

MANUEL DANILO CARRILLO ZENTENO

**CARACTERIZAÇÃO DAS FORMAS DE METAIS PESADOS, SUA
BIODISPONIBILIDADE E SUAS DINÂMICAS DE ADSORÇÃO E DE
MOBILIDADE EM SOLOS DO EQUADOR**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2003**

MANUEL DANILO CARRILLO ZENTENO

**CARACTERIZAÇÃO DAS FORMAS DE METAIS PESADOS, SUA
BIODISPONIBILIDADE E SUAS DINÂMICAS DE ADSORÇÃO E DE
MOBILIDADE EM SOLOS DO EQUADOR**

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

APROVADA: 21 de fevereiro de 2003.

**Prof. Víctor Hugo Alvarez V.
(Conselheiro)**

**Prof. Maurício Paulo F. Fontes
(Conselheiro)**

Prof. Renildes Lúcio F. Fontes

Prof. Cláudio Pereira Jordão

**Prof. Reinaldo Bertola Cantarutti
(Orientador)**

DEDICATÓRIA

A **DEUS**, simplesmente por tudo.

À memória de:

Minha mãe **Dacia**, que guia meus passos e me dá forças para seguir adiante na vida.

Napoleón, que sempre me deu sábios conselhos.

Jorge e Rafael.

A meu pai **Melo.**

A meus irmãos **José e Blasco.**

À minha esposa **Fátima.**

Aos meus filhos **Manuel Antonio, Carlos Alejandro e Sheila Geovana.**

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Solos, pela oportunidade outorgada para a realização dos meus estudos.

Ao PROMSA (Proyecto de Modernización del Sector Agropecuario), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuárias (INIAP), por ter me dado a oportunidade de realizar este curso.

Aos engenheiros Ignacio Sotomayor, Diretor da Estação Experimental Tropical Pichilingue (EETP) e Francisco Mite Vivar, Líder Nacional do Departamento de Manejo de Suelos e Águas do INIAP, pela facilidade, confiança e oportunidade brindadas para poder chegar à culminação dos estudos de Mestrado.

Ao Professor Reinaldo Bertola Cantarutti, pela confiança, pelo estímulo e pelo tempo proporcionado no período de estudo e orientação deste trabalho.

Aos Professores Víctor Hugo Alvarez V. e Maurício Paulo F. Fontes pelas oportunas sugestões e pelos conselhos durante o desenvolvimento da pesquisa.

Aos Professores Renildes Lúcio F. Fontes e Cláudio Pereira Jordão, pelas críticas e sugestões.

Aos Professores do Departamento de Solos, pelos conhecimentos transmitidos nas suas cátedras e fora delas.

A Meubles, pelas facilidades brindadas e disposição para trabalhar no espectrofotômetro de emissão atômica por plasma induzido.

Aos laboratoristas Carlos Fonseca, Carlos Henrique, Cláudio, Jorge, Zélia e Carlinhos, pela valiosa ajuda brindada no desenvolvimento dos trabalhos de laboratório.

Às secretarias do Departamento de Solos Sônia, Júnia e Luciana, pela amizade.

Aos colegas de estudo João, Marco, Maribus, Augusto, Ignácio, Diego, Adilson e Carlos que, com sua amizade, me fizeram esquecer, em alguns momentos, que estava fora do meu país.

Aos colegas Equatorianos que estudam em Viçosa, Carlos, Digner, Danilo, Gloria e suas famílias e Roberto, pela amizade e parceria formada durante o tempo de estudos.

A meu tio Rómulo e tias Liria, Bertha, Noemi, María e Elsa, que sempre me apoiaram quando mais eu precisava.

A Marcín, Hoover e Emanuel, pela amizade desinteressada demonstrada ao longo de minha vida.

BIOGRAFIA

MANUEL DANILO CARRILLO ZENTENO, Filho de Melo Carrillo Alvarado e Dacia Zenteno Aguirre, nasceu em 20 de fevereiro de 1967, em Santa Isabel - Azuay - Equador.

Os estudos primários foram realizados na Escola Fernando de Aragón, os secundários, no Colégio Santa Isabel no município com este mesmo nome.

No período de 1984 a 1992 formou-se em Engenheiro Agrônomo, pela Universidade Técnica de Manabí.

De 1990 a 1992 realizou treinamento técnico no Departamento de Oleaginosas da Estação Experimental Tropical Pichilingue (INIAP).

Desde 1993 trabalha no Departamento Nacional de Manejo de Solos e Águas na Estação Experimental Tropical Pichilingue (INIAP).

Participou de cursos e seminários realizados em Quito, Guayaquil, Ibarra (Equador), Manizales (Colômbia) e Granada e Almuñecar (Espanha), relacionados com a Agroecología.

Tem publicações, relacionadas com uso eficiente dos adubos, nas culturas de dendê, milho e banana.

Em abril de 2001 iniciou os estudos de Mestrado no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (Brasil).

CONTEÚDO

	Página
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	12
3.1. Formas químicas dos metais pesados presentes no solo	17
3.1.1. Fração facilmente extraível.....	17
3.1.2. Fração reduzível.....	17
3.1.3. Fração oxidável.....	18
3.1.4. Formas totais	18
3.1.5. Fração residual.....	19
3.2. Comportamento dos metais pesados no solo	19
3.2.1. Adsorção	19
3.2.2. Mobilidade.....	20
3.3. Biodisponibilidade.....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1. Formas químicas dos metais pesados presentes no solo	24
4.2. Comportamento dos metais pesados no solo	29
4.2.1. Adsorção	29
4.2.2. Mobilidade.....	32
4.3. Biodisponibilidade.....	34
5. CONCLUSÕES.....	43
6. BIBLIOGRAFIA	45
APÊNDICE.....	

RESUMO

CARRILLO, Manuel Danilo, M.S. Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2003. **Caracterização das formas de metais pesados, sua biodisponibilidade e suas dinâmicas de adsorção e de mobilidade em solos do Equador.** Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti. Conselheiros: Víctor Hugo Alvarez V. e Maurício Paulo F. Fontes.

Partindo da hipótese de que a atividade antrópica contribui para a contaminação dos solos do Equador por metais pesados, a presente pesquisa teve como objetivo caracterizar 27 solos do litoral e do oriente do Equador, sob diferentes condições de uso, quanto às formas predominantes de Ni, Cu, Cd e Pb e quanto à adsorção, mobilidade e biodisponibilidade destes metais. Para atingir os objetivos propostos, realizaram-se ensaios para determinar as formas de Ni, Cu, Cd e Pb por meio da extração seqüencial, assim como mobilidade e adsorção destes metais e biodisponibilidade, usando o alface como planta indicadora. Em todos os ensaios, as dosagens foram feitas em espectrofotômetro de emissão atômica por plasma induzido. No experimento de extração seqüencial caracterizou-se os metais associados às frações facilmente extraível (Mso), reduzível (Mrz), oxidável (Mox), residual (Mrd) e formas totais. As proporções do Cu e Pb, seqüencialmente, foram Mrd > Mox >> Mrz > Mso, sendo as duas últimas as formas mais lábeis. Para o Cd, a seqüência foi Mrd > Mso > Mrz > Mox e para o Ni Mrd >>> Mox = Mrz > Mso. Destacaram-se os solos da província de El Oro, com elevadas proporções de Ni nas frações mais lábeis. No estudo de mobilidade usaram-se quatro dos

solos: dois solos argilosos sob cultura de banana da província de El Oro, com alto (BAEO1) e baixo teor de MOS (BAEO3); dois solos arenosos sendo um com baixa MOS, sob cultura de café na província de Francisco de Orellana (CFFO3) e outro com alta MOS, sob cultura de banana na província do Guayas (BAGU1). Avaliou-se a mobilidade dos metais em colunas de solos de 10 cm de altura, condicionadas em colunas de vidro ($\varnothing \sim 1,7$ cm). As colunas foram lixiviadas com solução contendo 350, 706, 60 e 878 mg L⁻¹ de Ni, Cu, Cd e Pb, respectivamente. Obtiveram-se teores detectáveis de Ni, Cu e Cd somente nos lixiviados dos solos mais arenosos (CFFO3 e BAGU1), fato atribuído, em parte, à maior condutividade hidráulica. A menor proporção de Cu no lixiviado do solo com maior teor de MOS evidenciou a interação deste com a fração orgânica do solo. Para o Ni a interação foi mais intensa com a fração mineral diante a maior lixiviação no solo com maior teor de MOS. A proporção de Cd lixiviado foi independente do teor de MOS. Não foram obtidos teores de Pb nos lixiviados, devido à baixa concentração na solução de percolação e alto potencial de adsorção dos solos. Para determinar a adsorção dos metais pelos solos, amostras de 2,50 g dos solos foram colocadas em tubos de centrífuga juntamente com 20 mL de solução contendo 100, 215, 16 e 250 mg L⁻¹ de Ni, Cu, Cd e Pb, respectivamente. As quantidades adsorvidas foram obtidas pela diferença entre os teores iniciais e aqueles na solução de equilíbrio. Observou-se que, em geral, a adsorção dos elementos seguiu a seqüência Pb > Cu > Cd = Ni. Três dos solos que mostraram menor capacidade de adsorção dos metais apresentam algum risco de contaminação para as plantas, águas subterrâneas e o homem. No que se refere à biodisponibilidade, encontrou-se que a alface, não apresentou de maneira geral, problemas de toxidez por Ni, Cu e Cd, cujos teores foram menores que os valores permitidos em alimentos. Somente dois dos solos (um, sob cultura de cacau na província do Guayas e outro, sob cacau na província de El Oro) proporcionam, respectivamente, na alface teores de Cu e Cd superiores aos permitidos em alimentos. Quanto ao Pb, os teores foram menores do que o limite mínimo de detecção do aparelho. Os conteúdos de Ni, Cu e Cd na alface correlacionaram significativamente com os teores destes elementos nas frações Mso, Mrz e Mox, sendo que para o Cd as melhores correlações foram com as frações Mso e Mrz.

