contido nos fertilizantes fosfatados pelo crescimento, desenvolvimento e acúmulo de Cd em plantas de aveia preta;

c) determinar a capacidade de adsorção de Cd em amostras de solos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O metal cádmio

O cádmio (do latim, *cadmia*, e do grego *kadmeia*, que significa "calamina", antigo nome do carbonato de zinco) foi descoberto na Alemanha em 1817 por Friedrich Strohmeyer, observando que algumas amostras de calamina com impurezas mudavam de cor quando aquecidas, o que não ocorria com a calamina pura. O "novo elemento", cádmio, foi encontrado como impureza neste composto de zinco (WIKIPÉDIA, 2007).

O cádmio (Cd) pertence ao grupo IIB da Tabela Periódica, juntamente com o zinco (Zn) e o mercúrio (Hg). Tem número atômico 48, massa atômica relativa 112,40 e sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$. É classificado como metal pesado, por estar no grupo de elementos com densidade maior que 5 g cm^{-3} . Os metais pesados também são conhecidos como elementos traços, por serem naturalmente encontrados no ambiente em concentrações de poucas partes por milhão (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994). A concentração de Cd na crosta terrestre é de aproximadamente $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$ (BOWEN, 1979; HEINRICHS et al., 1980; MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994). Dentre os metais pesados, o Cd é considerado um dos principais contaminantes do ambiente e um dos mais tóxicos (CHEN & KAO, 1995).

2.2 Cádmio em humanos, animais e plantas

Os metais pesados, de modo geral, apresentam bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. A bioacumulação é o processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo (NORLAN et al., 2003), enquanto a biomagnificação é o aumento da concentração de uma substância nos organismos vivos à medida que aumenta

o nível trófico (VIEIRA, 2007). O cádmio é potencialmente tóxico a diferentes espécies da biota e humanos (ALLOWAY & AYERS, 1996; WIKIPÉDIA, 2007), acarretando sérios danos ao funcionamento e biodiversidade do ecossistema e à saúde pública (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000).

A exposição ao cádmio pelos animais e humanos ocorre por duas formas: a primeira, por ingestão de água e alimentos contaminados e a segunda, por inalação. Os fumantes são os mais expostos ao cádmio, pois o cigarro pode conter este elemento (MILNEROWICZ et al., 2000; WIKIPÉDIA, 2007). Muitos fumantes podem apresentar o dobro de cádmio em seus organismos comparado aos não fumantes (WIKIPÉDIA, 2007).

O cádmio entra na corrente sanguínea por absorção no estômago ou nos intestinos, logo após a ingestão do alimento ou de água contaminada, ou por absorção nos pulmões após a inalação. Uma vez absorvido, o cádmio é transportado pela corrente sanguínea até o fígado. Pequenas quantidades de cádmio passam continuamente do fígado para a corrente sanguínea, para então ser transportado até os rins (WIKIPÉDIA, 2007).

Sabe-se que o cádmio é um elemento não essencial aos organismos e pode causar alguns efeitos adversos para a saúde animal e de humanos (ROELS et al., 1999; WIKIPÉDIA, 2007), como severas irritações no estômago, provocando vômitos e diarreias (WIKIPÉDIA, 2007), e sua inalação causa irritações nos pulmões (UEMURA 2000). O acúmulo deste elemento nos ossos pode causar dor e debilidade (UEMURA, 2000; WIKIPÉDIA, 2007) e em testículos pode levar à esterilidade (MARACEK et al., 1998; BLOTTNER et al., 1999). Além de carcinogênico (ROJAS et al., 1999; WAALKES, 2000), o Cd tem se mostrado lesivo ao DNA (HARTWING, 1998).

O Cd não é um elemento essencial aos vegetais. Este metal tende a ser mais móvel em solos e, portanto, mais disponível para as plantas do que outros elementos traço. Facilmente absorvido pelo sistema radicular, o Cd é translocado via xilema para parte aérea através da transpiração das plantas (PRASAD, 1995). Este metal apresenta efeito fitotóxico e pode limitar as produções por reduzir a absorção de nutrientes (SANITÀ di TOPPI & GABBRIELLI, 1999).

Vários pesquisadores têm avaliado o efeito do Cd sobre a anatomia e a genética em muitas espécies de plantas. De acordo com MELO et al.

(1997), o estágio de desenvolvimento e o tempo de exposição das plantas ao metal pesado afetam a absorção e a distribuição do Cd em diferentes partes do vegetal. GALLEGO et al. (1996) observaram que a presença de Cd pode diminuir o crescimento, reduzir a taxa de fotossíntese e provocar alterações tanto enzimáticas como metabólicas nas plantas. DAS et al. (1997) perceberam que em plantas expostas ao Cd houve inibição da divisão celular e alterações nos cromossomos.

A translocação do Cd da raiz para parte aérea tem sido estudada em várias espécies. Alface, espinafre, aipo e repolho são acumuladores de Cd na parte aérea (McLAUGHLIN & SINGH, 1999). Em pepino, MORENO-CASSALES et al. (2000) detectaram o acúmulo de Cd em raízes, folhas, caules e fruto. Resultados semelhantes foram obtidos por REED et al. (1999) em *Panicum virgatum*.

Em feijão, além do Cd provocar redução da massa fresca e área foliar, também foi identificado o deslocamento desse metal da raiz para a parte aérea, mas o translocamento do Cd para os grãos foi muito pequeno (COBBET et al., 2000). MATSUDA et al. (2000) demonstraram em seu estudo, que o acúmulo de Cd em raízes de feijão desfavoreceu a fixação biológica do nitrogênio, pois o Cd causou toxicidade aos rizóbios responsáveis pela fixação do nutriente.

Tendo em vista os riscos que o Cd representa ao ambiente e à saúde pública, torna-se necessário o estudo e a compreensão da biodisponibilidade do Cd para as plantas e das reações que governam o comportamento deste elemento no solo, pois os mesmos possibilitarão futuras avaliações quanto aos impactos que o Cd pode exercer no ambiente.

2.3 Origem do Cd em solos

A deposição atmosférica e o material de origem são fontes naturais de Cd em solos (ADRIANO, 1986). Solos derivados de rochas ígneas contêm entre 0,1 e 0,3 mg kg⁻¹ de Cd; os oriundos de rochas metamórficas, entre 0,1 e 1,0 mg kg⁻¹ de Cd e nos provenientes das sedimentares o teor pode chegar a 10,0 mg kg⁻¹ de Cd (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Os teores de Cd permitidos para solos não contaminados são menores que 1,0 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001), embora em

solos agrícolas da Europa sejam encontrados teores de $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (BATTELLE, 1999). KER (1995), em Latossolos do Cerrado brasileiro, derivados de rochas básicas, encontrou teores médios de $10,0 \text{ mg de Cd kg}^{-1}$. CAMPOS et al. (2003) encontraram valores médios de $0,66 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd em diversos Latossolos do Brasil. Teores naturais de Cd no ambiente não são preocupantes, pois através de processos bióticos e abióticos este elemento é ciclado até encontrar seu destino final em oceanos e sedimentos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Atividades antropogênicas que podem adicionar Cd aos solos são: à mineração, adubação com lodos de estação de tratamento de efluentes (PAGE et al., 1979; ALLOWAY, 1995), fabricação de baterias de automóveis e celulares, aplicações militares e aeroespaciais, estabilização de plásticos, formulação de pigmentos, fertilizantes fosfatados (PRASAD, 1995; LOGANATHAN et al., 1997; RAVEN & LOEPPERT, 1997; McLAUGHLIN et al., 1999; ISTOMIN et al., 1999), queima de combustíveis fósseis, (ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995), dentre outras.

Nas proximidades das minas de zinco, por exemplo, os teores de Cd são muito mais elevados que em áreas sem adições antropogênicas, podendo alcançar algumas centenas de mg de Cd por quilograma de solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Solos vizinhos a fundições podem apresentar conteúdos de Cd entre $0,2$ e $350 \text{ mg de Cd kg}^{-1}$ (ADRIANO, 1986; FERGUSON, 1989; ALLOWAY, 1990).

Dentre as fontes antropogênicas de adição de cádmio ao solo, destacam-se neste estudo os fertilizantes fosfatados. Os fosfatos utilizados na agricultura, como os fosfatos naturais, parcialmente acidulados e os solúveis, são produzidos e obtidos a partir das rochas fosfáticas e apresentam concentrações variáveis de Cd, dependendo da origem da rocha usada (McLAUGHLIN et al., 1999). Na Tabela 1 apresenta-se os teores de cádmio presentes em rochas fosfáticas de diversas origens. Os fertilizantes fosfatados contêm Cd em sua composição, como impureza. e em muitos solos agrícolas este elemento pode acumular-se em concentrações superiores ao dobro das encontradas em áreas com vegetação nativa, devido ao uso repetitivo e em excesso destes produtos (GIMENO-GARCIA et al., 1996; MARCHIORI JR., 2003).

Tabela 1. Concentrações de cádmio em fosfatos de rocha

Origem	Teor de Cd
	----- mg kg ⁻¹ -----
África do Sul	4
China	5
Síria	5
Austrália	7
México	8
Egito	9
Peru	11
Israel	12
Marrocos	24
Tunísia	38
Carolina do Norte	47
Senegal	90
Nauru	100
USA (oeste)	60-340

Fonte: McLaughlin et al., 1999.

No Brasil, alguns trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de determinar as concentrações de metais pesados em fertilizantes. Os resultados obtidos para concentração do Cd nestes produtos são muito variáveis. CAMPOS et al. (2005) encontraram em fertilizantes fosfatados, concentrações de Cd entre 0,5 a 170 mg kg⁻¹. GONÇALVES & PESSOA (2002), estudando fitodisponibilidade de metais pesados em um Argissolo, encontraram em cinco fertilizantes comerciais concentrações de Cd entre 4 a 323 mg kg⁻¹ de Cd. MARÇAL et al. (2003), em produtos comerciais, observou variação nos teores de cádmio entre valores menores do que 0,8 mg kg⁻¹ a 18,8 mg kg⁻¹. MALAVOLTA & MORAIS (2006) realizaram uma revisão bibliográfica, buscando trabalhos que avaliaram teores de Cd em fertilizantes brasileiros. Tais autores verificaram que no grupo dos fertilizantes fosfatados o teor de Cd encontrado variou de zero a 77 mg de Cd por kg do fertilizante.

Mesmo que os teores de Cd nos solos não alcancem valores alarmantes, esse metal pode permanecer em forma potencialmente

biodisponível por muitos anos, sendo sua meia-vida estimada de 15 a 1.100 anos (ALLOWAY, 1990).

2.4 Legislação mundial para uso de fertilizantes

Os teores máximos de Cd permitido em fertilizantes fosfatados regulamentados pela legislação de diversas regiões mostram ampla variação (Tabela 2). A Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), admite de 50 a 275 mg de Cd por 1% de P_2O_5 indicado no fertilizante, enquanto para rochas fosfáticas é admitido de < 2 a 556 mg de Cd por 1% P_2O_5 . No Japão, o máximo de Cd admitido em fertilizantes fosfatados é 8 mg (MALAVOLTA & MORAIS, 2006).

A legislação brasileira que regulamenta a utilização dos fertilizantes na agricultura estabelece que nos mesmos seja indicada a garantia mínima dos nutrientes para as plantas (BRASIL, 2004). Assim, as análises químicas realizadas na inspeção dos fertilizantes não incluem a determinação de elementos-traço potencialmente tóxicos, como cádmio, por exemplo, nem mencionam sobre métodos para determinação ou limites de tolerância dos mesmos em fertilizantes (RODELLA & ALCARDE, 2001).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) propôs limites máximos para metais pesados tóxicos em fertilizantes. Para fertilizantes fosfatados, o limite máximo de Cd seria de $0,75 \text{ mg kg}^{-1}$ por percentual de P_2O_5 presente no fertilizante, calculado sobre o maior teor de P_2O_5 garantido ou declarado para o produto (MAPA, 2006). Sendo assim, em um fertilizante que apresente 20% de P_2O_5 , o limite máximo permitido para Cd será de 15 mg kg^{-1} do fertilizante.

Tabela 2. Teores de Cd permitidos em fertilizantes fosfatados em diversos Estados e Países

Instituição	País	Material	Teor de Cd ---- mg kg ⁻¹ ---
OEDC ¹	Suíça	Fertilizante	50
	Finlândia	Fertilizante	50
	Suécia	Fertilizante	100
	Noruega	Fertilizante	100
	Dinamarca	Fertilizante	110
	Bélgica	Fertilizante	210
	Alemanha	Fertilizante	210
	Áustria	Fertilizante	275
	-	Rocha Fosfática Vulcânica	<2
-	Rocha Fosfática Sedimentar	22-556	
AAPFCO ² (sugestão) EPA ³	Estados Unidos	Fertilizante	10*
	Califórnia	Fertilizante	4*
	Washington	Fertilizante	10*
	-	91% da Rocha Fosfática	165
MAPA ⁴ (proposta)	Brasil	Fertilizante	0,75*
	Austrália	Fertilizante	300
	Japão	Fertilizante	8

¹ Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

² Associação Americana de Controle Oficial de fertilizantes

³ Agência de Proteção Ambiental

⁴ Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

* mg de Cd por 1% de P₂O₅

Fonte: MALAVOLTA & MORAIS, 2006.

2.5 Biodisponibilidade do cádmio

O solo apresenta capacidade de decompor e/ou inativar materiais potencialmente prejudiciais ao ambiente. Alguns solos possuem capacidade de retenção de metais pesados, mas se essa capacidade for ultrapassada os metais presentes no meio podem ser lixiviados, colocando em risco a qualidade de águas superficiais e subsuperficiais e a entrada destes elementos na cadeia alimentar. Da mesma forma, uma vez aplicados ao solo, os metais pesados participam de reações químicas que podem resultar na sua biodisponibilidade (COSTA, 2005). A biodisponibilidade é o grau no qual um elemento ou uma substância pode ser absorvida por um organismo vivo, podendo causar uma resposta fisiológica ou toxicológica adversa (HAMELINK et al., 1994).

2.5.1 Processos que controlam a biodisponibilidade de Cd no solo

As reações entre os elementos contaminantes e as partículas do solo que irão determinar o destino e a mobilidade do contaminante, Cd, por exemplo, envolvem reações de adsorção, complexação, precipitação e dissolução (SPARKS, 1999; CAMARGO et al., 2001; ALLEONI et al., 2005). Embora estas reações ocorram simultaneamente, a adsorção é considerada o mais importante dos processos químicos que afetam a biodisponibilidade, pois parece controlar a distribuição do Cd entre as formas solúvel e as retidas por constituintes do solo (ALLOWAY, 1995; FORD et al., 2001 e CHANG et al. 2002).

Segundo ALLOWAY (1995), os metais pesados podem ser encontrados no solo nas formas solúveis, trocáveis, quimiosorvidos, ligados a materiais orgânicos insolúveis e precipitados. Na forma solúvel, o Cd é facilmente absorvido pelas plantas e/ou lixiviado ao longo do perfil do solo.

Na forma trocável o Cd^{2+} encontra-se ligado às cargas negativas do solo por forças eletrostáticas. A forma de íon quimiosorvido mantém o Cd ligado às cargas de superfície do solo por ligações covalentes (MEURER, et al., 2006). O íon ligado a materiais orgânicos insolúveis mantém o Cd complexado a compostos orgânicos resistentes ao ataque da microbiota do solo. O Cd, em concentrações muito elevadas, pode ser encontrado na forma de precipitado

quando ligado a carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos (ALLOWAY, 1990; ROSS, 1994).

2.5.1.1 Adsorção

Diversos processos químicos, físicos e biológicos ocorrem na interface entre a fase sólida e a solução do solo. As reações de adsorção que ocorrem nesta interface foram definidas por SPOSITO (1989) como sendo o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida do solo e a solução adjacente. Por este processo, o Cd é retirado da solução do solo e retido na superfície da fase sólida (SPARKS, 1995; FORD et al., 2001).

A adsorção é classificada como adsorção não-específica e específica, dependendo da força de retenção do íon na interface solo-solução, que será determinada pelo tipo de ligação formada entre o metal e as cargas de superfície do solo. O Cd pode ser adsorvido pelo solo por meio de forças eletrostáticas ou pode estar associado a óxidos, a carbonatos e à matéria orgânica (ANDERSEN et al., 2002).

Na adsorção não-específica de cátions metálicos pelo solo, existe a formação de complexos de esfera externa. Neste tipo de mecanismo, as reações são reversíveis, rápidas e o íon encontra-se ligado por forças eletrostáticas às superfícies carregadas do solo sem que haja grande dependência da configuração eletrônica dos grupos funcionais da superfície do solo. Neste caso, o íon é adsorvido na sua forma hidratada, diminuído assim a energia de ligação entre a interação íon-superfície do solo (SPOSITO, 1989; JI & LI, 1997).

A adsorção específica dos elementos pelo solo, é um fenômeno que exige alta energia por formar complexos de esfera interna. A alta energia de ligação deve-se à natureza covalente ou iônica das ligações formadas (SPARKS, 1995; JI & LI, 1997). Este mecanismo envolve troca entre metais e ligantes da superfície dos óxidos por meio de ligações covalentes, caracterizando processos de adsorção menos reversíveis (SPARKS, 1999; FORD et al., 2001; MEURER, et al., 2006). A adsorção específica tem sido utilizada para explicar a razão pela qual o solo adsorve determinados íons em

concentrações superiores à sua capacidade de troca de cátions (YONG et al., 1992; PHILLIPS, 1999).

O equilíbrio dinâmico do Cd entre a solução do solo e a adsorção na fase sólida é dependente do pH, da natureza química da espécie do metal, da estabilidade dos complexos de Cd, da energia de ligação entre os grupos funcionais, da força iônica das soluções e da presença de íons competidores (ELRASHID & O'CONNOR, 1982; GERRITSE & VAN DRIEL, 1984; NAIDU et al., 1994; ECHEVERRÍA et al., 1998; FORD, 2001; HARTER & NAIDU, 2001). Os principais constituintes do solo responsáveis pela adsorção específica de metais são os óxidos (ANDERSEN et al., 2002). Dentre os diversos óxidos que ocorrem no solo (óxidos de silício, titânio, alumínio, ferro e hidróxidos), os que estão mais relacionados com a dinâmica dos metais pesados são os óxidos de ferro (Fe), verificados por MATOS et al. (1996) e os de manganês (Mn) (CHEN et al. 2000; DONG et al. 2000). Existem alguns trabalhos que comprovam a importância do óxido na retenção de metais, sendo que em alguns estudos a adsorção de metais pesados foi mais intensa nos óxidos de Mn do que nos óxidos de ferro (McLAREN & CRAWFORD, 1973; McKENZIE, 1980, FU et al., 1991).

O pH da solução do solo tem marcante efeito na adsorção de Cd em solos e, manifesta-se pela mudança na densidade de cargas elétricas da superfície dos minerais de carga variável e da matéria orgânica. A elevação do pH provoca aumento das cargas negativas nas superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico (GARCIA-MIRAGAYA & PAGE, 1978, MEURER et al., 2006). Em solos com cargas variáveis, com altos teores de matéria orgânica e óxidos de Fe, a concentração de Cd na solução pode ser reduzida, pela calagem, com conseqüente redução na biodisponibilidade e lixiviação do elemento (NAIDU et al., 1994).

Existem trabalhos que determinam que na faixa de pH 5 a 7, o Cd tem a máxima mobilidade. CHRISTENSEN (1984) demonstra que a adsorção de Cd por solos arenosos e francos aumentou por um fator de três a cada unidade de pH elevada, entre 4,0 e 7,7, o que também foi observado por NAIDU et al. (1994), estudando dois Latossolos, um Argissolo e um Andissolo. Esse aumento foi atribuído ao aumento das cargas negativas na superfície do solo. GRAY et al. (1998) e FILIUS et al. (1998) relataram que em baixo pH o Cd

encontra-se ligado as cargas de superfície do solo por complexos de esfera interna.

A competição com outros íons metálicos pode inibir a adsorção de Cd. CHRISTENSEN (1984) observou que com o aumento da concentração de cálcio (Ca^{+2}), por um fator de 10 (10^{-3} para 10^{-2} mol L^{-1}), a capacidade de adsorção de Cd em um solo franco-arenoso ficou reduzida em 67%. COWAN et al. (1991), estudando o efeito competitivo entre Cd e Ca^{+2} em adsorverem-se aos óxidos e hidróxidos de Fe, concluíram que o efeito competitivo deve-se ao efeito da ação de massa nos sítios de adsorção.

O Cd forma compostos bastante solúveis com cloro (Cl^-). Há decréscimo na adsorção ou aumento da mobilidade do Cd em solos, com o aumento nas concentrações de Cl^- na água, tais como em solos salinos e irrigados com água salina (OLIVEIRA, 2002). EVANS et al. (1991) encontraram que o aumento na adsorção do Cd está relacionada à presença de outros íons com maior capacidade de formar complexos com o Cl^- .

2.5.1.2 Complexação

A complexação de metais pesados, como o Cd, pelas substâncias húmicas, pode ter efeito benéfico ou maléfico, pois afeta diretamente a mobilidade destes elementos no solo (ALLOWAY, 1995; SILVA, et al., 2006). As substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina), componentes da matéria orgânica do solo, apresentam capacidade de complexar o Cd.

Sabe-se que os ácidos fúlvicos pertencem à fração da matéria orgânica com maior reatividade, pois apresentam maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos que as demais substâncias húmicas. Estes ácidos formam complexos estáveis com metais pesados, porém solúveis, o que garante mobilidade a estes elementos no solo (SILVA, et al, 2006). Os ácidos húmicos retêm metais, mas seu peso molecular confere a essas substâncias menor mobilidade no perfil do solo.

A importância dos ácidos húmicos reside, portanto, no potencial de imobilização de metais em solos (ROSS, 1994, SILVA et al., 2006). Desta forma, a matéria orgânica por apresentar alta reatividade, regula a atividade de metais pesados e elementos fitotóxicos e afeta na mobilidade, volatilidade,

biodegradabilidade e conseqüente toxicidade de moléculas adicionadas ao solo (SILVA et al., 2006). Embora a ligação entre metal e matéria orgânica possa ser vista como troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e os íons metálicos, o alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos metais parece ser a causa de sua coordenação direta com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna. (ALLOWAY, 1995).

Estudos relacionados a retenção de metais pesados as cargas de superfície do solo demonstram a importância de alguns atributos do solo bem como das características intrínsecas do metal para que ocorra essa reação. A eletronegatividade é um fator que determinará qual metal pesado será preferencialmente quimissorvido. Para metais pesados divalentes, a ordem preferencial de adsorção seria: $Cu > Ni > Pb > Cd > Zn$. Entretanto, se a ordem preferência for baseada na eletrostática, a ligação mais forte pode ser formada pelo metal com a maior razão carga/raio e a preferência em adsorção poderá seguir a seguinte ordem: $Ni > Cu > Zn > Cd > Pb$ (MEURER et al., 2006).

A estabilidade da ligação de um metal com a matéria orgânica é afetada por fatores que incluem a natureza química dos grupos funcionais, a quantidade de elementos quimissorvidos, temperatura, pH, dentre outros. Com isso torna-se difícil estabelecer a ordem de afinidade da matéria orgânica por metais pesados. A seqüência sugerida por MEURER et al. (2006), é: $Cu > Ni > Pb > Zn$.

Os óxidos também exercem papel importante na retenção de metais pesados. Goethita e hematita são óxidos de ferro predominantes em solos tropicais e podem adsorver metais pesados na seguinte ordem de preferência: $Cu > Pb > Co > Ni > Mn$ (COSTA et al., 2006). SOARES (2004) de acordo com os coeficientes de distribuição de metais pesados encontrados para solos de São Paulo, obteve a seguinte ordem de afinidade: $Pb > Cu > Cd > Zn = Ni = Cr > Co$. Em estudo de adsorção competitiva e não competitiva de metais pesados em solos, MOREIRA (2004) verificou a seguinte seqüência de afinidade no sistema não-competitivo: $Cu > Zn > Ni > Cd$. No sistema competitivo o autor encontrou $Cu > Cd > Zn > Ni$, como a seqüência de afinidade preferencial de adsorção dos metais em solos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Nesta pesquisa, foram realizados três estudos conduzidos em área experimental e laboratórios pertencentes ao Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no Município de Porto Alegre – RS.

3.1. Estudo 1: Teores de Cd em fertilizantes fosfatados comerciais e eficiência de dois métodos de extração

Amostras de 19 fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil (Tabela 3) foram trituradas em gral de ágata até passarem por peneiras com 0,15 mm de malha. Posteriormente, as amostras foram submetidas a dois métodos de extração química. Na extração nitroperclórica (TEDESCO et al., 1995), adaptada por SCOLMEISTER (1999), foram pesados 0,5 g de fertilizante que fora acondicionado em tubos de vidro e a este, adicionou-se 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado. No dia seguinte, as amostras foram colocadas em bloco digestor à temperatura de 120°C até restar aproximadamente 1 mL de ácido, quando foram adicionados 1 mL de ácido perclórico (HClO_4) concentrado. Após a adição do ácido perclórico, as amostras foram mantidas no bloco digestor na temperatura de $170-180^\circ\text{C}$ por duas horas.

A extração do Cd pelo método da Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, USEPA 3050B (USEPA, 1998), consistiu na digestão de 2 g de amostra (fertilizante adicionado em tubos de vidro) com 10 mL HNO_3 concentrado diluído com água deionizada na relação 1:1, em bloco digestor na temperatura entre $90-100^\circ\text{C}$ por duas horas. Posteriormente, adicionou-se às amostras 3 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) mantendo-se a temperatura entre $90-100^\circ\text{C}$ por mais duas horas. A seguir as amostras foram

resfriadas e adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e 10 mL de H₂O deionizada aquecendo-se a temperatura de 90 –100°C por 15 minutos.

A quantificação do teor de Cd nas amostras foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Todas as análises foram feitas em duplicata e cada bateria continha duas amostras em branco como controle. A análise estatística foi realizada com programa de análise estatística SANEST (ZONTA et al., 1984) e a comparação entre as médias, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 3. Fertilizantes fosfatados avaliados e comercializados no Brasil

Fertilizante fosfatado	Sigla	Origem	Procedência	Composição N-P ₂ O ₅ -K ₂ O
Fosfato natural	FN1	Nacional	Patos de Minas	00-25-00
Fosfato natural	FN2	Nacional	Catalão	00-24-00
Fosfato natural	FN3	Importado	Tunísia	00-28-00
Fosfato natural	FN4	Importado	Israel	00-33-00
Fosfato natural	FN5	Importado	Marrocos	00-32-00
Superfosfato simples	SS1	Nacional	Araxá	00-20-00
Superfosfato simples	SS2	Nacional	Uberaba	00-20-00
Superfosfato simples	SS3	Nacional	Uberaba	00-20-00
Superfosfato triplo	ST1	Nacional	Uberaba	00-46-00
Superfosfato triplo	ST2	Nacional	Uberaba	00-46-00
Superfosfato triplo	ST3	Importado	Marrocos	00-46-00
Fosfato monoamoniado	MAP1	Nacional	Uberaba	10-54-00
Fosfato monoamoniado	MAP2	Nacional	Uberaba	10-54-00
Fosfato monoamoniado	MAP3	Importado	Marrocos	11-52-00
Fosfato monoamoniado	MAP4	Importado	Marrocos	11-52-00
Fosfato monoamoniado	MAP5	Importado	Marrocos	11-52-00
Superfosfato amoniado	SA1	Nacional	Araxá	03-17-00
Superfosfato amoniado	SA2	Nacional	Araxá	03-17-00
Termofosfato	TF	Nacional	Poços de Caldas	00-16,5-00

3.2. Estudo 2: Biodisponibilidade do Cd em fertilizantes fosfatados

O experimento foi instalado em maio de 2005 e conduzido em casa-de-vegetação, em delineamento completamente casualizado, contendo dezesseis tratamentos com três repetições, totalizando 48 vasos. Utilizou-se um Nitossolo Vermelho distroférico latossólico (NVdf), coletado no município de Teutônia – RS na camada de 0-20cm de profundidade. Os resultados da análise química do solo encontram-se na Tabela 4.

Na preparação do solo, foi realizada calagem para atingir pH 5,5, visando reduzir a atividade do alumínio (Al^{3+}). A correção da acidez foi feita com uma mistura de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e carbonato de magnésio ($MgCO_3$), na relação molar 3:1. O corretivo foi adicionado ao solo acondicionado em sacos plásticos, homogeneizou-se e manteve-se o solo em incubação por 30 dias, mantendo-se a umidade a 70% da capacidade de campo.

Tabela 4. Caracterização química do Nitossolo Vermelho distroférico latossólico¹

pH em água	4,3
Índice SMP	5,9
P ($mg\ dm^{-3}$)	2,0
K ($mg\ dm^{-3}$)	100
Matéria orgânica ($g\ dm^{-3}$)	14,0
Al trocável ($cmol_c\ dm^{-3}$)	2,0
Ca trocável ($cmol_c\ dm^{-3}$)	2,8
Mg trocável ($cmol_c\ dm^{-3}$)	2,2
Al+H ($cmol_c\ dm^{-3}$)	4,9
CTC ($cmol_c\ dm^{-3}$)	10,2
Saturação por bases (%)	52,0
Saturação por Al (%)	27,5
S- SO_4^{2-} ($mg\ L^{-1}$)	47,0
Zn ($mg\ L^{-1}$)	1,4
Cu ($mg\ L^{-1}$)	11,0
B ($mg\ L^{-1}$)	0,4
Mn ($mg\ L^{-1}$)	16,0
Argila ($g\ kg^{-1}$)	540

¹ Conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

Os tratamentos (Tabela 5) consistiram de doses de 250 mg e 500 mg de P_2O_5 total por quilograma de solo que corresponderam a doses equivalentes a 500 e 1000 kg ha^{-1} de P_2O_5 , os fertilizantes utilizados foram selecionados quanto ao teor de Cd presente no produto, avaliados no primeiro estudo. O nitrogênio e o potássio foram supridos na forma de soluções de nitrato de amônio (NH_4NO_3) e cloreto de potássio (KCl) em doses de 40 mg e 25 mg por quilograma de solo, equivalentes a 80 e 50 kg ha^{-1} respectivamente para todos os tratamentos. Para suprir o nitrogênio nos tratamentos onde foi utilizado fosfato monoamoniado como fonte de P_2O_5 , levou-se em consideração o conteúdo de N do fertilizante, completando-se com NH_4NO_3 .

As unidades experimentais foram vasos plásticos com capacidade para 4 kg de solo. Após a incubação e adubação, foram semeadas 10 sementes de aveia preta (*Avena stringosa*) por vaso. Dez dias após a germinação, foi realizado o desbaste, deixando-se cinco plantas por vaso. A umidade do solo foi mantida em 70% da capacidade de campo, com irrigação diária. Procedeu-se a colheita aos 60 dias após o plantio.

Após a colheita, as plantas foram separadas em parte aérea e raízes, lavadas em água deionizada, secas em papel toalha, acondicionadas em sacos de papel identificados e secas em estufa com circulação forçada de ar a 65°C. Este material foi moído em moinho de aço inoxidável equipado com peneiras de 2 mm de malha e acondicionados em sacos plásticos para posterior análise. O teor de Cd no tecido e nas raízes foi determinado por extração nitroperclórica, (TEDESCO et al., 1995), modificada por SCOLMEISTER (1999).