ABSTRACT

CARRILLO, Manuel Danilo, M.S. Universidade Federal de Viçosa, February of 2003. **Heavy metals characterization, their bioavailability and their adsorption-mobility dynamics in soils from Ecuador.** Adviser: Reinaldo Bertola Cantarutti. Committee Members: Víctor Hugo Alvarez V. e Maurício Paulo F. Fontes.

Departing from the hypothesis that the antropic activity contributes to the contamination of soils in Ecuador by heavy metals, this research is aimed at characterizing 27 soils of the coast and the East of Equador under different conditions of use, as for the predominant forms of Ni, Cu, Cd and Pb and as for the adsorption, mobility and bioavailability of these metals. In order to achieve the proposed objectives, tests were carried out in order to determine the forms of Ni, Cu, Cd and Pb by means of sequential extraction, as well as mobility and adsorption of these metals and bioavailability, using lettuce as an indicative plant. In all of the tests the heavy metals concentrations was measured in spectrophotometer of atomic emission by induced plasma. In the experiment of sequential extraction the metals were characterized and associated to the fractions easily extracted (Mso), reduced (Mrz), oxidizable (Mox), residual (Mrd) and total forms. The proportions of Cu and Pb were Mrd > Mox >> Mrz > Mso, showing that the two latter the more unstable forms. For the Cd the sequence was Mrd > Mso > Mrz > Mox and for the Ni Mrd >>> Mox > Mrz > Mso. The soils of the Province of El Oro behaved differently because of the high proportions of Ni in the more labile fractions. In the study of mobility four kinds of soil were used: two clayey soils under the banana cultivation, in the province of El Oro, with high (BAEO1) e low contents of SOM (BAE03); two sandy soils, one with low SOM under the coffee cultivation in the province of Francisco de

Orellana (CFF03) and another with high SOM under the banana cultivation of in the province of Guayas (BAGU1). The mobility of the metals was analyzed in 10 cm high columns of soils, packed in columns of glass (\varnothing ~17 cm). The columns were lixiviated in a solution containing 350, 706, 60 and 878 mg L⁻¹ of Ni, Cu, Cd and Pb, respectively. Detectable contents of Ni, Cu and Cd were obtained only in the lixiviation of the more sandy soils (CFF03 and BAGU1), fact attributed, in part, to larger hydraulic conductivity. The smaller proportion of Cu in the leachate of the soil with higher contents of SOM was evidence of the interaction of Cu with the organic fraction of the soil. For the Ni the interaction was more intense with the mineral fraction as shown by the layer leaching in the soil with higher contents of SOM. The proportion of Cd in the effluent was independent from the contents of SOM. Lead was not detected in the effluent due to the low concentration in the solution of percolation and high potential of adsorption of the soils. In order to determine the adsorption of the metals by the soils, soil samples of 2.50 g were put in centrifuge tubes together with 20 ml of a solution containing 100, 215, 16 and 250 mg L⁻¹ of Ni, Cu, Cd and Pb, respectively. The adsorbed amounts were obtained by the difference between the initial concentration and those in the solution of equilibrium. It was noted that, in general, the adsorption of the elements followed the sequence Pb > Cu > Cd > Ni. Three of the soils, which presented lower adsorption capacity of metals, showed some risk of contamination to the plants, ground water and to mankind. As for the bioavailability, it has been found out that lettuce, in general, did not show toxicity problems because of Ni, Cu and Cd, whose contents were smaller than the amounts allowed in foods. Only two of the soils (one under the cultivation of cocoa in the Province of Guayas and another under the cultivation of cocoa in the province of El Oro) showed, respectively, concentrations of Cu and Cd in lettuce, higher than the allowed in foods. As for Pb, the concentrations were smaller than the limit of detection of the instrument. The contents of Ni, Cu and Cd in lettuce correlated significantly with the contents of these elements in the fractions of M_{so}, M_rz and M_{ox}, while Cd contents showed best correlations with the fractions of M_{so} and M_rz.

1. INTRODUÇÃO

O Equador é um país predominantemente agrícola, sendo que as exportações de produtos agrícolas constituem uma fonte importante de recursos para o país, visto que seus frutos e subprodutos têm ampla aceitação no mercado internacional devido a sua qualidade.

As principais culturas tropicais de exportação são: o cacau, com 434.418 ha plantados, o café, com 320.911 ha, a banana, com 266.124 ha, a banana da terra, com 183.599 ha e o dendê, com 162.202 ha (SICA, 2000).

Os produtos agrícolas encontram-se expostos a contaminações naturais e antropogênicas (Abreu et al., 2002). As contaminações naturais decorrem do material de origem, enquanto as antropogênicas são devidas à utilização de elevadas quantidades de insumos químicos na agricultura, além da exploração do petróleo e seus derivados, deposição descontrolada de resíduos industriais, atividades de mineração, queima de lixos urbanos, etc., que contribuem para a poluição dos ambientes terrestres por metais pesados, (Gonçalves et al. 2000 e Adriano, 1986).

As plantas acumulam metais nos seus órgãos em quantidades variáveis, por meio dos quais os metais pesados podem ser introduzidos na cadeia trófica. Metais como o Ni, Zn, Cd, Hg e Pb, presentes em níveis altos nos alimentos vegetais, são considerados tóxicos para o homem, podendo acumular-se em certos órgãos, causando problemas de saúde (Adriano, 1986). O Cd, por exemplo, em concentrações superiores de 0,71; 8,1 e 40 mg kg⁻¹, é tóxico para plantas de soja, rins de mamíferos terrestres e seres humanos adultos, respectivamente (Underwood, 1962 e Adriano, 1986).

Estudos realizados por Sanchez Camazano et al. (1994) encontraram concentrações entre 0,20–0,27 mg kg⁻¹ de Cd e 53–100 mg kg⁻¹ de Pb em solos urbanos da cidade de Cuenca, no Equador. No mesmo país, Carrera (1994) observou contaminação por Cd nas plantas de cacau em Santa Rosa, na província de El Oro e em Naranjal, na província do Guayas.

Tendo-se como hipóteses de que a atividade antrópica contribuiu para a contaminação dos solos do Equador por metais pesados, como Ni, Cu, Cd e Pb, o presente estudo teve por objetivo geral conhecer a biodisponibilidade e o estado de contaminação por estes metais pesados nos solos do litoral e do oriente equatoriano. Os objetivos específicos consistiram em caracterizar as formas do Ni, Cu, Cd e Pb e a dinâmica (adsorção e mobilidade) destes metais, nestes solos equatorianos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Os metais pesados nos solos, que são aqueles elementos químicos com densidade maior que 5 kg dm^{-3} (Adriano, 1986) ou que possuem número atômico maior que 20, têm origem natural, dependendo do material parental e do grau de intemperização ou antropogênica, que é a principal razão para o aumento da concentração dos mesmos nos solos agrícolas (Abreu et al., 2002).

Metais pesados de origem antropogênica nos solos, originam-se da deposição atmosférica, resultante da emissão de gases da combustão do petróleo e a incineração de resíduos urbanos e industriais e da deposição direta destes resíduos e de mineração e atividades agrícolas, resultantes da aplicação de fertilizantes, adubos e agrotóxicos (Gonçalves et al., 2000 e Sun et al., 2001).

Nas plantas o excesso de metal nas plantas pode provocar mudanças fisiológicas, redução do vigor e em situações extremas, comprometer o desenvolvimento, com grande impacto no ecossistema (Pavesi & Siqueira, 2001). Estes metais pesados são altamente persistentes no solo, com tempo de residência na ordem de milhares de anos. Acumulações excessivas são perigosas, tendo efeitos na fertilidade do solo, no ecossistema e na vida animal, sobretudo a humana (Sun et al., 2001).

Quando um metal pesado, como o Pb, é lançado no ambiente, ele tem um longo tempo de residência comparado à maioria dos outros poluentes e como resultado, tende a acumular-se em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano (Labunska et al., 2000).

Os principais metais pesados, presentes naturalmente no solo e nos insumos utilizados na agricultura, são Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Sn e Zn. Dentre estes, deve-se ressaltar, segundo Abreu et al. (2002), que alguns são essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de nitrogênio (Co e Mo) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn). Assim, algumas plantas são utilizadas como bioindicadores que, segundo Larcher (2000), são organismos ou comunidade de organismos que respondem à poluição como fator de estresse por meio de alterações da suas funções vitais ou pela acumulação do poluente.

Segundo Sharpley & Menzel (1987) metais como Cr, Cd, Hg, e Pb, incluindo-se os micronutrientes Mn, Fe e Cu, podem ser introduzidos na cadeia alimentar por meio de fertilizantes, principalmente fosfatados. A concentração de elementos químicos nas plantas depende da interação entre fatores como o solo, a espécie vegetal, o estágio de maturação, o rendimento, o manejo da cultura e o clima. A principal característica relacionada com a espécie vegetal é o potencial de absorção, que é geneticamente determinado para os diferentes elementos químicos (Anjos et al., 2000 e Alloway, 1990).