Depois de cultivado, o solo foi amostrado, seco, moído e acondicionado a sacos plástico até ser analisado, quanto ao teor de Cd pelo método USEPA 3050B, segundo USEPA (1998). A quantificação dos teores de Cd nas amostras de plantas e solo, foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP - AES).

A análise estatística foi realizada com o programa SANEST (ZONTA et al., 1984) e a comparação entre as médias, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Calculou-se coeficientes de correlação entre os métodos de extração de Cd nos fertilizantes e os teores de Cd encontrados nas raízes e parte aérea das plantas.

Tabela 5. Tratamentos utilizados no experimento biodisponibilidade do Cd em fertilizantes fosfatados

Tratamento	Fertilizante	Sigla	Dose P ₂ O ₅	Dose Cd
			mg kg ⁻¹	µg kg ⁻¹
T1	NH ₄ H ₂ PO ₄	Testemunha	250	0,00
T2	NH ₄ H ₂ PO ₄	Testemunha	500	0,00
T3	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Cd(NO ₃)	CdNO ₃ A	250	0,37 ¹
T4	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Cd(NO ₃)	CdNO ₃ B	250	10,65 ²
T5	Fosfato Natural	FN3 A	250	10,65
T6	Fosfato Natural	FN3 B	500	21,30
T7	Fosfato Natural	FN4 A	250	7,73
T8	Fosfato Natural	FN4 B	500	15,45
T9	Superfosfato Simples	SS2 A	250	3,08
T10	Superfosfato Simples	SS2 B	500	6,15
T11	Superfosfato Simples	SS3 A	250	0,37
T12	Superfosfato Simples	SS3 B	500	0,75
T13	Superfosfato Triplo	ST2 A	250	6,48
T14	Superfosfato Triplo	ST2 B	500	12,95
T15	Fosfato monoamoniado	MAP3 A	250	7,75
T16	Fosfato monoamoniado	MAP3 B	500	15,50

¹ Adição equivalente ao tratamento T5

² Adição equivalente ao tratamento T11

3.3. Estudo 3: Adsorção do Cd em solos

Para determinação da capacidade de adsorção de Cd pelos solos, executou-se um experimento tipo “batch”, descrito em HARTER & NAIDU (2001), onde foram utilizadas amostras coletadas no horizonte superficial (0 -20 cm de profundidade) de cinco solos. Os solos foram coletados no Estado do Rio Grande do Sul e as amostras foram compostas por um Argissolo Vermelho distrófico (PVd), um Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico típico (PVAa), um Latossolo Vermelho aluminoférrico (LVaf), um Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf) e um Nitossolo Vermelho distroférico latossólico (NVdf). Alguns atributos destas amostras estão relacionados na Tabela 6.

Utilizou-se amostras de 2,0 g de cada solo, em pH natural e em duplicata, que após secas, moídas e peneiradas (2 mm), foram suspensas em 20 mL da solução nitrato de sódio (NaNO₃⁻¹) 0,01 mol L⁻¹, contendo Cd na

forma de nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) nas concentrações de 0; 5; 10; 20; 40; 80; 150; 300 e 650 mg L^{-1} . Posteriormente as amostras foram submetidas à agitação horizontal a 150 oscilações por minuto, por 24 horas. Após, o material foi centrifugado à rotação de 3000 g por 10 minutos e o sobrenadante transferido para tubos de microcentrífuga com capacidade de 1,5 mL e novamente submetido à centrifugação na rotação de 15000 g por 30 min. Após realizada a segunda centrifugação, o teor de Cd remanescente na solução (Cd equilíbrio) foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica.

A quantidade de Cd adsorvida pelos solos foi estimada pela diferença entre o Cd na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adicionada inicialmente. As isotermas de adsorção foram obtidas relacionando-se as quantidades de Cd que foram adsorvidas pelas amostras com as concentrações do mesmo nas soluções de equilíbrio. Utilizou-se o modelo de Langmuir para descrever a adsorção.

A equação de Langmuir é expressa por:

$$x/m = \frac{KCb}{1 + KC}$$

onde:

x/m = quantidade do íon adsorvido na fase sólida;

C = concentração do íon na solução de equilíbrio com a fase sólida;

B = capacidade máxima que a fase sólida pode adsorver o íon.

Tabela 6. Atributos químicos¹ e mineralógicos² dos Argissolos, Latossolos e Nitossolo

Solo	Unidade de mapeamento	pH _{água}	Matéria Orgânica ----- g kg ⁻¹ -----	Argila	CTC _{pH7} cmol _c dm ⁻³	Argilomineral dominante	Material de origem
Argissolo Vermelho distrófico	São Jerônimo	5,0	20	210	5,7	Caulinita	Basalto
Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico típico	Júlio de Castilhos	5,1	19	310	6,0	Caulinita	Basalto
Latossolo Vermelho aluminoférrico	Erechim	5,1	26	740	9,2	Caulinita	Basalto
Latossolo Vermelho distroférrico típico	Santo Ângelo	5,0	26	710	7,8	Caulinita	Basalto
Nitossolo Vermelho distroférrico latossólico	Estação	4,3	14	540	10,2	Caulinita	Basalto

¹ Conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

² Meurer & Anghinoni (1993).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teor de Cd nos fertilizantes fosfatados comerciais e eficiência de dois métodos de extração

O teor de Cd nas amostras dos 19 fertilizantes comerciais diferiu significativamente (Figura 1), situando-se entre 0,67 e 42,60 mg kg⁻¹ de fertilizante, na extração nitroperclórica e entre 0,19 e 35,78 mg kg⁻¹ pelo método USEPA3050B (Apêndice 1). Os teores mais elevados de Cd foram encontrados nas amostras dos fosfatos naturais importados FN3 (Tunísia) e FN4 (Marrocos), do fosfato natural FN5 (Israel), dos fosfatos monoamoniados MAP3 e MAP5 (importados de Marrocos), e do superfosfato simples SS2 e superfosfato triplo ST2 (nacionais de Uberaba). As 12 amostras restantes apresentaram teores menores do que 3 mg kg⁻¹ de Cd no produto em ambos os métodos (Figura 1). Estes resultados demonstram que há variabilidade nos teores de Cd encontrados nos fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil, concordando com outros trabalhos que enfatizaram a necessidade de determinar teores de metais pesados em fertilizantes.

Em fertilizantes fosfatados, os teores de Cd relatados na literatura são muito variáveis: de 0,1 a 323 mg kg⁻¹ de Cd no fertilizante (SAUERBECK, 1984; ALLOWAY, 1990; AMARAL SOBRINHO et al., 1992; OLIVEIRA JR., 2001; GONÇALVES & PESSOA, 2002; OLIVEIRA, 2003; MARÇAL et al., 2003; CAMPOS et al., 2005; TREVIZAM, 2005 e MALAVOLTA & MORAIS, 2006).

Quanto à comparação da eficiência de extração entre os métodos utilizados (Figura 2), embora tenham apresentado correlação significativa em nível de 1% de probabilidade ($r=0,985^{**}$), os mesmos apresentaram capacidade diferenciada em extrair o Cd das amostras. O método nitroperclórico extraiu mais Cd do que o USEPA3050B nas amostras que continham mais do que 6,0 mg kg⁻¹ de Cd. Isto provavelmente deveu-se ao

maior poder de extração dos reagentes e à temperatura mais elevada utilizada na extração nitroperclórica. Diferenças significativas entre os métodos não ocorreram quando as amostras apresentaram teores menores do que 3,0 mg de Cd kg⁻¹ de fertilizante.

A variação nos teores de Cd em fertilizantes fosfatados encontrados neste e nos trabalhos citados anteriormente devem-se, provavelmente, ao uso de diferentes métodos para extrair o metal, uma vez que não existe, até o momento, no Brasil um método padrão para extração de metais pesados, como o cádmio, em fertilizantes. Desta forma, estudos que busquem a melhor metodologia para extrair metais pesados em fertilizantes são importantes para que futuramente se regulamente um método padrão com base em dados mais apropriados.

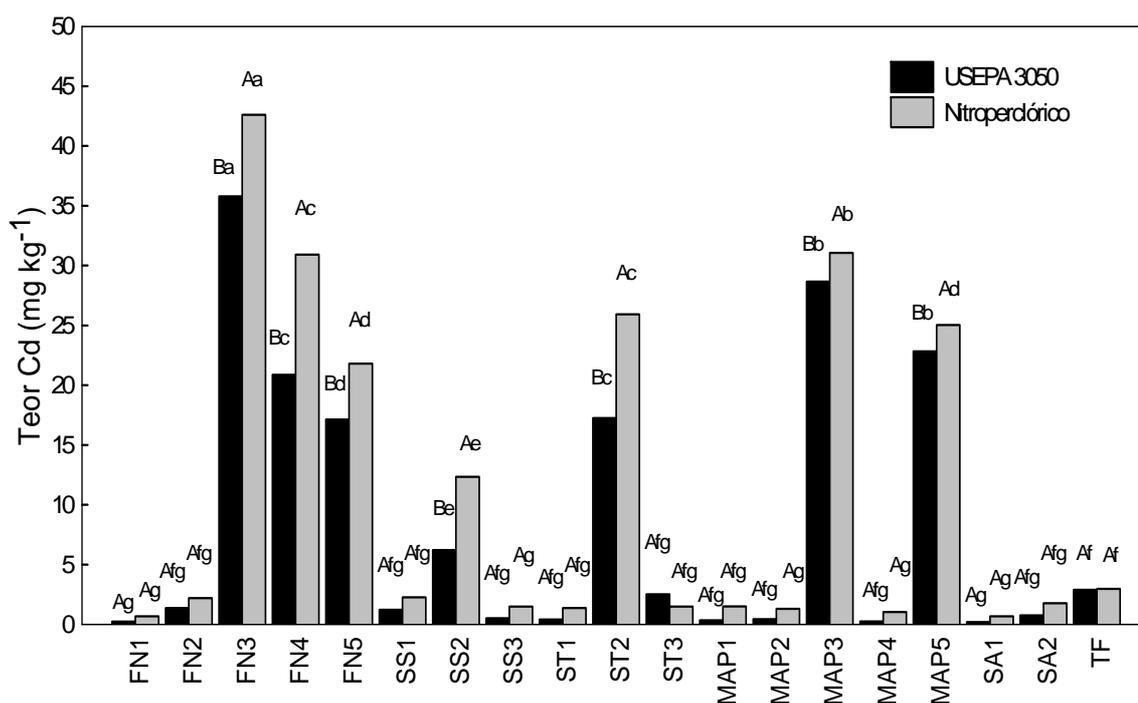


Figura 1. Teor de cádmio extraído de 19 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil pelos métodos nitroperclórico e USEPA 3050B. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre métodos para cada fertilizante e pela mesma letra minúscula não diferem no mesmo método entre fertilizantes pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

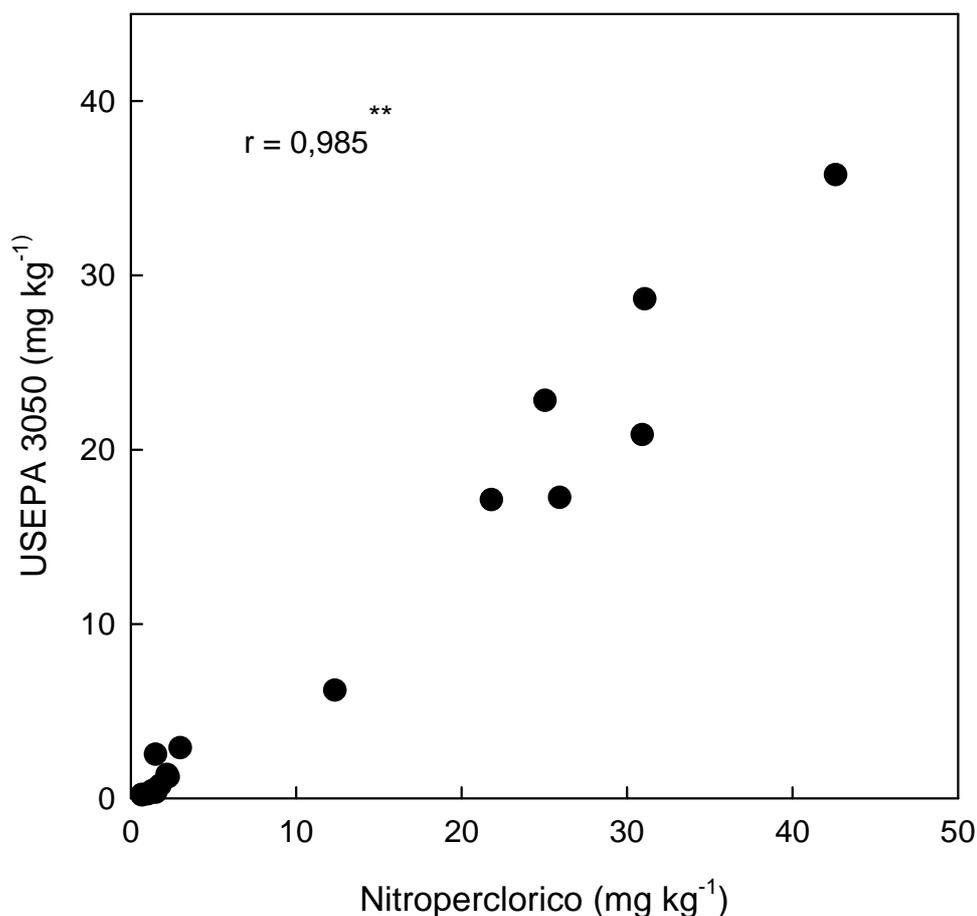


Figura 2. Correlação entre os teores de Cd obtidos pelos métodos de extração nitroperclórico e USEPA 3050B.

4.2 Biodisponibilidade do Cd em fertilizantes fosfatados

A biodisponibilidade do cádmio nos fertilizantes fosfatados foi avaliada pelo crescimento da aveia preta (parte aérea e raízes) e pelo acúmulo e translocação do metal nas plantas.

A aveia preta apresentou diferenças significativas na produção de matéria seca entre os tratamentos (Tabela 7). Na parte aérea, a matéria seca foi maior no tratamento T16, onde foram adicionados ao solo 500 mg kg⁻¹ de P₂O₅ utilizando fosfato monoamoniado (MAP3). As menores produções de matéria seca da parte aérea (MSPA) ocorreram nos tratamentos T5, T6, T7 e T8, onde foram adicionados 250 e 500 mg kg⁻¹ de P₂O₅ por, na forma de fosfato natural (FN3 e FN4).

Tabela 7. Matéria seca da parte aérea e das raízes de plantas de aveia

Tratamento	Sigla	Matéria Seca	
		Parte Aérea	Raízes
		----- g vaso ⁻¹ -----	
T1	Testemunha	4,79 de	2,81 a
T2	Testemunha	5,98 bcd	2,62 a
T3	CdNO ₃ A	4,49 de	2,51 ab
T4	CdNO ₃ B	5,64 cd	2,22 ab
T5	FN3 A	3,02 ef	1,80 ab
T6	FN3 B	3,67 e	2,37 ab
T7	FN4 A	1,41 f	1,02 b
T8	FN4 B	2,95 ef	1,97 ab
T9	SS2 A	7,80 ab	3,19 a
T10	SS2 B	7,75 ab	1,98 ab
T11	SS3 A	6,30 abcd	3,97 a
T12	SS3 B	7,57 ab	2,86 a
T13	ST2 A	7,41 abc	2,94 a
T14	ST2 B	7,15 abc	2,80 a
T15	MAP3 A	6,83 abc	2,78 a
T16	MAP3 B	8,14 a	2,84 a

Médias seguidas por mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Nas raízes, as maiores produções de matéria seca ocorreram nos tratamentos T1, T2, T9, T11, T12, T13, T14, T15 e T16, não diferindo estatisticamente entre si. As maiores e as menores produções de matéria seca tanto da parte aérea quanto de raízes da aveia devem-se, provavelmente, às diferenças quanto à solubilização das fontes de fósforo, uma vez que foram utilizados sal solúvel ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), fertilizantes de rápida solubilização (superfosfato simples, superfosfato triplo, fosfato monoamoniado) e fosfatos naturais (solubilização gradativa). Resultados semelhantes foram encontrados por TREVIZAM (2005), cultivando arroz em um Latossolo Vermelho-Amarelo e em um Neossolo Quartzênico, com adição de diferentes fertilizantes fosfatados. O autor justifica a menor produção de matéria seca nos tratamentos que receberam fosfatos naturais devido à baixa solubilização do fósforo nestes fertilizantes. Comparando-se a dose de P_2O_5 adicionada, verifica-se, que de maneira geral, os tratamentos que receberam $500 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$, apresentaram produções de matéria seca da parte aérea superiores as dos tratamentos que receberam 250 mg kg^{-1} de P_2O_5 .

Quanto ao teor de Cd no solo, os valores encontrados foram inferiores ao limite de detecção do espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), sendo estes valores menores que $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd no solo. As doses de 250 e 500 mg kg^{-1} de P_2O_5 em fontes com diferentes teores de Cd utilizadas no experimento não foram suficientes para incrementar o teor deste metal pesado no solo. Semelhantes resultados foram encontrados por OLIVEIRA JR. (2001), extraíndo metais pesados de um Latossolo Roxo por diferentes extratores, com adição ao solo de 100 e 300 mg kg^{-1} de P. MULLA et al. (1980) e MORTVEDT (1987), em experimentos de longa duração utilizando superfosfatos como fonte de fósforo para as plantas, também não encontraram incrementos significativos no teor de Cd no solo. Os teores de Cd encontrados no solo no presente trabalho, estão abaixo dos teores considerados como críticos para solos agrícolas (10 mg kg^{-1}) segundo Alloway, 1995 e Cetesb, 2001.

Na Tabela 8, são apresentados os teores de Cd na parte aérea e nas raízes das plantas, o conteúdo de Cd translocado para parte aérea e o Cd acumulado pelas raízes da aveia preta. Houve diferenças significativas entre o teor de Cd na parte aérea e nas raízes das plantas. Os maiores teores de Cd

foram encontrados na parte aérea e raízes dos tratamentos T4, T6 e T16, onde foram adicionadas as maiores quantidades do metal via tratamentos. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores encontrados por TREVIZAM (2005) na parte aérea de arroz de um Latossolo Vermelho-Amarelo e em um Neossolo Quartzênico, com adição de diferentes fertilizantes fosfatados, por OLIVEIRA JR. (2001) na folha Y de arroz cultivado em um Latossolo Roxo e um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (coletados no Estado de São Paulo) e por MULLA et al. (1980). Os autores citados mencionam em seus trabalhos teores de 0,2 a 1,7 mg kg⁻¹ de Cd no tecido de plantas. Por outro lado, os teores observados discordam dos teores encontrados no tecido de milho e soja por MORTVEDT (1987). Este autor encontrou teores de Cd nas culturas entre 0,04 e 0,09 mg kg⁻¹, após longo período de adubação fosfatada com superfosfato triplo.

Embora os teores de Cd encontrados na parte aérea e raízes da aveia preta tenham sido similares, o teor nas raízes foi maior. De acordo com KING (1996), os metais pesados ocorrem em maiores concentrações nas raízes das plantas, confirmando os resultados observados por MACLEAN (1976) em partes vegetativas e raízes de 10 espécies de plantas. A presença do Cd nas raízes e parte aérea da aveia preta indica que este metal adicionado ao solo via fertilizantes fosfatados foi biodisponível.

Tabela 8. Teores de cádmio da parte aérea e de raízes e conteúdos de Cd acumulado e translocado por plantas de aveia preta

Tratamento	Sigla	Teor Cd ¹		Conteúdo Cd	
		Parte Aérea	Raízes	Translocado Parte Aérea	Acumulado Raízes
		----- mg kg ⁻¹ -----		----- µg vaso ⁻¹ -----	
T1	Testemunha	0,04 e	0,04 d	0,19 d	0,11 b
T2	Testemunha	0,05 e	0,09 d	0,31 d	0,24 b
T3	CdNO ₃ A	0,08 d	0,11 cd	0,34 d	0,27 b
T4	CdNO ₃ B	0,76 a	0,71 ab	4,28 a	1,53 ab
T5	FN3 A	0,15 cde	0,37 abcd	0,44 d	0,72 ab
T6	FN3 B	0,35 bc	0,75 ab	1,26 cd	1,76 ab
T7	FN4 A	0,19 bcde	0,41 abcd	0,24 d	0,47 b
T8	FN4 B	0,21 bcde	0,68 abc	0,64 d	1,34 ab
T9	SS2 A	0,13 cde	0,41 abcd	1,03 cd	1,31 ab
T10	SS2 B	0,28 bcd	0,61 abcd	2,17 bc	1,30 ab
T11	SS3 A	0,04 e	0,35 abcd	0,25 d	1,12 ab
T12	SS3 B	0,04 e	0,25 bcd	0,29 d	0,71 ab
T13	ST2 A	0,19 bcde	0,25 bcd	1,33 cd	0,69 b
T14	ST2 B	0,12 de	0,25 bcd	0,81 d	0,71 ab
T15	MAP3 A	0,21 bcde	0,52 abcd	1,42 cd	1,46 ab
T16	MAP3 B	0,40 b	0,87 a	3,25ab	2,47 a

¹ Extração HNO₃-HClO₄, segundo Tedesco et al. (1995).

Médias seguidas por mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Comparando as fontes de P_2O_5 utilizadas para mesma dose aplicada ao solo, verifica-se que, nos tratamentos onde foi adicionada a dose de 250 mg kg^{-1} (Figura 2 e 3) ocorreu diferenças significativas entre tratamentos, quando comparados à testemunha para esta dose (T1), mas apenas o T4 diferenciou-se dos demais tratamentos (T3, T5, T7, T9, T11, T13 e T15). Este resultado foi observado para os teores de Cd da parte aérea (Figura 3) e raízes (Figura 4) das plantas. Como os tratamentos T4 e T5 apresentam a mesma quantidade de Cd adicionada ao solo, as diferenças quanto ao teor do metal podem ser explicadas pela fonte usada. No T4, o Cd foi adicionado ao solo via solução de nitrato de cádmio ($CdNO_3$), enquanto no T5 a fonte utilizada foi um fosfato natural (FN3). Desta forma, o Cd adicionado no tratamento T4 estava prontamente disponível para absorção das plantas (biodisponível).

Quando se comparam os teores de Cd apenas nos fertilizantes comerciais (Figuras 5 e 6), verifica-se que, os mesmos incrementaram os teores de Cd na parte aérea das plantas (Figura 5) nas duas doses de P_2O_5 avaliadas, com exceção dos tratamentos onde se adicionou SS3. Apesar do incremento observado, os teores de Cd encontrados com adição da dose de 250 mg kg^{-1} de P_2O_5 são considerados normais na parte aérea de plantas ($0,01$ a $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd no tecido) segundo PAIS & JONES (1997).

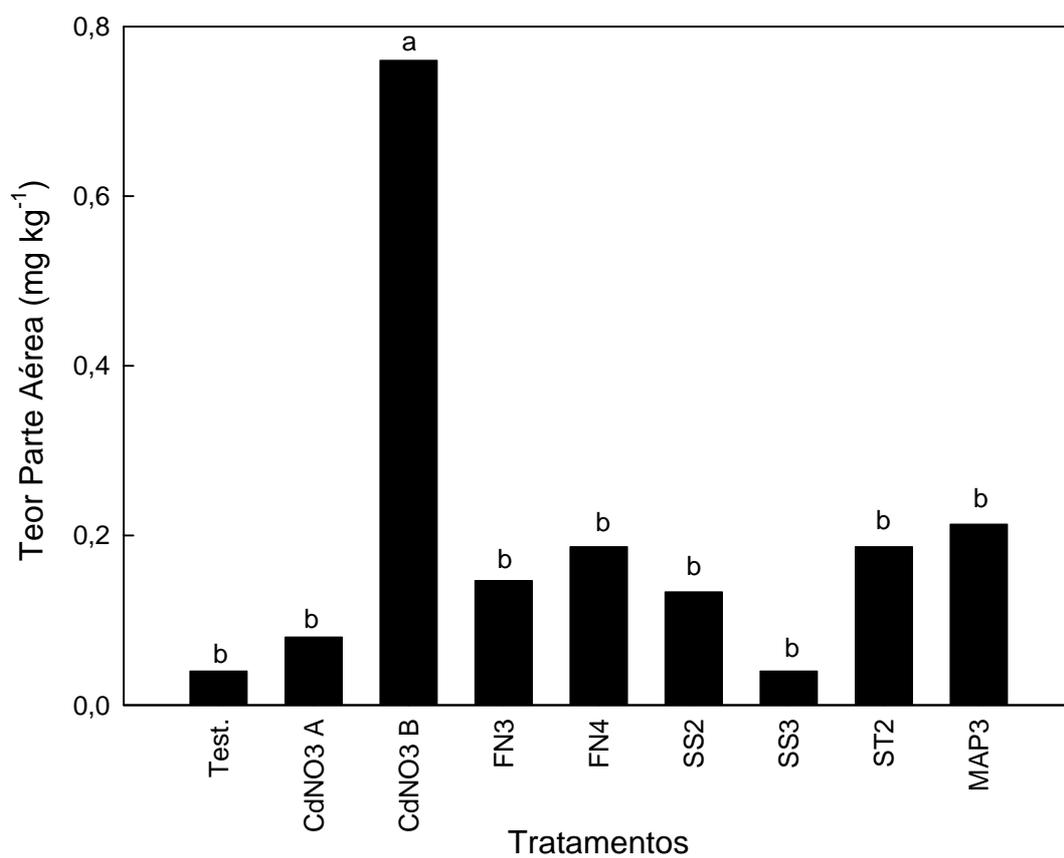


Figura 3. Teor de Cd na parte aérea da aveia preta com adição da dose de 250 mg kg⁻¹ de P₂O₅ no solo. Médias seguidas por mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

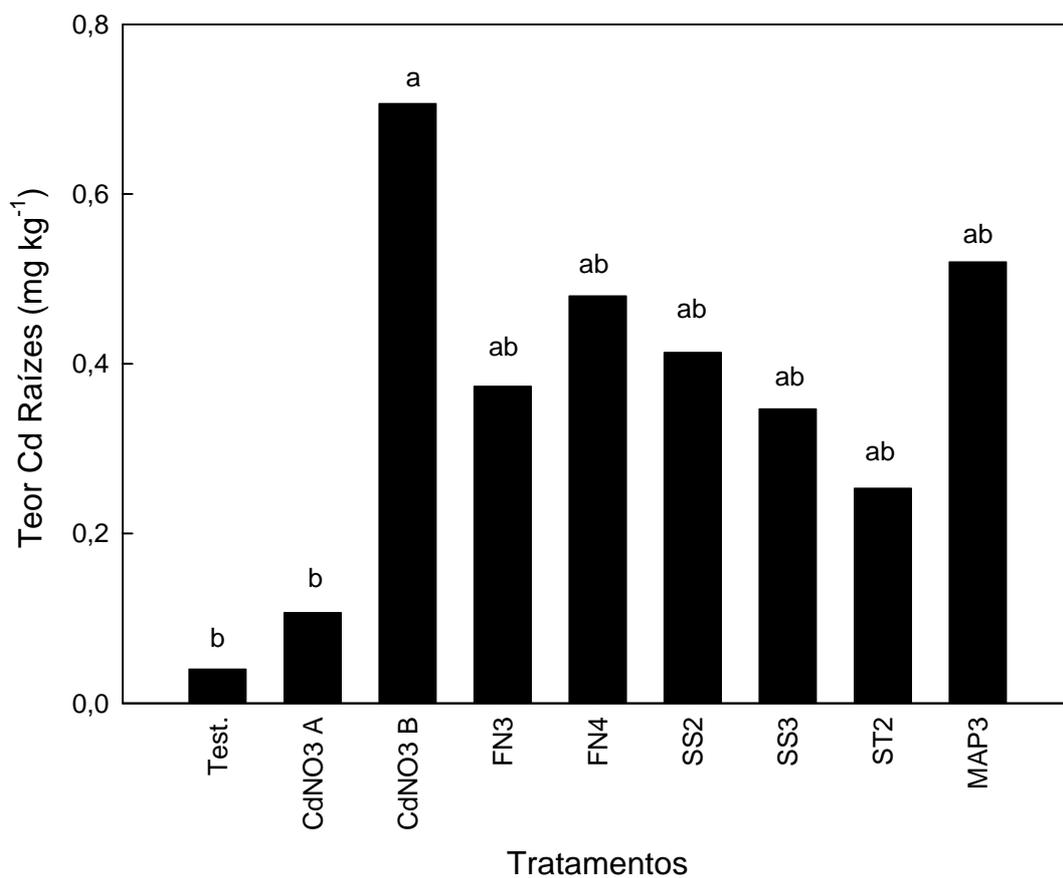


Figura 4. Teor de Cd nas raízes da aveia preta com adição da dose de 250 mg kg^{-1} de P_2O_5 no solo. Médias seguidas por mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Nos tratamentos onde foi aplicado o dobro da dose de P_2O_5 , a concentração de Cd encontrada na parte aérea foi superior aos demais, com exceção dos tratamentos Testemunha, SS3 e ST2 (Figura 5), mas estes teores não alcançam valores considerados tóxicos. Segundo PAIS & JONES (1997), o Cd passa a ser tóxico quando seu teor de Cd no tecido das plantas é igual a 35 mg kg^{-1} . Resultados semelhantes foram encontrados para as raízes (Figura 6). Para fertilizantes, o que determinou o teor de Cd no tecido das plantas foi o teor do metal presente no fertilizante e não o grupo ao qual pertence o produto (rapidamente solúvel, fosfatos naturais). Os incrementos de Cd no tecido de plantas devido à adição de fertilizantes fosfatados e os teores no tecido considerados não tóxico foram observados por TREVIZAM (2005) para arroz, GONÇALVES JR. & PESSOA (2002) e GONÇALVES JR. et al. (2000) na cultura da soja, OLIVEIRA JR. (2001) em arroz e MACLEAN (1976) em dez genótipos de plantas.