De acordo com Porta et al. (1994), todos os compostos de origem biogênica são facilmente degradáveis por microorganismos, significando que estes apresentam uma boa versatilidade em suas capacidades catabólicas. Por isto o solo pode ser considerado um depurador natural dos resíduos orgânicos. Os organismos do solo descompõem, absorvem e degradam os contaminantes (compostos inorgânicos, aromáticos e poliaromáticos, hidrocarbonetos clorados e agroquímicos), com maior ou menor eficiência, dependendo das propriedades do solo, características do contaminante e do organismo.

Amaral Sobrinho (1993) reporta que a poluição do solo por metais pesados está ligada a processos de acúmulo e transporte dessas espécies químicas no solo, os quais dependem de suas interações com a fase sólida do mesmo. Tais interações são complexas, envolvendo reações de adsorção, dessorção, precipitação, dissolução, complexação e oxirredução, envolvendo as fases orgânica e inorgânica do solo. O conhecimento sobre interações e cinética, envolvidos nestes processos, é imprescindível para o controle das concentrações de metais pesados na solução e da mobilidade destes no

sistema solo-planta, possibilitando a previsão da toxicidade para as plantas e possível contaminação de aquíferos, rios, lagos e mares.

Características do solo, tais como o pH, potencial redox, textura, composição mineral, capacidade de troca catiônica, teor e qualidade dos compostos orgânicos na fase sólida e na solução e do metal, tais como competição por sítios de adsorção e quelatação, além das suas propriedades específicas, influem na dinâmica dos metais pesados nos solos (Pavesi & Siqueira, 2001; Matos et al., 1996 e 2001 e Gomes et al., 2001).

Os processos químicos que mais afetam o comportamento dos metais nos solos são relacionados à complexação orgânica, precipitação e adsorção.

A adsorção pode ser por atração eletrostática ou por adsorção específica à superfície. Estes dois mecanismos estão envolvidos na formação e ou ruptura dos ligantes químicos e processos de transporte, tais como deslocamento de solutos e adsorventes na fase líquida, sólida ou interface. (Gong & Donahoe, 1997 e Echeverría et al., 1998).

Os solos são agentes efetivos para adsorção de metais devido à sua alta superfície específica e à presença de vários grupos funcionais. Os conteúdos de óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn, argilas silicatadas e matéria orgânica do solo (MOS) exercem grande influência sobre a adsorção dos metais pesados (Gong & Donahoe, 1997 e Morera et al., 2001).

Os metais pesados tendem a ser retidos no solo via adsorção (McBride, 1994), que pode ser afetada pela natureza do elemento; o tamanho da molécula, conteúdo de MOS, e conteúdo e mineralogia da fração argila (Porta et al., 1994).

Para Aubert & Pinta (1977), o teor de Pb no solo variou com o teor das frações húmicas, matéria orgânica e argila do solo, sendo o teor de argila importante em solos tropicais.

Omae (1986) mostrou que o deslocamento de Pb e Cd, através de colunas de solo do estado de São Paulo, relacionou-se com as características químicas e físicas dos solos. O pH mostrou-se fundamental no seu mecanismo de equilíbrio químico, assim como a CTC do solo, tendo o solo argiloso maior capacidade de retenção dos metais em relação aos solos arenosos. Por outro lado, Matos et al. (2001) concluíram que as características químicas do solo correlacionaram significativamente com o fator de retardamento dos metais,

considerando que as características mineralógicas não influíram. Em amostras de solo sem calagem, a soma de bases (SB) e o teor de cálcio trocável foram as características que melhor se correlacionaram com os fatores de retardamento dos metais. No solo com calagem foram observadas correlações com SB, teor de MOS e de Ca não trocável. As características químicas do solo foram melhores estimadores do que as mineralógicas, para prever mobilidade e a retenção dos metais pesados no solo. O pH do solo foi uma variável que influenciou diretamente a adsorção e movimento de metais pesados, medido pelo fator de retardamento e mostra correlação significativa tanto para o solo sem como com calagem.

Características químicas como o pH são fundamentais para os mecanismos de equilíbrio químico, regulando processos que controlam a solubilidade de metais pesados. Assim, para Hsu (1989) a adsorção específica de metais pesados nas superfícies dos óxidos, ocorre pela competição entre o metal e o íon H^+ na superfície dos óxidos, como metal hidrolisado ou hidratado, ou pela substituição do íon H^+ da superfície pelo íon metálico, ocorrendo a acidificação da solução. Para aqueles metais com alta reatividade como o Cr, Cu e Pb, o H^+ pode ser liberado mesmo em baixos valores de pH, formando complexos de tipo Al-O-M. Sob condições de maior acidez, o H^+ não pode ser liberado, o que limita a adsorção específica.

Segundo Adriano (1986), os efeitos da acidificação de solos contaminados dependem do tipo de contaminante e das propriedades do solo. Assim, cátions metálicos, incluindo metais pesados e Al, têm a solubilidade incrementada com o decréscimo do pH.

Em solos tratados com lodos urbanos, os maiores valores de pH do resíduo (Amaral Sobrinho, 1993) e a presença de outros constituintes nesses materiais, como matéria orgânica e óxidos de Fe (Bell et al., 1991), podem contribuir para a retenção dos metais no solo.

Gomes (1996), estudando a influência da calagem sobre o fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo, concluiu que a associação dos metais com formas orgânicas variou com o tipo de metal e, possivelmente, com a qualidade da MOS (substâncias húmicas). O Cd, comparativamente ao Ni, apresentou maior afinidade pelas cargas dependentes de pH originadas na MOS após a calagem. Este mesmo

autor observou que partes consideráveis de Cr e Cu, ligados a compostos orgânicos, possivelmente, aquelas mais facilmente mineralizáveis, foram mobilizadas pela atividade microbiana sendo, em seguida, adsorvidas aos óxidos de Fe.

Silveira (1993) reporta que foram encontrados valores similares de coeficientes de seletividade para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ca^{2+} adsorvidos em argilas montmorilonita, illita, caulinita e descreveram que existe pouca ou nenhuma interação entre íons adsorvidos. Houve, porém, mais íon Cd^{2+} na solução do solo e disponível para a planta que íon Pb^{2+} , e a adsorção do íon Cd^{2+} na illita foi maior do que na caulinita, mostrando com isto que a sua disponibilidade para plantas deverá ser maior nos solos tropicais, com maior predominância de caulinita, do que os solos de clima temperado.

Os mecanismos de interação dos metais com a fase sólida do solo variam com o tipo de constituinte considerado. A complexação dos metais, com as substâncias húmicas ou com os compostos produzidos por microorganismos e pelas plantas, ocorre principalmente por reação com grupos carboxílicos e ou fenólicos (Stevenson & Fitch, 1986). Dentre as substâncias húmicas, destacam-se os ácidos fúlvicos em razão de sua maior acidez e solubilidade (Gomes, 1996).

Jordão et al. (1990), analisando amostras de sedimentos fluviais coletados nas proximidades da indústria metalúrgica Paraibuna de Metais em Minas Gerais, encontraram que o Cd esteve preferencialmente associado a carbonatos, forma que é potencialmente biodisponível.

Silveira (1993) registrou que ácidos húmicos influenciam a solubilidade de cátions na solução do solo, devido à sua CTC, embora seja altamente dependente da concentração hidrogeniônica do meio. Este autor também observou que os ácidos húmicos têm maior afinidade e formaram complexos mais estáveis com Pb e Cu do que com Cd e Zn. Entretanto, o mesmo autor verificou que com a solubilização dos ácidos húmicos em pH acima de 6,5, a capacidade de retenção de íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} diminuiu gradativamente com o aumento de pH.

O Pb, geralmente, acumula-se na camada superficial em vista de sua baixa mobilidade no perfil, o que se deve à sua baixa solubilidade e forte adsorção ao solo (Abreu et al., 1998). Estes autores atribuíram o acúmulo do

Pb na superfície à sua associação com a MOS, cujo teor diminuiu com a profundidade.

A concentração total não é suficiente para avaliar a contaminação do solo por metais no ambiente do solo. Os elementos estão presentes no solo em várias formas que afetam a biodisponibilidade, a toxidez potencial, as interações químicas e a mobilidade no perfil (Adamo et al., 1996 e Zhi Dan et al., 2002).

Extrações seqüenciais podem ser usadas para dar uma indicação das quantidades de metais nos vários “reservatórios”, que poderiam ser mobilizados por mudanças químicas do solo, especialmente o pH ou Eh (Davidson et al., 1998).

Segundo Rauret (1998), os extratores comumente usados em análises seqüenciais são, geralmente, aplicados na seguinte ordem: sais não tamponados, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos fortes. A fração solúvel em água pode ser obtida por lixiviação e utilizam-se tubos de diálises, sem problemas de readsorção. Para a obtenção da fração trocável usam-se eletrólitos, tais como sais de ácidos fortes e sais de ácidos fracos e bases a pH 7 para prevenir precipitações. Os metais associados a carbonatos, geralmente, são obtidos com ácido acético ou uma solução tampão de NaOAc a pH 5. Estes reagentes não extraem todos os metais ligados a carbonatos, como o calcário dolomítico, nem são suficientemente seletivos para atacar somente carbonatos, visto que também removem parcialmente metais ligados a compostos orgânicos. O cloridrato de hidroxilamina em solução ácida é o agente redutor mais amplamente usado para solubilizar os metais associados aos óxidos, embora os de Fe não sejam completamente reduzidos. Outros grupos de extratores usados incluem reagentes oxidantes que destroem a MOS e também oxidam sulfitos a sulfatos, sendo H_2O_2 e NaClO os reagentes mais amplamente usados.