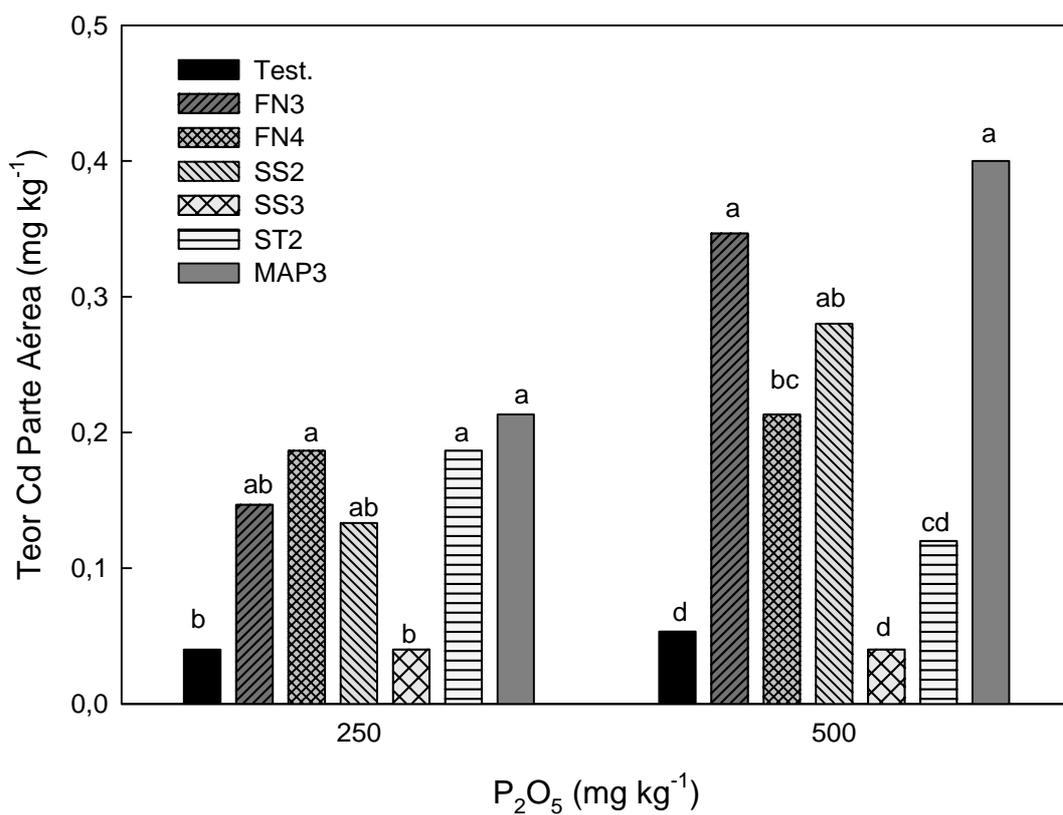


Figura 5. Teor de Cd na parte aérea da aveia preta com adição de fertilizantes comerciais. Médias seguidas por mesma letra na dose não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

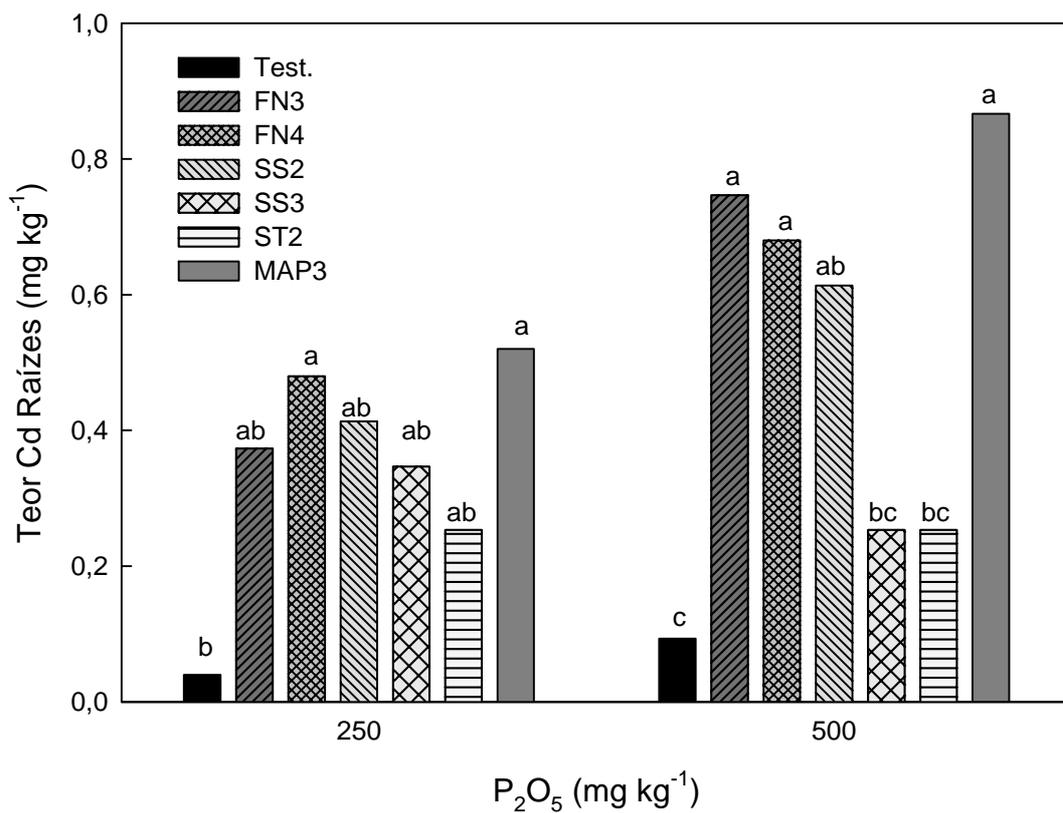


Figura 6. Teor de Cd nas raízes da aveia preta com adição de fertilizantes comerciais. Médias seguidas por mesma letra na dose não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Os tratamentos apresentaram diferenças significativas quanto ao Cd translocado para parte aérea das plantas e o acumulado pelas raízes (Tabela 8). O Cd translocado para parte aérea das plantas foi superior no tratamento T4 (Cd NO₃B), seguido dos tratamentos T16 (MAP₃B) e T10 (SS₂B). TREVIZAM (2005) verificou conteúdos de Cd na parte aérea de arroz cultivado em um Neossolo e um Latossolo (coletados no Estado de São Paulo) entre 0,18 a 4,07 µg vaso⁻¹. Comparando apenas os tratamentos onde foram adicionados 250 mg kg⁻¹ de P₂O₅, verifica-se que apenas o tratamento T4 (CdNO₃ B) apresentou diferenças significativas quanto ao conteúdo de Cd translocado para parte aérea da aveia preta, podendo ser explicado pela biodisponibilidade e quantidade de Cd neste tratamento (Figura 7). Quando se avaliou o conteúdo de Cd acumulado pelas raízes (Figura 8), para a mesma dose de 250 mg kg⁻¹ P₂O₅ adicionada ao solo, observa-se que, o T4 não diferiu do T15. Este resultado explica-se por serem T4 (CdNO₃ B) e T15 (MAP₃), tratamentos com maiores quantidades de Cd adicionadas ao solo.

Quando se comparam os conteúdos de Cd apenas nos tratamentos onde foram adicionados fertilizantes comerciais (Figuras 9 e 10), verifica-se que o Cd translocado para parte aérea (Figura 9) e o acumulado pelas raízes (Figura 10) foram incrementados com uso de fertilizantes nas duas doses de P₂O₅ avaliadas. As quantidades translocadas e acumuladas mais elevadas ocorreram na dose de 500 mg kg⁻¹ de P₂O₅, mais uma vez comprovando que a biodisponibilidade do Cd em fertilizantes fosfatados é conseqüência do teor do metal pesado no produto. Resultados semelhantes foram encontrados por OLIVEIRA (2003), cultivando arroz em dois Latossolos da região de Piracicaba-SP, com adição de 200 e 400 mg kg⁻¹ de P₂O₅ no solo utilizando fertilizantes fosfatados comerciais.

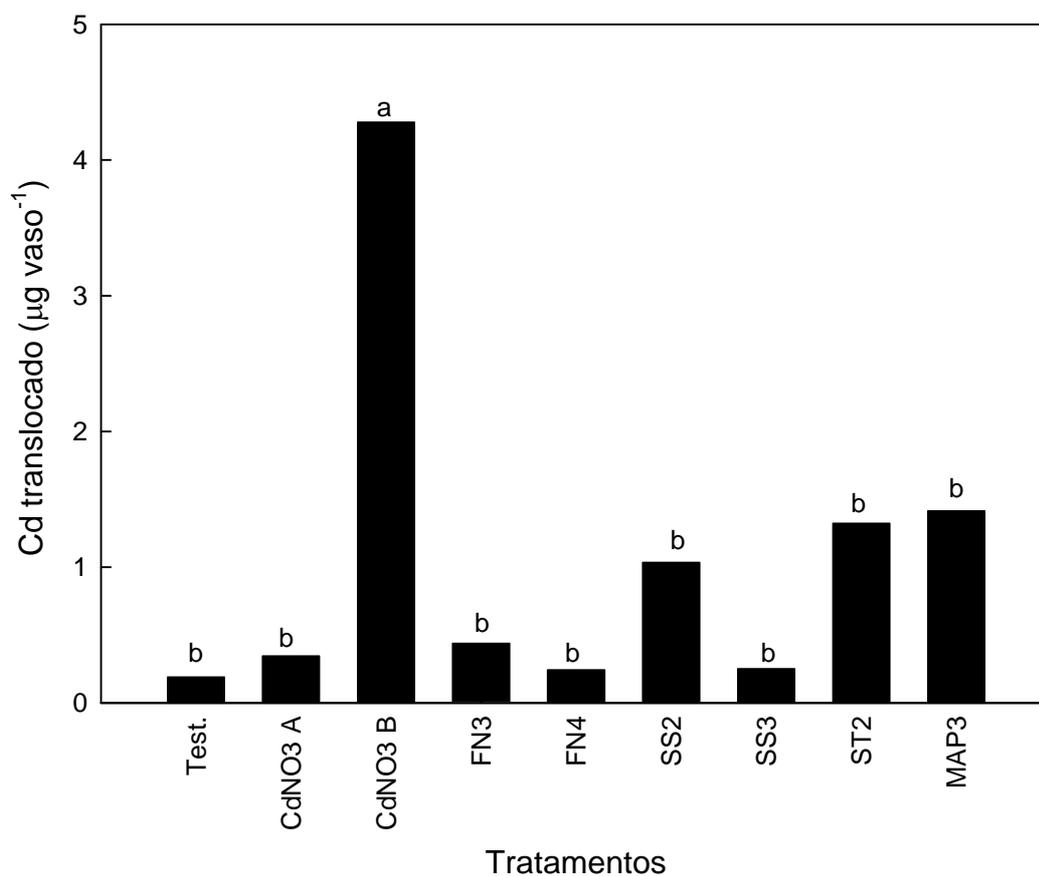


Figura 7. Conteúdo de Cd translocado para a parte aérea da aveia preta com adição da dose de 250 mg kg^{-1} de P_2O_5 no solo. Médias seguidas por mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

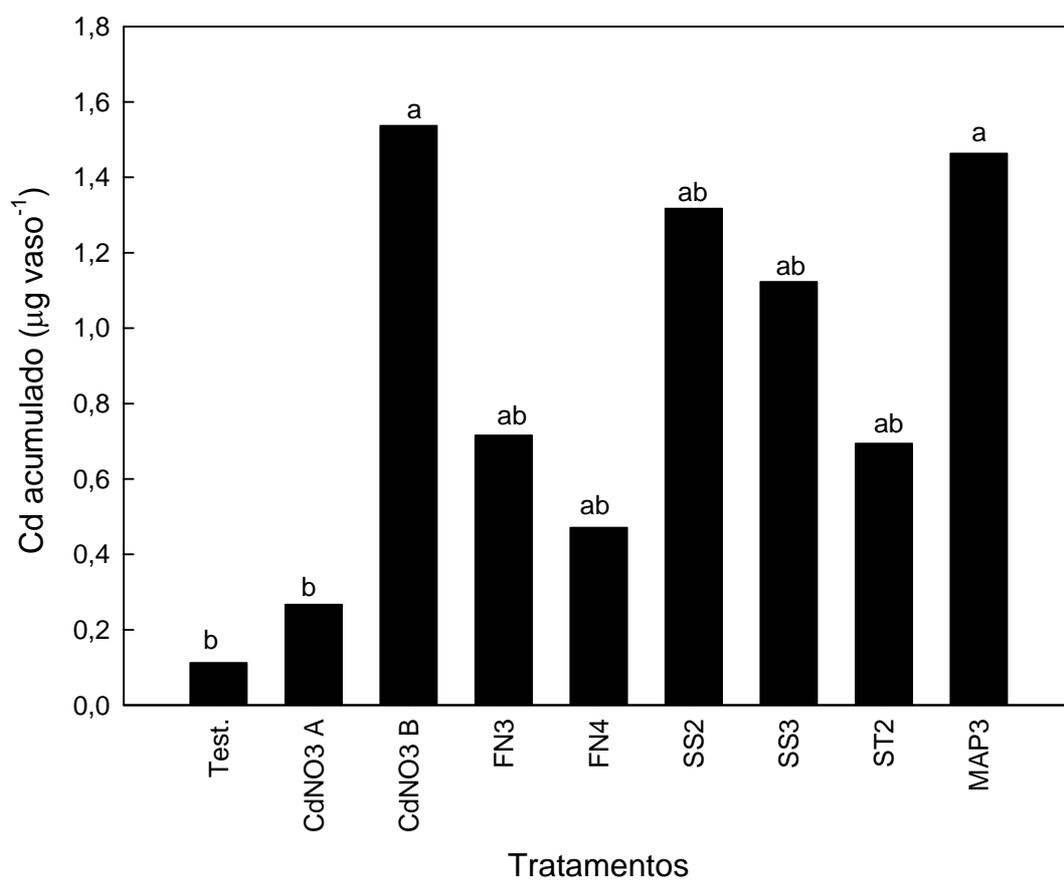


Figura 8. Conteúdo de Cd acumulado pelas raízes da aveia preta com adição da dose de 250 mg kg^{-1} de P_2O_5 no solo. Médias seguidas por mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

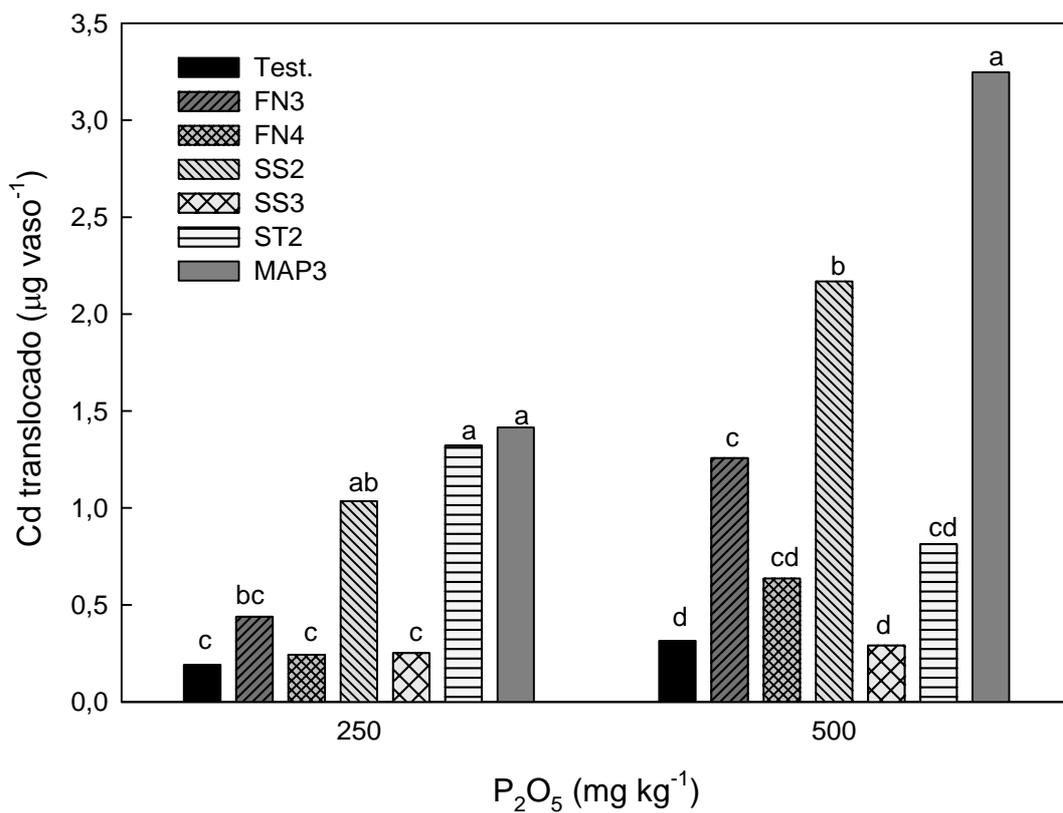


Figura 9. Conteúdo de Cd translocado para parte aérea da aveia preta com adição de fertilizantes comerciais. Médias seguidas por mesma letra na dose não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