Para caracterizar a interação dos metais pesados em sedimentos, Tessier et al. (1979) desenvolveram o método de extração seqüencial, considerando as seguintes frações: trocável, extraída com $MgCl_2$ a pH 7,0; associada a carbonato, extraída com NaOAc/HOAc a pH 5,0; associada a óxidos de Fe e Mn, extraída com $NH_2OH.HCl$ em ácido acético a pH 2,0;

associada à matéria orgânica, extraídas com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ a pH 2,0 e em seguida, NH_4OAc e residual obtida pela oxidação com HF/HClO_4 .

Posteriormente, Mann & Ritchie (1993) empregaram a seguinte metodologia de extração seqüencial para Cd em solo: extração com KCl caracterizando a fração solúvel; extração com BaCl_2 para quantificar formas trocáveis; extração com NaClO a pH 8,5 para obter as formas associadas à MOS e o oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico a pH 3,0 para as formas ligadas a óxidos de Fe e por ultimo a oxidação com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ para determinar as formas residuais.

Gomes (1996), trabalhando com Latossolos Vermelho-Amarelos, modificou os métodos de extração de metais pesados propostos por Tessier et al. (1979) e Mann & Ritchie (1993), de forma que para caracterizar as formas solúveis empregou extração com KCl; extração com BaCl_2 para avaliar as formas trocáveis e o NaClO a pH 8,5 as formas ligada à MOS. O NaOH foi utilizado para caracterizar formas ligadas a óxidos de Al e o oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico a pH 3,0 para as formas ligadas a óxidos de Fe. A oxidação, com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ concentrados foi utilizada para determinar as formas residuais e a total.

Ure et al. (1993), numa tentativa de padronizar métodos para testes de lixiviação e extração para a Comunidade Européia, desenvolveram o protocolo de extração seqüencial que inclui três extratores: ácido acético, cloridrato de hidroxilamina como reagente redutor e peróxido de hidrogênio como reagente oxidante.

Discutindo as funções dos reagentes usados por Ure et al. (1993), Adamo et al. (1996) argumentaram que o ácido acético desloca grandes quantidades de Cu que está presente em sítios de troca, sendo este deslocado, possivelmente, de sítios orgânicos ou deslocado de material oxidado. A segunda fase do procedimento de extração envolve o uso de cloridrato de hidroxilamina, um agente redutor usado para reduzir óxidos de Mn em solos e sedimentos, assim óxidos de Fe que são instáveis sob condições anóxicas, e que são consideradas facilmente reduzíveis. Estes tipos de óxidos metálicos têm uma maior habilidade para ligar e reter metais que poderiam, conseqüentemente, ser extraídos e tratados com cloridrato de hidroxilamina. A terceira fase do procedimento de fracionamento extrai, principalmente, formas

associadas à MOS e a enxofre oxidável. A adição de acetato de amônio praticada nesta fase previne a readsorção de metais extraídos nos solos oxidados.

Um dos problemas na extração seqüencial é a impossibilidade de diferenciar as associações com MOS daquelas com sulfetos, o que seria desejável do ponto de vista ambiental.

Gomes (1996), realizando extrações seqüenciadas, encontrou maiores proporções de Cd, Cr, Cu, Ni e Pb na fração MOS no horizonte A, e na fração residual no horizonte B, demonstrando, assim, a importância da MOS para a adsorção dos metais. No horizonte B foram encontrados, na fração residual, óxidos e argilas silicatadas, predominando caulinita. Kuo et al. (1983) e Xian (1989) também verificaram por meio da extração seqüencial que a maior parte do Cd, no horizonte B, encontrava-se na fração trocável do solo, seguido da fração associada a carbonatos.

Adamo et al. (1996), trabalhando com extração seqüencial em amostras dos primeiros 20 cm de solos perto de área de mineração de Cu e Ni de Sudbury, região de Ontário (Canadá), observaram que, em média, 75% do Cu estava associado com formas não residuais, enquanto 60% do Ni estava na fração residual, sugerindo que o Cu predominava em formas mais facilmente extraíveis do que o Ni, devido a isto, o Cu seria mais móvel. No entanto, usualmente, assume-se que o Ni é mais móvel no solo do que o Cu (Alloway, 1990).

Em amostras do horizonte A, Gomes (1997) observou que a distribuição dos metais nas diversas frações variou com o metal. A maior parte do Cd estava nas frações solúvel, trocável e associado à MOS. No horizonte B, parte considerável do Cd, ocorre associada a óxidos de Fe e à fração residual. Com base nos mecanismos de ligação dos metais aos colóides do solo espera-se que o Cd seja mais fortemente retido no horizonte B do que no horizonte A. Este mesmo autor encontrou variações no teor de MOS do solo, que tiveram pouca influência na disponibilidade de Cd para alface. Entretanto, foi importante para a de Cu e de Pb.

Com base no comportamento dos metais pesados no solo, os riscos de contaminação do ambiente vão depender da taxa de aplicação e das características do resíduo e do solo. Por exemplo, pequenas quantidades de

Cd, como 2 mg dm^{-3} , pode contaminar o ambiente, enquanto que 100 a 400 mg dm^{-3} de Cr podem ser totalmente adsorvidos, pelo menos para solos com altos teores de óxidos, reduzindo os riscos de contaminação (Amaral Sobrinho, 1993).

3. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em câmara de crescimento, casa de vegetação e laboratório do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

Os solos utilizados foram obtidos em fazendas produtoras de banana, cacau, café e dendê das regiões litorânea e oriental do Equador, nas províncias de El Oro, Francisco de Orellana, Guayas, Los Ríos, Manabí e Sucumbios (Figura 1).

As amostras dos solos utilizados (Quadro 1), foram coletadas por amostragem simples nos primeiros 20 cm de profundidade, em um círculo de aproximadamente 1 m de raio circundando as plantas em fazendas sob diferentes influências de contaminação.

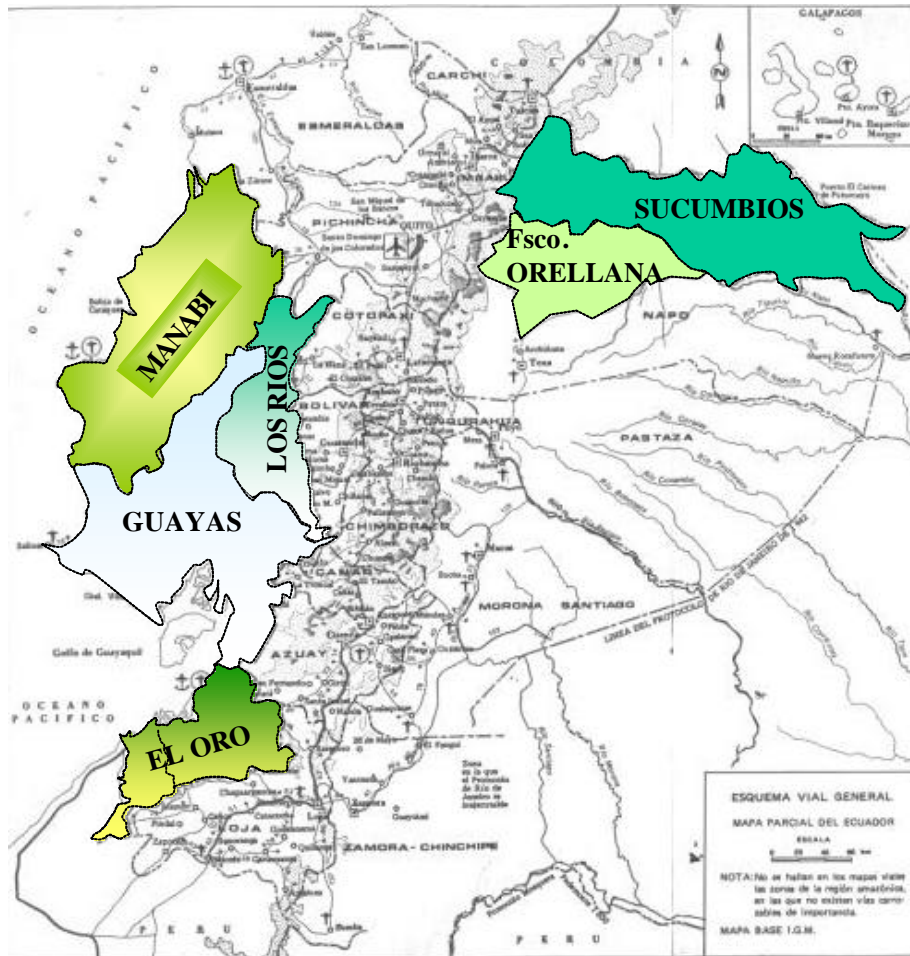


FIGURA 1. Mapa do Equador (Gómez, 1994), evidenciando as províncias onde as amostras de solo foram coletadas.

QUADRO 1. Identificação dos solos amostrados, quanto à localização, uso atual e possível fonte de contaminação

Identificação	Cultivo	Província	Município	Possível fonte de contaminação
BAEO1	Banana	El Oro	El Guabo	Rodovia
BAEO2	Banana	El Oro	Machala	Queima de lixo urbano
BAEO3	Banana	El Oro	Santa Rosa	Água de irrigação
BAEO4	Banana	El Oro	Pasaje	Rodovia e moagem de pedras
CCEO1	Cacau	El Oro	Pasaje	Água de irrigação
CCEO2	Cacau	El Oro	Santa Rosa	Queima de sacolas plásticas
CFEO1	Café	El Oro	Piñas	Rodovia
CCFO1	Cacau	Francisco de Orellana		Estação de bombeamento petróleo
CCFO2	Cacau	Francisco de Orellana		Poço de petróleo
CCFO3	Cacau	Francisco de Orellana	Puerto Murialdo	Poço de petróleo
CCFO4	Cacau	Francisco de Orellana		Poço de petróleo
CFFO1	Café	Francisco de Orellana	Loreto	Poço de petróleo
CFFO2	Café	Francisco de Orellana		Reservorio de petróleo
CFFO3	Café	Francisco de Orellana		Água de irrigação
BAGU1	Banana	Guayas	Balao	Queima de sacolas plásticas
BAGU2	Banana	Guayas	Balao	Água de irrigação
CCGU1	Cacau	Guayas	Balao	Rodovia
CCGU2	Cacau	Guayas	Naranjal	Água de irrigação
CCGU3	Cacau	Guayas	Balao	Água de irrigação
BALR1	Banana	Los Ríos	Ventanas	Rodovia
BALR2	Banana	Los Ríos	Montalvo	Rodovia
CCLR1	Cacau	Los Ríos	Valencia	Queima de sacolas plásticas
CCLR2	Cacau	Los Ríos	Pimocha	Rodovia
CCMA1	Cacau	Manabí	El Carmen	Rodovia
CCSU1	Cacau	Sucumbios		Poço de petróleo
DESU1	Dendê	Sucumbios		Oleoduto
DESU2	Dendê	Sucumbios		Poço de petróleo

As amostras foram trazidas ao Brasil seguindo as normas de importação de material para pesquisa do Ministério da Agricultura do Brasil e passaram por um período de quarentena e tratamento de desinfecção com 90 cm³ de brometo de metila para 50 kg de solo, por 72 horas.

Para os ensaios, as amostras foram inicialmente secas ao ar e passadas por peneira de 2 mm (TFSA), sendo submetidas a análise e caracterização química (De Filippo & Ribeiro, 1997) (Quadro 2), e física (Fernández, 1967) (Quadro 3).

As dosagens dos metais pesados Ni, Cu, Cd e Pb, foram feitas em espectrofotômetro de emissão atômica em plasma induzido, marca PERKIN ELMER, Ótima 3300 DV (ICP-AES), usando comprimentos de onda de 231,604 nm para Ni, 324,752 nm para Cu, 214,440 nm para Cd e 220,353 nm para Pb. Trabalhou-se com frequência de 40 MHz, potência de 1.300 W, fluxo de N₂ de 0,5 L min⁻¹, fluxo de ar de 15 L min⁻¹ e exposição da amostra de 15 s.

QUADRO 2. Características químicas dos solos do litoral e oriente do Equador

Solo ¹	pH H ₂ O	P-rem	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	Zn	Fe	Mn	Cu	SB	t	T	V	m	MOS
		mg L ⁻¹	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	%	dag kg ⁻¹
BAEO1	4,83	8,5	63,76	497	22,67	4,24	0,48	10,43	65,44	220,50	209,90	2,39	28,18	28,66	38,61	73,00	1,70	4,76
BAEO2	6,54	19,2	240,85	426	18,85	4,50	0,00	2,71	5,42	60,90	102,00	0,86	24,44	24,44	27,15	90,01	0,00	2,80
BAEO3	5,56	7,3	19,06	130	12,91	4,43	0,12	6,93	6,65	199,60	124,10	7,05	17,67	17,79	24,60	71,83	0,70	2,93
BAEO4	6,02	19,1	137,63	850	19,89	4,22	0,00	3,63	6,83	83,70	209,30	1,59	26,28	26,28	29,91	87,86	0,00	3,39
CCEO1	6,36	20,6	6,78	150	8,39	3,02	0,00	2,84	15,72	42,10	244,10	1,07	11,79	11,79	14,63	80,59	0,00	4,89
CCEO2	6,17	19,2	179,10	170	15,57	3,81	0,00	5,21	18,33	97,30	248,10	4,70	19,81	19,81	25,02	79,18	0,00	4,63
CCEO1	5,92	16,1	159,33	466	4,27	2,38	0,00	5,74	9,37	39,80	147,10	3,18	7,84	7,84	13,58	57,70	0,00	2,87
CCFO1	5,93	1,6	3,32	184	5,91	1,33	0,00	7,92	5,21	33,10	32,80	3,09	7,71	7,71	15,63	49,30	0,00	4,89
CCFO2	4,46	1,9	9,91	115	6,71	1,49	0,24	11,75	7,71	46,40	62,00	2,74	8,49	8,73	20,24	41,90	2,70	4,37
CCFO3	5,56	11,6	3,91	120	6,80	1,30	0,00	5,41	8,00	121,00	202,20	8,97	8,41	8,41	13,82	60,90	0,00	3,98
CCFO4	5,05	2,9	4,56	39	4,40	0,59	0,48	8,58	3,92	54,10	33,70	1,26	5,09	5,57	13,67	37,20	8,60	4,63
CFFO1	5,15	1,7	28,22	255	6,54	1,30	0,12	13,79	12,43	37,10	129,00	3,54	8,49	8,61	22,28	38,10	1,40	5,28
CFFO2	5,56	1,6	63,26	46	6,24	0,62	0,00	8,71	4,89	21,80	39,80	1,61	6,98	6,98	15,69	44,50	0,00	5,67
CFFO3	5,46	1,3	71,73	56	5,97	0,78	0,00	10,30	4,94	17,90	24,10	1,70	6,89	6,89	17,19	40,10	0,00	7,11
BAGU1	6,15	13,2	28,94	164	12,80	4,13	0,00	10,10	8,89	256,40	123,70	6,62	17,35	17,35	27,45	63,20	0,00	4,43
BAGU2	6,25	13,9	10,87	103	11,29	4,06	0,00	3,43	8,77	146,00	137,20	11,07	15,61	15,61	19,04	82,00	0,00	2,09
CCGU1	5,79	10,6	26,78	142	10,60	3,59	0,00	5,28	6,17	130,10	56,50	28,84	14,55	14,55	19,83	73,40	0,00	2,87
CCGU2	5,79	16,1	9,09	109	13,55	4,01	0,00	5,28	3,75	127,50	117,40	3,37	17,84	17,84	23,12	77,20	0,00	4,43
CCGU3	6,01	12,4	11,24	103	11,56	4,21	0,00	4,95	5,28	121,50	192,00	9,30	16,03	16,03	20,98	76,40	0,00	3,78
BALR1	5,96	9,4	28,67	180	11,76	3,62	1,08	5,21	6,50	127,80	97,33	8,87	15,84	16,92	21,05	75,20	6,40	3,33
BALR2	5,90	3,6	8,48	345	14,38	3,16	0,00	6,53	12,49	158,80	129,30	3,12	18,42	18,42	24,95	73,80	0,00	7,04
CCLR1	5,74	2,4	27,02	194	11,59	2,50	0,00	7,59	9,03	38,60	88,70	1,59	14,59	14,59	22,18	65,80	0,00	8,74
CCLR2	5,92	7,4	46,63	172	5,92	3,30	0,00	3,96	6,72	214,40	74,33	7,56	9,66	9,66	13,62	70,90	0,00	1,50
CCMA1	5,88	6,0	5,38	184	10,45	1,87	0,00	5,21	7,33	82,40	158,30	2,83	12,79	12,79	18,00	71,10	0,00	6,39
CCSU1	5,70	1,5	62,41	60	5,07	1,10	0,00	8,12	3,56	17,20	28,50	1,43	6,32	6,32	14,44	43,80	0,00	4,96
DESU1	5,63	0,7	25,07	95	6,46	0,99	0,00	11,09	4,15	26,30	188,30	1,62	7,69	7,69	18,78	40,90	0,00	7,37
DESU2	5,64	0,8	11,82	446	9,82	2,60	0,00	12,01	17,74	23,10	24,30	0,52	13,56	13,56	25,57	53,00	0,00	5,22

¹ Cultura: (BA) Banana, (CC) Cacau, (CF) Café e (DE) Dendê. Província: (EO) El Oro, (FO) Francisco de Orellana, (GU) Guayas, (LR) Los Ríos, (MA) Manabí e (SU) Sucumbios. P, K e micronutrientes Mehlich-1. P-rem = Fósforo remanescente. H+Al Acetato de Ca 0,5 mol L⁻¹- pH 7,0. SB= Soma de bases trocáveis. t = Capacidade de troca catiónica efetiva. T = Capacidade troca catiónica pH 7,0. V= Saturação por bases. m = saturação de Al. MOS= C. org. x 1,724 (Walkley Black).