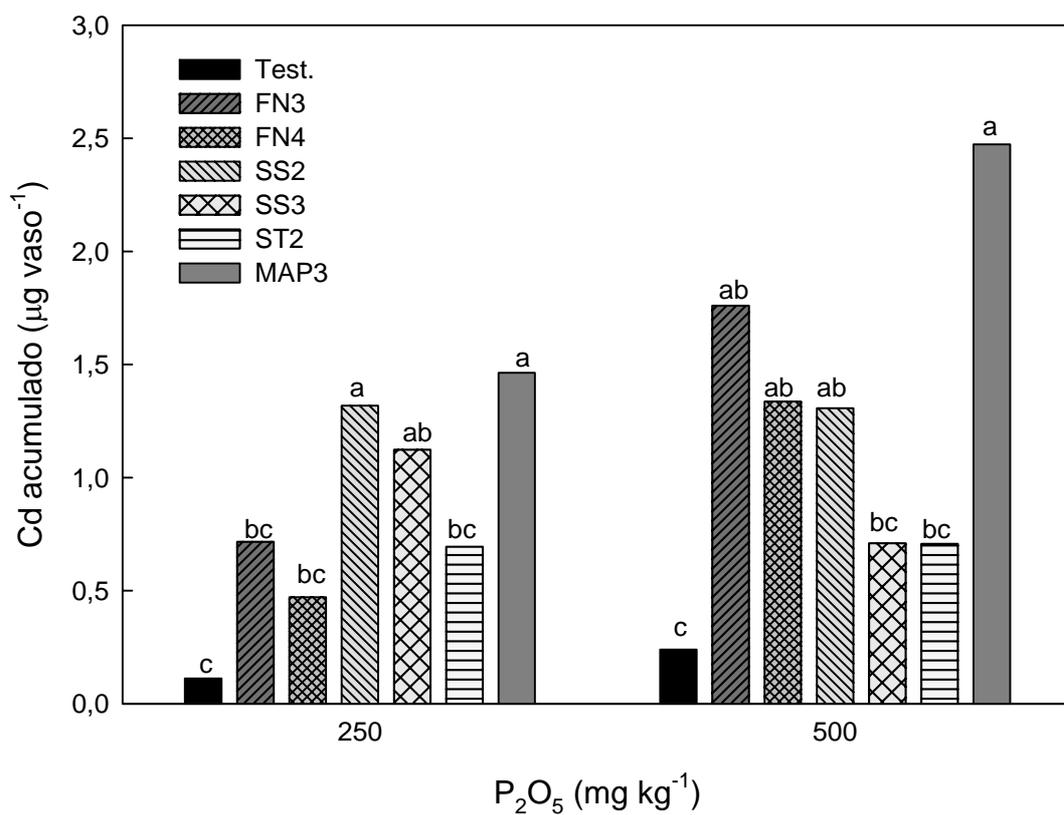


Figura 10. Conteúdo de Cd acumulado pelas raízes da aveia preta com adição de fertilizantes comerciais. Médias seguidas por mesma letra na dose não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

O teor de metais pesados no tecido das plantas é um parâmetro utilizado na avaliação da biodisponibilidade destes elementos. Baseado nesta informação, foram realizadas correlações (Tabela 10) entre o teor de Cd no tecido da aveia preta (parte aérea e raízes) e os teores de Cd obtidos por diferentes métodos de extração de Cd em fertilizantes fosfatados, utilizados no estudo 1.

Os coeficientes de correlação (r) obtidos foram baixos, menores que 0,53, embora significativos. O resultado obtido neste trabalho indica a necessidade de se pesquisar métodos químico de extração deste metal que se relacionem mais consistentemente com as quantidades do metal absorvidas pelas plantas.

Tabela 9. Coeficientes de correlação (r) entre teor de Cd da parte aérea e raízes da aveia preta e o teor de Cd em fertilizantes fosfatados extraído pelos métodos nitroperclórico e USEPA 3050B

Parte da planta	Coeficiente de correlação	
	Método de extração	
	HNO ₃ - HClO ₄	USEPA 3050B
Parte aérea	0,33 ^{ns}	0,37*
Raízes	0,51**	0,53**

* Significativo a 5%

** Significativo a 1%

^{ns} Não significativo

4.3 Adsorção do Cd em solos

As isotermas de adsorção dos cinco solos são apresentadas na Figura 11. Os solos apresentaram distintas capacidades em adsorver o Cd (Apêndices 2 a 6). Em todas as amostras, as quantidades adsorvidas aumentaram com as doses do elemento aplicadas aos solos. Em todos os solos estudados, a adsorção ocorreu em maior nas menores doses de Cd adicionadas às amostras. Este fato concorda com as observações de DIAS et al. (2001a); SOARES (2004) e MOREIRA (2004), em estudos de adsorção de cádmio em amostras de solos ácricos, solos pouco perturbados e representativos do Estado de São Paulo, e solos da camada superficial de São

Paulo. Isso pode ter ocorrido, principalmente, pela saturação dos sítios de adsorção (PETRUZZELLI et al., 1985; ROSS, 1994).

Os percentuais de Cd adsorvido pelos solos foram de 81, 82, 86, 87 e 93% pelas amostras do PVd, NVdf, LVdf, PVAa e LVaf, respectivamente, para a dose mais elevada de Cd adicionado aos solos, 650 mg L^{-1} de solução (Figura 11). Resultados semelhantes foram encontrados por DIAS et al. (2001a); SOARES (2004) e MOREIRA (2004) trabalhando com amostras representativas do Estado de São Paulo coletadas na camada superficial.

A partir das isotermas de adsorção do cádmio apresentadas na Figura 11, pode-se fazer algumas inferências sobre a capacidade destes solos em reter o metal. Com efeito, considerando-se um teor de Cd na solução de equilíbrio de 25 mg L^{-1} pode-se visualizar mais efetivamente as diferenças que os solos apresentam em reter o metal em suas cargas de superfície. Assim, para manter a concentração de 25 mg de Cd em solução, os solos devem adsorver as seguintes quantidades de Cd: 1500 (PVd), 1.685 (NVdf), 2.100 (LVdf), 3.390 (PVAa), 4.999 (LVaf) mg kg^{-1} de Cd no solo. Este fato indica que o solo LVaf seria o mais indicado para ser utilizado no descarte deste metal no ambiente. Esta inferência pode ser feita, uma vez que este solo apresentou a maior capacidade em adsorver o Cd em suas cargas de superfície e ainda manteve menor quantidade deste metal em solução.

Baseado nos atributos descritos na tabela 6, esperava-se que os solos adsorvessem o Cd na seguinte ordem: LVaf, LVdf, NVdf, PVAa e PVd, mas a ordem decrescente de adsorção constatada foi LVaf, PVAa, LVdf, NVdf e PVd. Isto pode, possivelmente, ser explicado pela acidificação das soluções do LVdf e do NVdf durante o procedimento. Isto provavelmente acarretou na alteração do ponto de carga zero destes solos, resultando numa menor dissociação dos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica que são, também, importantes sítios de adsorção do Cd.

As isotermas de adsorção do cádmio aos solos não foram adequadamente descritas pelo modelo de Langmuir apesar dos significativos coeficientes de determinação (Figuras 12 a 16). Este resultado discorda dos verificados por DIAS et al. (2001a); DIAS et al. (2001b) e ALLEONI et al. (2005) trabalhando com amostras de solos ácidos.

Alguns pesquisadores têm avaliado quais atributos do solo relacionam-se com adsorção do Cd. A relação entre pH e adsorção de Cd foi observada por ALLEONI et al. (2005), estudando atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. AMARAL SOBRINHO et al. (1999) verificaram em seu trabalho que a elevação do pH de um resíduo siderúrgico alcalino reduziu a lixiviação e a mobilidade do Cd, resultando em maior adsorção do metal na camada superficial de 0-5 cm do solo avaliado. Em valores de pH abaixo de 6,5, a magnitude da adsorção parece ser controlada pelo teor de matéria orgânica e os minerais de argila (ZACHARA, 1992). Para PETRUZZELLI et al. (1985), os atributos do solo que se correlacionaram com a adsorção de Cd foram a matéria orgânica, a capacidade de troca de cátions (CTC) e a força iônica da solução de equilíbrio.

ALLEONI et al. (2005), além da relação entre pH e adsorção, encontraram correlações entre adsorção de Cd e CTC, superfície específica e com os teores de argila, de silte, de óxidos de ferro bem cristalizados e de alumínio em amostras de solo coletadas do horizonte A. MOREIRA (2003) encontrou correlação entre pH, CTC e óxidos de Mn e adsorção de Cd. PIERANGELI et al. (2003) observaram que na menor força iônica a fração de Cd adsorvida foi correlacionada com argila, matéria orgânica, superfície específica, caulinita, óxidos de ferro e com óxido de alumínio, quando estudaram a adsorção de Cd em solos brasileiros.

DIAS et al. (2001b), descrevendo a absorção de Cd em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo, verificaram que a CTC, o pH e o teor de argila foram atributos que se correlacionaram com a adsorção do Cd. ZIPER et al. (1988) observaram que altas quantidades de cádmio adsorvido ao solo, estavam relacionadas com altos valores de CTC. KING (1988) obteve correlação entre a adsorção de Cd e os teores de óxidos de Fe e de Al, CTC, pH, força iônica da solução, superfície específica e a mineralogia.

No presente trabalho não foi possível estimar a adsorção máxima do Cd nos solos estudados pelo valor de "b" da equação de Langmuir, já que esta não descreveu satisfatoriamente a adsorção do Cd nestes solos. Desta forma, não foram correlacionados o parâmetro "b" da equação com atributos de solo como: pH, matéria orgânica e óxidos, por exemplo.

Os variados resultados encontrados na literatura referentes aos atributos do solo que controlam a adsorção de Cd se devem, provavelmente, às diferenças entre os constituintes minerais e orgânicos e na composição da solução do solo. Com base nesses resultados, pode-se, possivelmente, selecionar áreas adequadas a receber produtos que apresentem Cd em suas composições e realizar monitoramento do risco de contaminação, tendo em vista a biodisponibilidade do Cd.

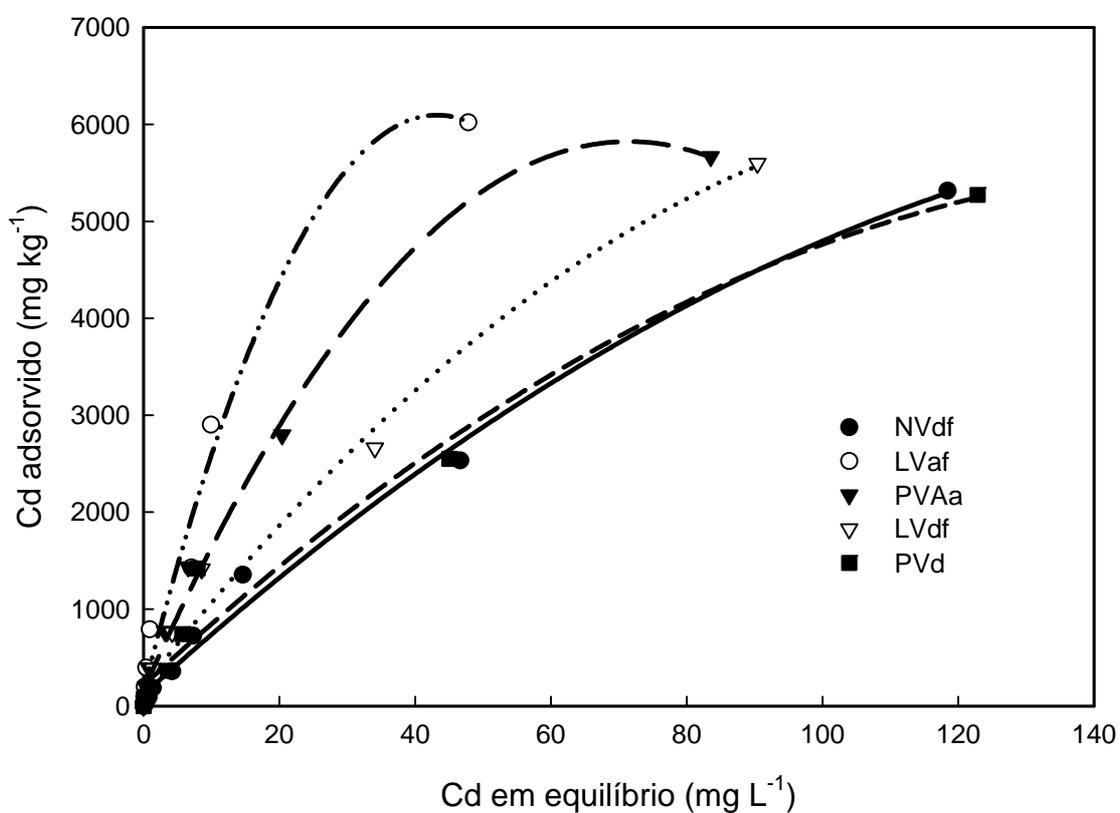


Figura 11. Relação entre concentração de Cd na solução de equilíbrio e a quantidade de Cd adsorvido pelos solos utilizados.

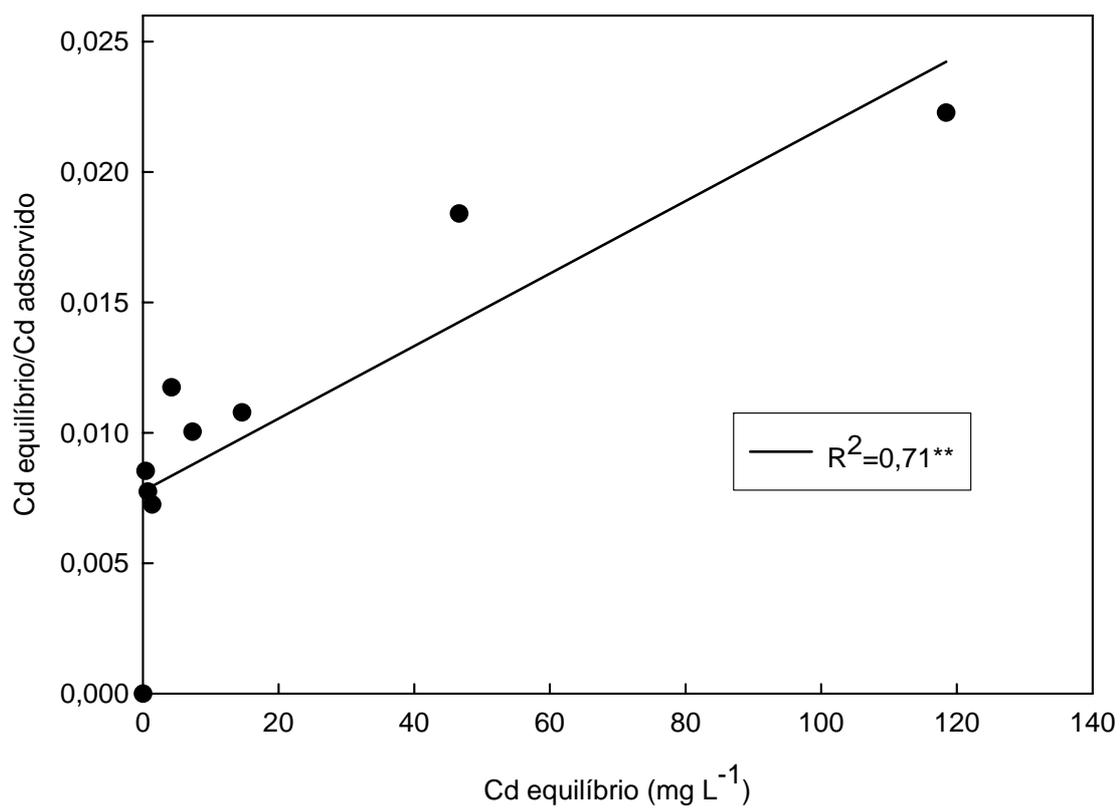


Figura 12. Ajuste dos dados experimentais do Nitossolo Vermelho distroférico latossólico pela equação linearizada de Langmuir.