QUADRO 3. Características físicas de solos do litoral e oriente do Equador

Solo ¹	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Clase textural	Densidade		Porosidade	Equivalente de umidade
						Solo	Partícula		
		%				kg dm ⁻³	dm ³ dm ⁻³	dag kg ⁻¹	
BAEO1	1	3	47	49	Argila-Siltosa	1,02	2,44	0,58	44,2
BAEO2	1	20	49	30	Franco-Argilosa	1,15	2,33	0,51	32,9
BAEO3	1	4	48	47	Argila-Siltosa	1,10	2,47	0,55	39,3
BAEO4	4	33	37	26	Franco	1,11	2,41	0,58	29,8
CCEO1	20	13	44	23	Franco	1,10	2,35	0,53	33,0
CCEO2	17	15	36	32	Franco-Argilosa	1,12	2,33	0,52	31,1
CFEO1	40	12	23	25	Franco-Argilo-Arenosa	1,13	2,27	0,50	24,1
CCFO1	1	30	50	19	Franco	1,00	2,15	0,54	28,9
CCFO2	11	12	44	33	Franco-Argilosa	1,04	2,33	0,55	33,4
CCFO3	1	13	71	15	Franco-Siltosa	0,93	2,27	0,59	34,8
CCFO4	10	20	31	39	Franco-Argilosa	1,10	2,50	0,56	31,1
CFFO1	12	9	37	42	Argila	1,06	2,30	0,54	34,5
CFFO2	21	43	24	12	Franco-Arenosa	0,99	2,25	0,56	22,2
CFFO3	5	55	29	11	Franco-Arenosa	0,96	2,20	0,56	26,5
BAGU1	2	9	65	24	Franco-Siltosa	1,00	2,41	0,59	37,3
BAGU2	34	21	29	16	Franco-Arenosa	1,16	2,50	0,53	25,2
CCGU1	17	7	47	29	Franco-Argilosa	1,04	2,53	0,59	31,3
CCGU2	13	14	39	34	Franco-Argilosa	1,02	2,44	0,58	32,2
CCGU3	7	32	42	19	Franco	1,12	2,53	0,56	27,1
BALR1	1	3	70	26	Franco-Siltosa	0,96	2,53	0,62	38,1
BALR2	13	15	48	24	Franco	1,07	2,41	0,56	29,1
CCLR1	10	40	41	9	Franco	0,92	2,17	0,58	26,3
CCLR2	50	20	24	6	Franco-Arenosa	1,30	2,53	0,49	14,7
CCMA1	3	28	41	28	Franco-Argilosa	1,05	2,38	0,56	26,6
CCSU1	9	60	21	10	Franco-Arenosa	1,09	2,35	0,54	16,9
DESU1	44	29	19	8	Franco-Arenosa	1,01	2,33	0,57	22,5
DESU2	8	6	47	39	Franco-Argilo-Siltosa	1,10	2,33	0,53	34,7

Cultura: (BA) Banana, (CC) Cacau, (CF) Café e (DE) Dendê. Província: (EO) El Oro, (FO) Francisco de Orellana, (GU) Guayas, (LR) Los Ríos, (MA) Manabí e (SU) Sucumbios

As soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas usando reagentes categoria p.a. das marcas Merck e Carlo Erba Reagent e com água ultrapura obtida de um sistema MILLIQ plus.

Toda a vidraria usada nos trabalhos de laboratório foi lavada com solução 20 % da mistura HNO₃ e HCl na proporção 1:1, seguido de enxágüe com água deionizada e, finalmente, água ultrapura.

3.1. Formas químicas dos metais pesados presentes no solo

Foi feita a extração seqüencial com três repetições, seguindo os princípios dos métodos adotados por Ure et al. (1993), caracterizando os metais associados à fração facilmente extraível à fração redutível, à oxidável e à fração residual. Em cada extração foi usada uma prova em branco para determinar os teores dos metais nas soluções extratoras.

3.1.1. Fração facilmente extraível

Pesaram-se 0,50 g de solo seco em estufa a 60 °C e triturado em almofariz de ágata até o tamanho de partícula < 1,177 mm, que foram colocados em tubos plásticos de centrífuga de 50 mL. Adicionaram-se 20 mL de ácido acético glacial 0,11 mol L⁻¹, sendo a mistura obtida agitada por 30 rpm em agitador horizontal por 16 h, após o que se fez a separação do extrato por meio de centrifugação a 3.000 rpm a temperatura de ± 20 °C por 30 min. O sobrenadante foi cuidadosamente coletado com pipeta automática, sendo filtrado em papel de filtro rápido e armazenado em recipientes plásticos, que foram conservados em geladeira até a dosagem. O solo decantado foi lavado, adicionando 10 mL de água, sendo agitado por 15 min e centrifugado a 1.500 rpm por 15 min, descartando-se o sobrenadante.

3.1.2. Fração redutível

O solo decantado da fração anterior foi cuidadosamente desagregado em agitador de tubos tipo Vortex, adicionando-se em seguida 20 mL de solução

0,1 mol L⁻¹ de cloridrato de hidroxilamina a pH 2. Submeteu-se a agitação horizontal por 16 h a 30 rpm. O sobrenadante foi obtido e conservado em geladeira, assim como o solo decantado foi lavado, conforme descrito na fração anterior.

3.1.3. Fração oxidável

O solo decantado da extração anterior foi desagregado em agitador de tubos Vortex. Logo, adicionaram-se cuidadosamente 5 mL de H₂O₂ 8,8 mol L⁻¹ a pH 2. Os tubos foram tampados com um vidro de relógio e deixados a temperatura ambiente por 1 h, sendo que, ocasionalmente, foram efetuadas agitações manuais. Na seqüência, os tubos, ainda cobertos com vidro de relógio, foram mantidos por 1 hora a aproximadamente 85 °C em banho de água. Em seguida, foram destampados e mantidos nesta temperatura até o volume reduzir-se a aproximadamente 2 mL.

Em seguida, adicionaram-se novamente 5 mL de H₂O₂, e o procedimento de aquecimento anterior foi repetido até que o volume do líquido reduzisse a aproximadamente 2 mL. Adicionaram-se então 25 mL de solução de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ a pH 2 e repetiram-se os procedimentos anteriores para obtenção e conservação do extrato.

3.1.4. Formas totais

Adotou-se o procedimento usado por Berrow et al. (1983) e modificado por Bacon & Hudson (2001). Amostras novas de 0,50 g de solo (partículas < 1,117 mm) foram colocadas em tubos digestores, adicionando-se 1 mL de água ultrapura para obter uma pasta. Logo, em seguida, colocaram-se 5 mL de água régia (HCl + HNO₃ relação 3:1) e os tubos foram tampados com papel, deixando-se em repouso por 16 h, e após o tempo estimado, estes foram colocados no bloco digestor a ± 105 °C por 2 h. Filtrou-se a solução em papel filtro rápido, coletando-se o filtrado em balão de 50 mL. Os resíduos do tubo digestor e o papel de filtro foram lavados com alguns mL de HNO₃ 2 mol L⁻¹ a

aproximadamente 50 °C. Deixou-se esfriar e completou-se o volume para 50 mL com HNO_3 2 mol L^{-1} .

3.1.5. Fração residual

A fração residual dos metais pesados foi obtida pela diferença entre os teores das formas totais e a somatória dos teores nas frações facilmente extraível, reduzível e oxidável.

3.2. Comportamento dos metais pesados no solo

3.2.1. Adsorção

Amostras de 2,50 g de solos foram colocados em tubos de centrífuga de 50 mL, com três repetições, aos quais foram adicionados 20 mL de solução contendo 1,70, 3,38, 0,14 e 1,21 mmol L^{-1} de Ni, Cu, Cd e Pb, respectivamente. Os tubos foram submetidos a um período de agitação de 8 h em agitador vertical. Ao final, foram centrifugadas por 10 min a 3.000 rpm, sendo a solução de equilíbrio o sobrenadante coletado e filtrado. Determinou-se o pH e os teores de Ni, Cu, Cd e Pb na solução de equilíbrio. As três repetições do ensaio foram realizadas em seqüência, de modo que o desenho experimental foi de blocos ao acaso.

As quantidades adsorvidas de cada um dos metais foram estimadas pela diferença entre as concentrações iniciais e finais na solução de equilíbrio, sendo expressas em mol kg^{-1} e em percentagem da quantidade adicionada.

Efetou-se a análise de variância dos dados e os solos foram submetidos ao teste de agrupamento de Scott–Knott ($\alpha = 0,01$). As proporções de metais adsorvidas foram correlacionadas com as características físicas e químicas dos solos.

3.2.2. Mobilidade

Levando-se em consideração simultaneamente os teores de matéria orgânica, silte e argila, foram selecionados quatro solos identificados como dissimilares, por meio da análise de componentes principais, com base na distância Euclidiana média (Quadro 4). Os solos estudados nesta fase foram moídos em almofariz de ágata e passados por peneira de 1,117 mm. As densidades do solo e das partículas após do moagem resultaram menores (Quadro 4) devido ao teor de cinzas vulcânicas nestes solos.

A mobilidade dos metais nos solos foi avaliada, em colunas de vidro com diâmetro variando entre 1,66 e 1,76 cm e altura de 20 cm. Seis colunas de vidro foram empregadas para cada solo: três testemunhas, que foram percoladas com água ultrapura e três, que foram percoladas com solução contendo os metais Ni, Cu, Cd e Pb.

As colunas foram preenchidas com 18,09; 21,36; 20,67 e 23,58 g de solo para BAEO1, BAEO3, CFFO3 e BAGU1, respectivamente, suficiente para obter uma coluna de solo 10 cm e as densidades correspondentes (Quadro 4).

Para evitar segregação dos agregados do solo e permitir a distribuição homogênea do solo durante o enchimento da coluna, uma escova de limpeza de buretas era constantemente girada em torno de seu eixo.

Na metade e ao final do preenchimento, as colunas sofreram três golpes, deixando-as cair sobre um pedaço de borracha para atingir-se a densidade desejada.

Para facilitar a drenagem e evitar perda de solo, na extremidade inferior das colunas, foram colocados pequenos funis de tela plástica e três perolas de vidro, e uma pequena camada de lã de vidro. Na superfície do solo também foi colocada uma camada de lã de vidro para atenuar o impacto da solução e evitar o selamento da superfície do solo.

A partir das densidades dos solos e das partículas e das porosidades dos solos estimaram-se os volumes de poros (V_o) pela equação,

QUADRO 4. Características físicas e teores de matéria orgânica dos solos selecionados para o ensaio de mobilidade

Solo ¹	MOS	A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Clase Textural	Densidade ²		Porosidade
							Solo	Partícula	
	dag kg ⁻¹		%				kg dm ⁻³	dm ³ dm ⁻³	
BAEO1	4,76	1	3	47	49	Argila-Siltosa	0,79	2,24	0,35
BAEO3	2,93	1	4	48	47	Argila-Siltosa	0,90	2,29	0,39
CFFO3	7,11	5	55	29	11	Franco-Arenosa	0,94	2,20	0,43
BAGU2	2,09	34	21	29	16	Franco-Arenosa	1,08	2,38	0,45

¹ Cultura: (BA) Banana, (CC) Cacau, (CF) Café e (DE) Dendê. Províncias: (EO) El Oro, (FO) Francisco de Orellana, (GU) Guayas, (LR) Los Ríos, (MA) Manabí e (Su) Sucumbios. ², Para os solos preparados com partículas < 1,117 mm

$$V_o = V_T f = \pi r^2 h [1 - (DS/DP)],$$

Sendo:

V_T : Volume total de solo na coluna (dm³)

f: porosidade (dm³ dm⁻³);

r: raio interno da coluna (dm);

h: altura da coluna (dm);

DS: Densidade do Solo (kg dm⁻³); e,

DP: Densidade de Partícula (kg dm⁻³).

Os volumes de poros obtidos foram 8,50, 8,40, 9,30 e 9,70 cm³ correspondentes aos solos BAOE1, BAE03, CFFO3 e BAGU2, respectivamente.

A solução de percolação adicionada consistiu de um coquetel contendo 350, 706, 60 e 878 mg L⁻¹ de Ni, Cu, Cd e Pb, respectivamente, com pH ajustado para 5,2, utilizando-se para o Ni sal de nitrato de Ni e para o Cu, Cd e Pb soluções-padrão de ampolas comerciais contendo nitrato.

As colunas foram distribuídas, segundo um delineamento inteiramente ao acaso, com três repetições.

A estrutura de sustentação das colunas e dos recipientes de coleta dos efluentes foi montada de forma a permitir a avaliação simultânea de todas as colunas. Para expulsar o ar mantido nos microporos, as colunas de solo foram inicialmente saturadas com água ultrapura por capilaridade, de forma ascendente, usando frascos de Mariot.

Terminada a saturação, drenou-se o excesso de água por gravidade e, então, iniciou-se a aplicação da solução contendo metais pesados e água nos tratamentos testemunha. Foram aplicados 75 mL de solução ou água, sendo que o fluxo foi controlado de modo a manter uma lâmina de 2 cm de altura sobre a coluna de solo.

Foram coletadas amostras dos efluentes correspondentes ao volume de poros de cada solo. Para os solos BAEO1 e BAEO3, com menor fluxo de percolação, foram coletados seis volumes de poros, enquanto que para os solos CFFO3 e BAGU2 foram coletados sete volumes de poros. Os efluentes foram acondicionados em tubos de ensaio e mantidos em geladeira até a dosagem.

Dosou-se diretamente nos efluentes as concentrações de Ni, Cu, Cd e Pb.

A partir das equações ajustadas entre as concentrações de metais pesados nos efluentes e o volume de efluente, foram estimados os fatores de retardamento, que correspondem ao volume de efluente necessário para que a concentração dos metais no efluente atinja 50 % da concentração da solução de percolação.

3.3. Biodisponibilidade

Para avaliar a biodisponibilidade dos metais pesados nos solos, trabalhou-se com plantas de alface (*Lactuca sativa L.*) variedade "Babá" proveniente do banco de germoplásma do Departamento de Fitotecnia da UFV.

Vinte plantas foram cultivadas por 30 dias em vasos plásticos contendo 100 g de TFSA, que consistiram nas unidades experimentais. Durante os primeiros 15 dias, as plantas foram mantidas em câmara de crescimento com temperatura em torno de 20 °C e durante os 15 dias subseqüentes, foram mantidas em casa de vegetação, dispostas em blocos inteiramente casualizados com três repetições.

Sete dias após o plantio os solos receberam a aplicação de 100 mg kg⁻¹ de P e 125,8 mg kg⁻¹ de K na forma de fosfato monobásico (KH₂PO₄) em

solução. Aos 15 dias após o plantio, aplicou-se 50 mg kg^{-1} de N e 57 mg kg^{-1} de S usando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, e aos 20 dias, 50 mg kg^{-1} de N na forma de $\text{NH}_4 \text{NO}_3$.

Durante o cultivo, o solo foi irrigado com água deionizada, mantendo-se a 80 % do equivalente de umidade.

As plantas foram colhidas íntegras com ajuda de um jato de água para eliminar o solo e uma peneira para coletar as raízes pequenas. Para complementar a limpeza, as plantas foram subsequentemente submersas em solução de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, água deionizada, solução de CaSO_4 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e, por último, em água deionizada.

O material vegetal foi seco em estufa com circulação forçada de ar por 72 horas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Determinou-se o peso de matéria seca das plantas e, em seguida, o material vegetal foi moído em almofariz de ágata.

Para a determinação do teor de metais Ni, Cu, Cd e Pb, aproximadamente $0,50 \text{ g}$ de material vegetal foi submetido à mineralização nítrico-perclórica (relação 4:1).

Os dados de peso de matéria seca, teor e conteúdo de metais pesados foram submetidos à análise de variância e às médias agrupadas, segundo o teste Scott–Knott, empregando o software SAEG.

Os conteúdos de metais pesados na matéria seca das plantas de alface foram correlacionados com as características químicas e físicas do solo e com os teores de Ni, Cu, Cd e Pb nas diferentes frações nos solos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Formas químicas dos metais pesados presentes no solo

O teor crítico de metal pesado no solo é definido como aquele em que a toxidez para a planta é provável. Assim Kabata Pendias & Pendias (1984) consideraram como teores totais críticos no solo 100 mg kg^{-1} de Ni, 125 mg kg^{-1} de Cu, 8 mg kg^{-1} de Cd e 400 mg kg^{-1} de Pb. Os teores totais de metais pesados (Quadro 5), para os solos equatorianos amostrados, não se aproximam dos valores considerados críticos para toxidez.

Os teores totais de Ni nos solos foram muito inferiores aos 100 mg kg^{-1} considerados tóxicos (Quadro 5). Apenas o solo BAEO1 apresentou os teores mais elevados deste elemento nas frações mais disponíveis ($1,37$, $3,57$ e $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para as frações facilmente extraível (Mso), reduzível (Mrz) e oxidável (Mox), respectivamente), embora sejam menores do que $7,9$, $7,1$ e $6,8 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ni nas frações Mso, Mrz e Mox, respectivamente, encontrados por Davidson et al. (1998) nas profundidades de 2-13 e 18-28 cm, de solos industrialmente contaminados no Canadá.

Visualiza-se na figura 2, que maior percentagem do Ni nos solos está associada a minerais silicatados e em menor percentagem às frações mais lábeis. Para os solos da província de El Oro, observa-se maiores proporções de Ni nas frações facilmente extraível, reduzível e oxidável.

No solo CCGU1, sob cultivo de cacau na província de Guayas, encontrou-se teor total de $126,82 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu, que é superior ao teor crítico deste metal nos solos.

O Cu, facilmente extraído (Mso) e associado aos sítios de troca, encontra-se em teores muito baixos para a maioria dos solos se comparados com os 59 a 85 mg kg^{-1} de Cu encontrados por Davidson et al. (1998), exceto no solo CCGU1 e CCFO3, que apresentam teores de $3,63$ e $1,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu, respectivamente.

De modo geral, o Cu facilmente extraível, correspondeu à menor proporção no solo (Figura 2), sendo que a maior proporção esta associada aos minerais silicatados, seguido da fração oxidável, ligado seguramente a MOS e

QUADRO 5. Teores de Ni, Cu, Cd e Pb facilmente extraível (Mso), reduzível (Mrz), oxidável (Mox), residual (Mrd) e total (Mto) de solos do Equador