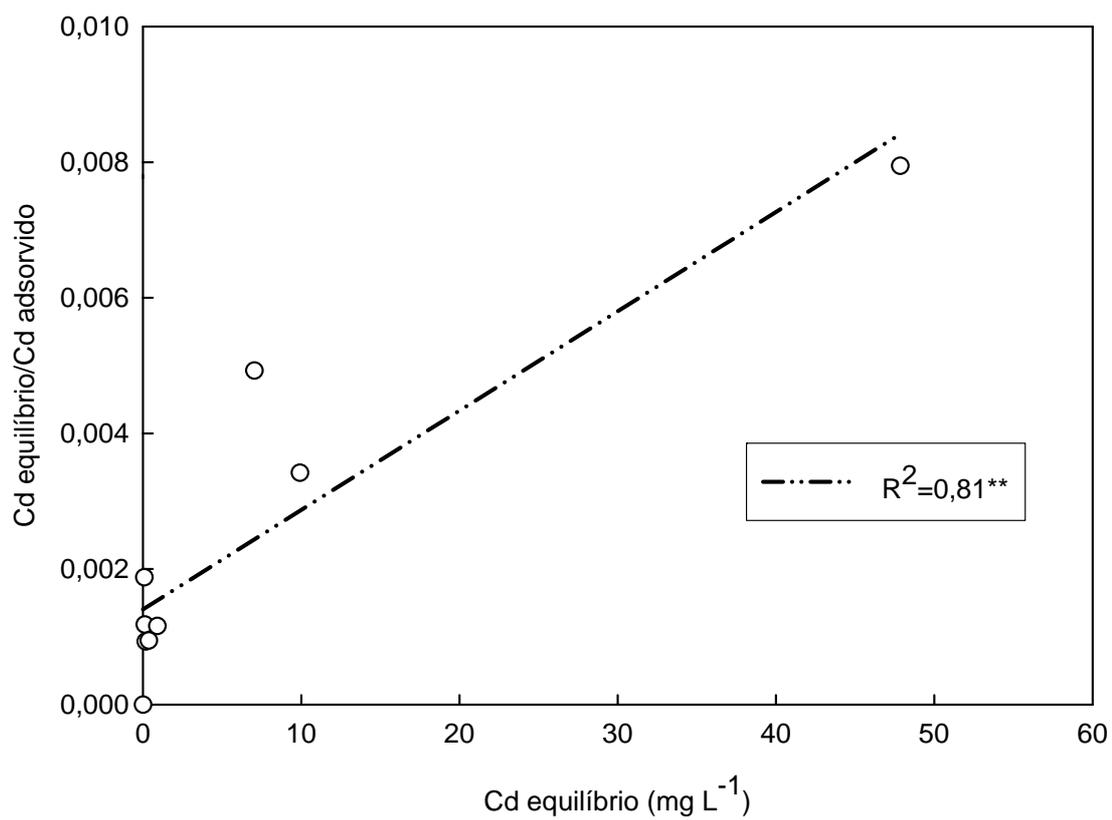


Figura 13. Ajuste dos dados experimentais do Latossolo Vermelho aluminoférrico pela equação linearizada de Langmuir.

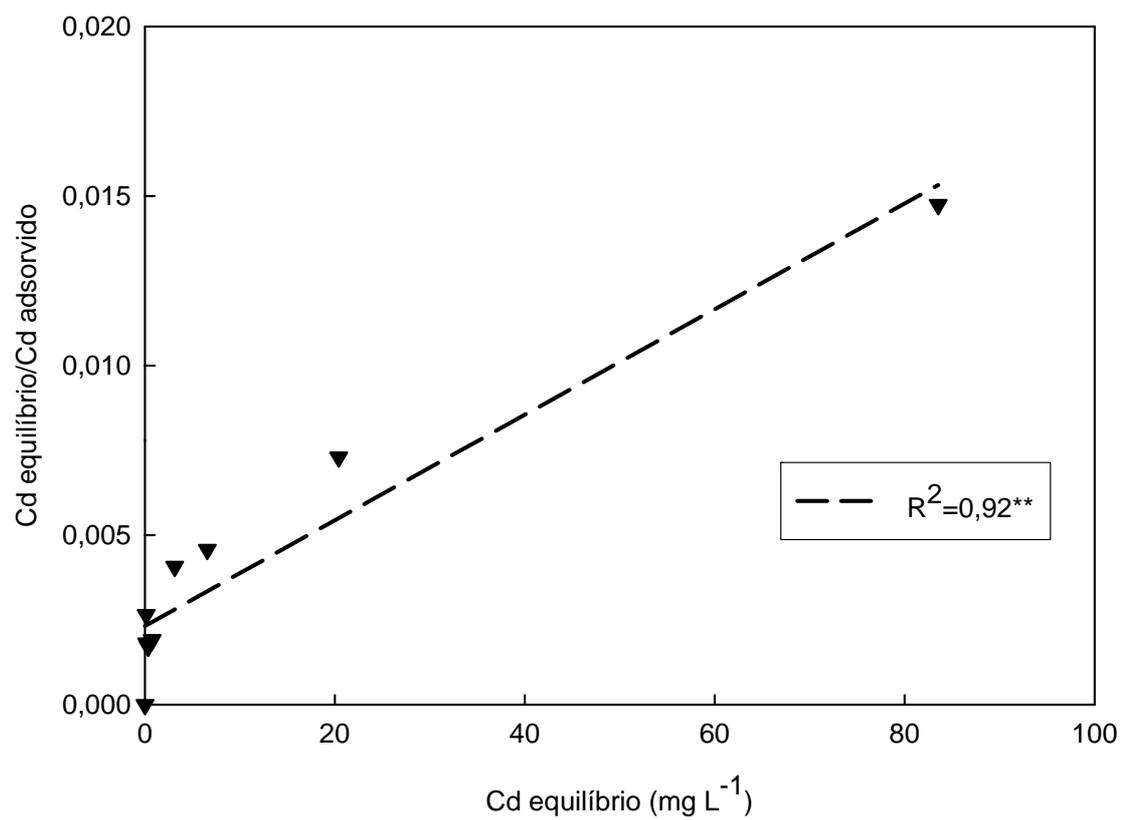


Figura 14. Ajuste dos dados experimentais do Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico pela equação linearizada de Langmuir.

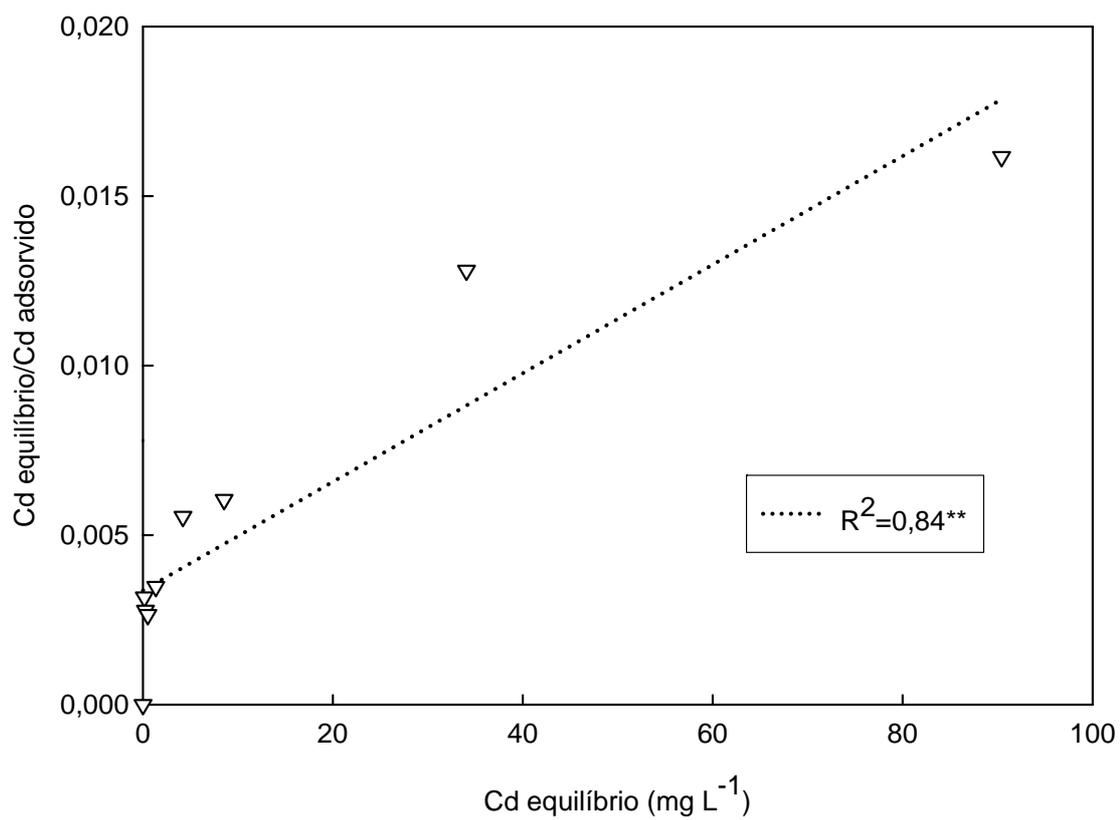


Figura 15. Ajuste dos dados experimentais do Latossolo Vermelho distroférico típico pela equação linearizada de Langmuir.

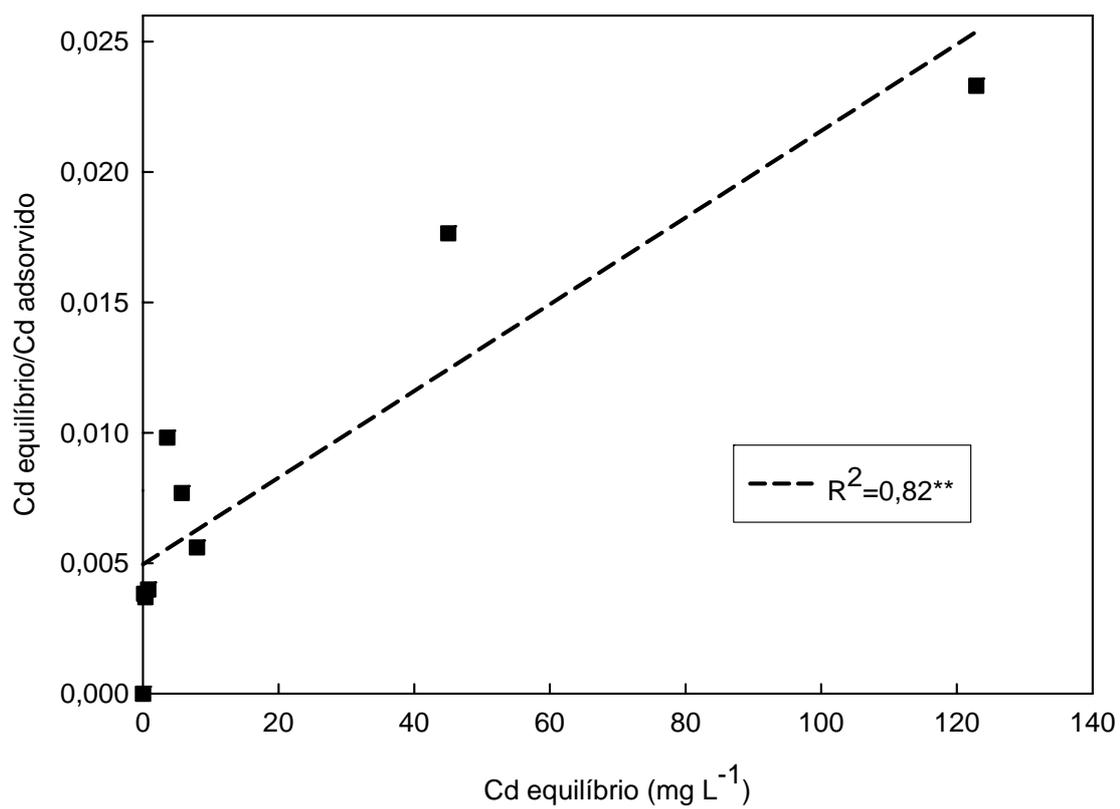


Figura 16. Ajuste dos dados experimentais do Argissolo Vermelho distrófico pela equação linearizada de Langmuir.

5. CONCLUSÕES

Os dados obtidos e discutidos na presente pesquisa permitem concluir que:

1. Existiu variabilidade nos teores de cádmio contido nos fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil, que variaram de 0,19 a 42,60 mg kg⁻¹.

2. O Cd presente nos fertilizantes fosfatados foi biodisponível, pois, embora não detectado no solo, foi encontrado no tecido da aveia preta e a adição de fertilizantes fosfatados com maiores teores de Cd resultou em maiores teores do metal nas raízes e na parte aérea das plantas de aveia.

3. Os solos apresentaram capacidade diferenciada em adsorver o cádmio, sendo que o Latossolo Vermelho aluminoférrico apresentou maior capacidade de reter o Cd à fase sólida e manter menor teor deste metal em solução para todas as doses estudadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. **Tópicos em Ciência do solo**, Viçosa, v.1, p.299-352, 2000.
- ADRIANO, C.D. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533 p.
- ALLEONI, L.R.F. et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Science Agronomy**, Maringá, v.27, p.729-737, 2005.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soil**. New York: John Wiley, 1990. 339 p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364p.
- ALLOWAY, B.J.; AYERS, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1996. 395 p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. et al. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.16, p.271-276, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. et al. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em Solo Podzólico Vermelho Amarelo Tratado com Resíduos Siderúrgicos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v.6, p.65-75, 1999.
- ANDERSEN, M.K. *et al.* Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. **European Journal Soil Science**, Oxford, v.53, p.491- 502, 2002.
- BATTELLE (Attelle Memorial Institute). **Background report on fertilizer use, contaminants and regulations**. Washington: USEPA, 1999. 131 p. EPA 747-R-98-003.
- BLOTTNER, S. et al. Influence of environmental cadmium on testicular proliferation in roe deer. **Reproductive Toxicology**, Louisville, v.13, p.261-267, 1999.
- BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press, 1979.

- BRASIL. Decreto N° 4.954, de 14 de Janeiro de 2004. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à Agricultura. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, 15 de janeiro de 2004, Seção 1, p.2, Brasília, DF.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. cap.5, p.89-124.
- CAMPOS, M.L. et al. Baseline concentration of heavy metal in Brazilian Latosols. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.34, p.547-557, 2003.
- CAMPOS, M.L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, p.361-367, 2005.
- CHANG, T.W.; WANG, M.K.; LIN, C. Adsorption of cooper in the different sorbent/water rations of soil systems. **Water, Air and Soil Pollution**, Ottawa, v.138, p.199-209, 2002.
- CHEN, S.L.; KAO, C.H. Glutathione reduces the inhibition of rice seedlings root grrowth caused by cadmium. **Plant Growth regulation**, Slagelse, v.16, p.249-252, 1995.
- CHEN, Z.S.; LEE, G.J.; LIU, J.C. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. **Chemosphere**, New York, v.41, p.235-342, 2000.
- CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentration: I. Effect of time cadmium load, pH and calcium. **Water, Air & Soil pollution**, Dordrecht, v. 21, p. 105-114, 1984.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 247p.
- COOBET, G.P. et al. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. **Environmental Toxicology and chemistry**, Texas, v.19, p.600-607, 2000.
- COSTA, C.N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 110 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós – Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- COSTA, C.N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: **FUNDAMENTOS de Química do Solo**. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p.213-250.

- COWAN, C.E.; ZACHARA, J.M.; RESCH, C.T. Cadmium adsorption on iron oxides in presence of alkaline-earth elements **Environment Science Technology**, Washington, v. 25, p.437-443, 1991.
- DAS, P.; SAMANTARAY, S.; ROUT, G.R. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. **Environmental Pollution**, Massachusetts, v.98, n.1, p.29-36, 1997.
- DIAS, M.P. et al. Isotherms of adsorption of cadmium in acidic soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.5, p.229-234, 2001a.
- DIAS, N.M.P. et al. Adsorption of cadmium in two Latosols and a Nitosol. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, p.297-304, 2001b.
- DONG, D.; NELSON, Y.M.; SHULER, L.W.M.; GHIORCE, W.C. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. **Water Research**, Oxford, v.34, p.427-436, 2000.
- ECHEVERRÍA, J.C.; MORERA, M.T.; MAZKIARAN, C. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, New York, v.101, p.275-284, 1998.
- ELRASHID, M.A.; O'CONNOR, G.A. Influence of soil solution composition on sorption of zinc by soils. **Science Society of American Journal**, Madison, v.46, p.1153-1158, 1982.
- EVANS, L.J.; LUNSDON, D.G.; BOLTON, K.A. The influence of pH and chloride on the relation of zinc, lead, cadmium and mercury by soil. In: TECHNOLOGY TRANSFER CONFERENCE THE MULT-MEDIA, 1991, Toronto. **Proceedings ...** Toronto, Canadá, 1991. p.123-130. (Approach: Integrated Environmental Protection, vol 1 environment).
- FERGUSON, J.E. **The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects**. Oxford: Pergamon Press, 1989. 614p.
- FILIUS, A.; STRECK, T.; RICHTER, J. Cadmium adsorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. **Journal of Environment Quality**, Madison, v.27, p.12-18, 1998.
- FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, Newark, v.74, p. 41-62, 2001.
- FU, G.; ALLEN, H.E.; COWAN, C.E. Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. **Soil Science**, Filadélfia, v.152, p.72-81, 1991.
- GALLEGO, S.M.; BENAVIDES, M.P.; TOMARO, M.L. Oxidative damage caused by cadmium chloride in sunflower (*Helianthus annuus* L.) plants.

- Phyton-International Journal of Experimental Botany**, Buenos Aires, v.58, p.41-52, 1996.
- GARGIA-MIRAGAYA, J.; PAGE, A.L. Sorption of trace quantities of cadmium by soil with different chemical and mineralogical composition. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v.9, n.3, p.289-299, 1978.
- GERRITSE, R. G.; VAN DRIEL, W. The relationship between adsorption of trace-metals, organic-matter, and pH in temperate soils. **Journal for Environment Quality**, Madison, v.13, p.197-204, 1984.
- GIMENO-GARCIA, E.; ABREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilisers and pesticide to rice farming soils. **Environmental Pollution**, London, v.92, p.19-25, 1996.
- GONÇALVES JR, A.C.; LUCHESE, E.B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em Latossolo Vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v.23, p.173-177, 2000.
- GONÇALVES Jr, A.C.; PESSOA, A.C.S. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Argissolo Vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agraria**, Curitiba, v.3, p. 19-23, 2002.
- GRAY, C.W.; McLAREM, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON, L.M. Sorption of cadmium from New Zealand soils: effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, Collington, v. 36, p. 199-216, 1998.
- HAMELINK, J. et al. **Bioavailability**: physical, chemical and biological interactions. Boca Raton: CRC Press, 1994. 234 p.
- HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, p.597-612, 2001.
- HARTWING, A. Carcinogenicity of metal compounds: possible role of DNA repair inhibition. **Toxicology Letters**, Washington 1998, p.235-239.
- HEINRICHS, H.; SCHUTS-DOBRICK, D.; WEDEPOHL, K.H. Terrestrial geochemistry of Cd, Pb, Tl, Zn and Rb. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.44, p.1519-1532, 1980.
- ISTOMIN, A.V. et al. Hygienic aspects of safe use of agrochemicals. **Voprosy Pitaniia**, Moskva, v. 68, n. 4, p.41-44, 1999.
- JI, G.L.; LI, H.Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. p.65-79.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Traces elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

- KER, J.C. **Mineralogia, sorção de dessorção de fosfato, magnetização de elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa: UFV, 1995. 181f. Tese (PHD) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1995.
- KING, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.17, p.239-246, 1988.
- KING, L.D. Soil heavy metals. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1996, Viçosa. **Anais ...** Viçosa: SBCS: UFV. DPS, 1996. p.837-853.
- KORCAK, J. Cadmium distribution in field grown fruit trees. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.50, p. 367-373, 1986.
- LOGANATHAN, P. et al. Effect of phosphate fertilizer type on the accumulation and plant availability of cadmium in grassland soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, Dordrecht, v.47, p.169-178, 1997.
- MACLEAN, A.J. Cadmium in different plant species and its availability in soils as influenced by organic matter and additions of lime, P, Cd and Zn. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa v.56, p.129-138, 1976.
- MALAVOLTA, E.; MORAIS, M.F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, Potafos, v.114, p.10-14, 2006. (Encarte Técnico).
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeto de instrução normativa SDA: limites máximos de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidos nos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=11865>>. Acesso em: 20 jun. 2005.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução normativa SDA: limites de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidos nos fertilizantes, corretivo, inoculantes e biofertilizantes**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>>. Acesso em: 05 nov. 2006.
- MARACEK, L. et al. Residues of heavy metals in cow reproductive organs and morbidity of cattle in the fallout region of metallurgical plant. **Veterinary Medicine - Czech**, Praga, v.9, p. 283-287, 1998.
- MARCHIORI JR., M. **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no Estado de São Paulo**. Jaboticabal: Unesp, 2003. 138 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

- MARÇAL, W.S. et al. Avaliação de fontes de fósforo para nutrição mineral de bovinos. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v.70, p.255-258, 2003.
- MATOS, AT. et al. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.20, p.379-386, 1996.
- MATSUDA, A.; SOUZA, F.M. de; OSWALDO, J. Tolerância de rizóbios de diferentes procedências as zinco e, cobre e cádmio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, p.343-355, 2000.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. Piracicaba: ESALQ, 1994. 197f. Tese (Doutorado)- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 1994.
- McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.18, p.61-73, 1980.
- McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.24, p.443-452, 1973.
- McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. **Cadmium in Soil and Plants**. Dordrecht: Kluwer, 1999. 269p.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro, 1997. 28p.
- MEURER, E.J.; ANGHINONI, I. Disponibilidade de potássio e sua relação com parâmetros de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.17, p.377-382, 1993.
- MEURER, E.J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C.A. Fenômenos de sorção em solos In: FUNDAMENTOS de Química do Solo. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p.117-162.
- MILNEROWICZ, H. et al. Levels of cadmium and lead in blood, and zinc, copper, cadmium and lead in amniotic fluid of tobacco smoking women during pregnancy complicated oligohydeamnions or premature rupture of membranes. **Ginekol Pol**, New York, v.71, p.311-316, 2000.
- MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. Piracicaba: ESALQ, 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

- MORENO-CASSELES, J.; MORAL, R.; PEREZ-ESPINOSA, A.; PEREZ-MURCIA, M.D. Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant. **Journal of Plant Nutrition**, Filadélfia, v.23, p.243-250, 2000.
- MORTVEDT, J.J. Cadmium levels in soils and plants from long-term soil fertility experiments in the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.6, p.137-142, 1987.
- MULLA, D.J.; PAGE, A.L.; ANJE, T.J.G. Cadmium accumulation on bioavailability in soils from long term phosphorus fertilization. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.9, p.408-412, 1980.
- NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S.; TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.45, p.419-429, 1994.
- NOLAN, A.L.; LOMLI, E.; McLAUGHLIN, M.J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation? **Australian Journal of Chemistry**, Oxford, v.56, p.77-91, 2003.
- OLIVEIRA JÚNIOR, J.A. **Aubos fosfatados como fonte de metais pesados – efeito na composição do solo e do arroz**. Piracicaba: CENA, 2001. 81f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2001.
- OLIVEIRA, R de C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário**. Lavras, 2002. 85f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2002.
- OLIVEIRA, S.C. **Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e metais pesados tóxicos em fertilizantes comercializados no Brasil**. Piracicaba, 2003. 156f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luíz Queiroz, Piracicaba, 2003.
- PAGE, A.L.; BINGHAN, F.T.; NELSON, C. Cadmium absorption and growth of various plant species as influenced by solution cadmium concentration. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.1, p.288-292, 1979.
- PAIS, I; JONES, J.B.Jr. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. 223p.
- PETRUZZELLI, G. *et al.* Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Community Soil Science Plant Analysis**, New York, v.16, p.971-986, 1985.
- PHILLIPS, I.R. copper, lead, cadmium and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. **Journal of Soil Contamination**, Boca Raton, v.8, p.343-364, 1999.
- PIERANGELI, M.A.P. *et al.* Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.38, p.737- 745, 2003.

- PRASAD, M.N.V. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. **Environmental and Experimental Botany**, Paris, 1995, v.35, p.525-545.
- RAVEN, K. P.; LOEPPERT, R. H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 551-557, 1997.
- REED, R.L. et al. Growth and cadmium accumulation in select switchgrass cultivars. **Communication in soil science and plant analysis**, Georgia, 1999, v.30, p.2655-2667.
- RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. Ed. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. p.555-576.
- ROELS, H.A.; HOET, P.; LINSON, D. Usefulness of biomarkers of exposure to inorganic mercury, lead, or cadmium in controlling occupational and environmental risks of nephrotoxicity. **Renal Failure**, New York, v. 21, p. 251-262, 1999.
- ROJAS, E.; HERRERAS, L.A.; POIRIER, L.A.; OSTROSKY, P.W. Are metals dietary carcinogens? **Mutation Research**, Lyon, v.443, p.157-181, 1999.
- ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed) **Toxic Metals in Soil-Plant Systems**. New York: Wiley, 1994. p.63-152.
- SANITÀ di TOPPI, L.; GABBRIELLI, R. Response to cadmium in higher plants. **Environmental Experimental Botany**, Paris, v.41, p.105-130, 1999.
- SAUERBECK, D. The environmental significance to the cadmium content in phosphorus fertilizers. **Plant Research Development**, Tubingen, v.19, p.24-34, 1984.
- SCOLMEISTER, D. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 1999. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós - Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.
- SILVA, L.S.; CAMARGO, F.A.O.; CERETTA, C.A. Composição da fase sólida do solo In: FUNDAMENTOS de Química do Solo. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p.63-90.
- SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Piracicaba, 2004. 202 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. p.23-51.

- 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. 277p.
- TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174p. (Boletim técnico, 5).
- TREVIZAM, A.R. **Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e elementos contaminantes em fertilizantes**. Piracicaba: CENA, 2005. 132f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2005.
- UEMURA, T. Experimental reproduction of “Itai-itai” disease: a chronic cadmium poisoning of humanus in rats and monkeys. **Journal Veterinary Research**, Queensland, v.48, p.15-28, 2000.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B**. 1998. Disponível: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>> Acesso em: 10 out. 2005.
- VIEIRA, L.M. **Penas de Aves como indicadores de mercúrio no Pantanal** Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/ADM097>> Acesso em: 26 Jan. 2007.
- WAALKES, M.P. Cadmium carcinogenesis in review. **Journal Inorganic Biochemistry**, Columbia, v. 79, p. 241-244, 2000.
- WIKIPÉDIA, [A ENCICLOPÉDIA LIVRE.] **Cádmio**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A1dmio>>. Acesso em: 22 de janeiro de 2007.
- YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. **Principles of contaminant transport in soils**. Columbia: Elsevier, 1992. 342p.
- ZACHARA, J.M. et al. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.56, p.1974-1084, 1992.
- ZIPER, C. et al. Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. Soil Science. **Society American Journal**, Madison, v.52, p.49-53, 1988.
- ZONTA, E. P. Et al. **Sanest**: Sistema de análise estatística para microcomputadores. Registrado na secretaria especial de informática sob número 066060 – categoria A. Pelotas: UFPEL, 1984.

7. APÊNDICES

APÊNDICE 1. Teor de cádmio extraído de 19 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil pelos métodos nitroperclórico e USEPA 3050B

Amostra	Sigla	Teor Cd	
		Nitro perclórico	USEPA 3050B
	 mg kg ⁻¹	
Fosfato Natural	FN1	0,67	0,23
Fosfato Natural	FN2	2,19	1,37
Fosfato Natural	FN3	42,60	35,78
Fosfato Natural	FN4	30,91	20,86
Fosfato Natural	FN5	21,79	17,12
Super simples	SS1	2,26	1,23
Super simples	SS2	12,34	6,21
Super simples	SS3	1,49	0,50
Super triplo	ST1	1,49	0,41
Super triplo	ST2	25,92	17,25
Super triplo	ST3	1,50	2,52
Fosfato monoamoniado	MAP1	1,50	0,34
Fosfato monoamoniado	MAP2	1,36	0,43
Fosfato monoamoniado	MAP3	31,05	28,66
Fosfato monoamoniado	MAP4	1,03	0,24
Fosfato monoamoniado	MAP5	25,23	22,08
Superamomiado	SA1	0,68	0,19
Superamomiado	SA2	1,77	0,74
Termofosfato	TF	2,98	2,89

Média de duas repetições

APÊNDICE 2. Dados experimentais da adsorção do Cd no Argissolo Vermelho distrófico

Solo	Cd adicionado	Cd equilíbrio	Cd adsorvido
	----- mg L ⁻¹ -----		mg kg ⁻¹
PVd	0	0,00	0,00
	5	0,18	48,16
	10	0,36	96,44
	20	0,77	192,32
	40	3,58	364,24
	80	5,71	742,86
	150	7,96	1420,37
	300	45,01	2549,89
	650	122,87	5271,32

Média de duas repetições

APÊNDICE 3. Dados experimentais da adsorção do Cd no Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico típico

Solo	Cd adicionado	Cd equilíbrio	Cd adsorvido
	----- mg L ⁻¹ -----		mg kg ⁻¹
PVAa	0	0,00	0,00
	5	0,13	48,71
	10	0,18	98,22
	20	0,34	196,62
	40	0,75	392,50
	80	3,13	768,67
	150	6,56	1434,38
	300	20,41	2795,90
	650	83,53	5664,66

Média de duas repetições

APÊNDICE 4. Dados experimentais da adsorção do Cd no Latossolo Vermelho aluminoférrico

Solo	Cd adicionado	Cd equilíbrio	Cd adsorvido
	----- mg L ⁻¹ -----		mg kg ⁻¹
LVaf	0	0,00	0,00
	5	0,09	49,08
	10	0,12	98,83
	20	0,18	198,16
	40	0,37	396,25
	80	0,92	790,85
	150	7,04	1429,59
	300	9,92	2900,84
	650	47,85	6021,51

Média de duas repetições

APÊNDICE 5. Dados experimentais da adsorção do Cd no Latossolo Vermelho distroférico típico

Solo	Cd adicionado	Cd equilíbrio	Cd adsorvido
	----- mg L ⁻¹ -----		mg kg ⁻¹
LVdf	0	0,00	0,00
	5	0,15	48,46
	10	0,27	97,30
	20	0,52	194,84
	40	1,35	386,54
	80	4,20	757,98
	150	8,55	1414,48
	300	34,06	2659,38
	650	90,43	5595,73

Média de duas repetições

APÊNDICE 6. Dados experimentais da adsorção do Cd no Nitossolo Vermelho distroférico latossólico

Solo	Cd adicionado	Cd equilíbrio	Cd adsorvido
	----- mg L ⁻¹ -----		mg kg ⁻¹
NVdf	0	0,00	0,00
	5	0,39	46,07
	10	0,72	92,81
	20	1,35	186,48
	40	4,20	357,98
	80	7,30	727,01
	150	14,60	1354,02
	300	46,63	2533,67
	650	118,41	5315,93

Média de duas repetições