SOLOS ¹	Ni					Cu					Cd					Pb				
	Mso ²	Mrz ³	Mox ⁴	Mrd ⁵	Mto ⁶	Mso ²	Mrz ³	Mox ⁴	Mrd ⁵	Mto ⁶	Mso ²	Mrz ³	Mox ⁴	Mrd ⁵	Mto ⁶	Mso ²	Mrz ³	Mox ⁴	Mrd ⁵	Mto ⁶
	mg kg ⁻¹																			
BAEO1	1,37	3,57	5,00	1,14	11,07	0,57	7,81	21,11	9,56	39,04	0,46	0,98	1,00	0,10	2,55	0,28	1,84	6,09	3,88	12,08
BAEO2	0,41	1,48	2,35	4,80	9,03	0,20	2,96	7,71	21,49	32,35	0,17	0,43	0,31	0,68	1,59	0,12	0,42	4,39	1,19	6,12
BAEO3	0,49	2,11	1,90	15,35	19,85	0,57	4,63	17,96	41,45	64,61	0,15	0,34	0,23	1,14	1,86	0,12	1,40	1,46	17,30	20,29
BAEO4	0,49	1,69	2,43	8,03	12,65	0,23	1,82	4,16	21,24	27,46	0,10	0,24	0,20	0,76	1,31	0,14	1,48	8,76	6,78	17,15
CCEO1	0,42	1,47	1,75	2,67	6,30	0,12	1,46	2,88	12,28	16,74	0,23	0,31	0,07	0,31	0,92	0,12	2,56	7,53	3,70	13,92
CCEO2	0,43	1,76	1,58	5,94	9,71	0,48	2,01	7,19	29,61	39,30	2,78	3,65	0,51	0,31	7,25	0,08	0,28	6,27	8,91	15,54
CFEO1	0,45	2,45	1,48	9,23	13,60	0,37	4,46	6,20	26,88	37,92	0,11	0,28	0,01	1,33	1,73	0,17	3,97	5,05	9,05	18,24
CCFO1	0,10	0,88	0,36	10,65	11,99	0,20	2,08	8,60	34,78	45,67	0,29	0,31	0,08	1,19	1,87	0,05	0,05	0,00	4,75	4,84
CCFO2	0,08	0,85	0,55	9,09	10,58	0,18	2,85	8,47	23,90	35,40	0,21	0,24	0,04	1,65	2,14	0,02	0,48	2,65	4,66	7,81
CCFO3	0,44	1,17	0,69	9,93	12,23	1,05	2,31	9,64	41,66	54,65	0,81	0,45	0,14	0,69	2,09	0,08	0,63	4,76	6,35	11,83
CCFO4	0,32	0,54	0,49	6,40	7,75	0,22	1,32	3,11	12,56	17,20	0,17	0,08	0,07	0,68	1,00	0,38	1,35	3,68	10,25	15,66
CFFO1	0,09	0,72	0,07	11,89	12,77	0,36	1,77	9,50	33,80	45,43	0,40	0,34	0,05	2,03	2,83	0,06	0,16	3,65	10,67	14,53
CFFO2	0,12	0,55	0,20	10,16	11,03	0,15	0,98	6,30	20,57	28,00	0,08	0,11	0,05	1,26	1,51	0,00	0,09	0,33	2,81	3,22
CFFO3	0,13	0,34	0,46	8,61	9,53	0,16	0,72	7,15	19,80	27,83	0,10	0,16	0,13	0,90	1,29	0,00	0,29	0,16	1,66	2,10
BAGU1	0,30	1,78	1,43	14,22	17,72	0,28	1,26	8,36	44,55	54,46	0,15	0,37	0,08	1,24	1,84	0,02	0,60	3,11	1,78	5,51
BAGU2	0,14	0,63	0,20	7,93	8,90	0,79	2,54	9,95	71,07	84,34	0,35	0,34	0,04	0,97	1,69	0,04	0,31	2,31	6,05	8,71
CCGU1	0,17	0,56	0,50	14,71	15,93	3,63	10,14	23,02	90,03	126,82	0,25	0,28	0,09	1,09	1,70	0,05	0,53	4,58	5,40	10,56
CCGU2	0,29	1,36	0,76	10,13	12,54	0,15	0,52	2,55	26,31	29,53	0,27	0,45	0,15	0,77	1,64	0,05	0,47	0,97	4,42	5,92
CCGU3	0,33	1,57	1,21	22,69	25,79	0,69	1,98	12,10	73,58	88,35	0,09	0,24	0,07	2,05	2,45	0,02	0,18	1,86	3,98	6,04
BALR1	0,16	0,60	0,06	14,64	15,45	0,72	2,49	11,03	57,74	71,97	0,26	0,34	0,10	1,64	2,34	0,08	0,64	0,60	2,71	4,03
BALR2	0,51	0,44	0,09	11,05	12,09	0,32	0,29	9,10	29,57	39,28	0,73	0,94	0,14	0,89	2,69	0,28	0,04	2,71	2,33	5,35
CCLR1	0,13	0,20	0,00	4,66	4,99	0,16	0,22	8,94	14,85	24,17	0,19	0,29	0,13	0,26	0,87	0,10	0,00	0,21	4,95	5,26
CCLR2	0,19	0,34	0,13	10,30	10,97	0,91	2,65	3,01	32,58	39,14	0,12	0,15	0,11	1,10	1,48	0,09	0,06	0,83	3,36	4,33
CCMA1	0,18	0,79	0,24	8,50	9,70	0,17	0,35	4,87	17,59	22,98	0,05	0,12	0,04	1,45	1,66	0,04	0,29	0,99	0,65	1,97
CCSU1	0,10	0,19	0,19	9,71	10,19	0,14	0,12	2,51	20,76	23,54	0,11	0,07	0,01	1,15	1,35	0,04	0,00	0,77	2,90	3,71
DESU1	0,17	0,39	0,17	9,59	10,32	0,19	0,09	7,61	18,38	26,28	0,08	0,11	0,01	1,40	1,61	0,00	0,08	0,51	0,67	1,26
DESU2	0,06	0,41	0,02	12,38	12,88	0,31	1,14	13,05	48,82	63,32	0,53	0,49	0,07	1,62	2,71	0,02	0,00	1,58	0,70	0,83
Media	0,30	1,07	0,90	9,79	12,06	0,49	2,26	8,74	33,16	44,66	0,34	0,45	0,15	1,06	2,32	0,09	0,67	2,81	4,88	8,40
Des. Padrão	0,32	0,97	1,14	4,34	4,22	0,68	2,54	5,29	20,06	25,13	0,52	0,68	0,22	1,84	1,41	0,13	1,05	2,93	4,69	6,22

¹ Cultivo: (BA) Banana, (CC) Cacau, (CF) Café e (DE) Dendê. Província: (EO) El Oro, (FO) Francisco de Orellana, (GU) Guayas, (LR) Los Ríos, (MA) Manabí e (SU) Sucumbios. ² Associada a sitios de troca (ácido acético 0,11 mol L⁻¹); ³ Associada a óxidos de Fe e Mn (Cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹); ⁴ Associado a MOS e sulfetos (H₂O₂ 8,8 mol L⁻¹) de acordo com Ure et al. (1993). ⁵ Associado a minerais silicatados (estimado por diferença entre os teores das formas totais e a soma das frações extraídas) e ⁶ HNO₃:HCl (3:1), segundo Berrow et al. (1983).

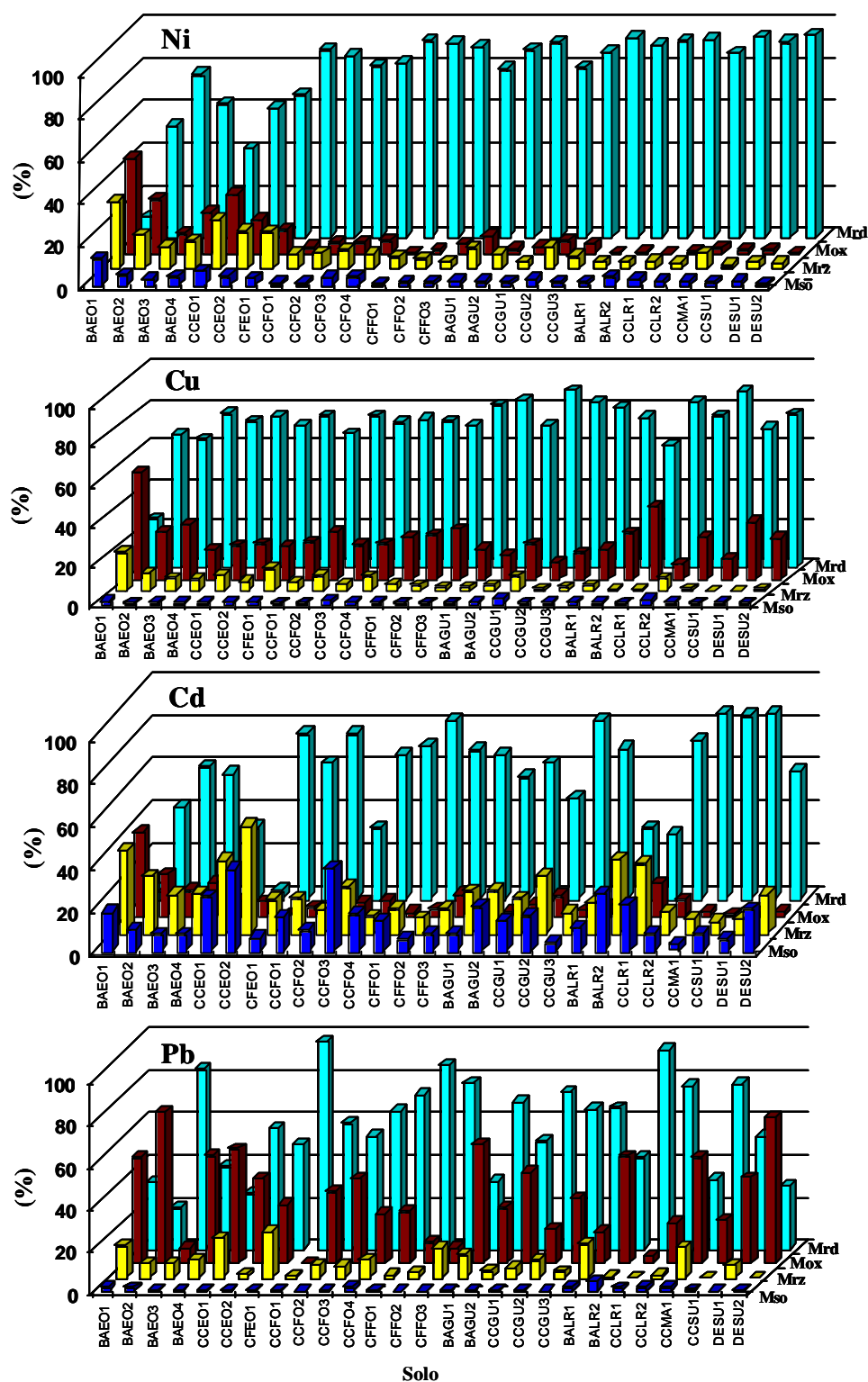


FIGURA 2. Distribuição relativa (%) dos teores de Ni, Cu, Cd e Pb facilmente extraível (Mso), reduzível (Mrz), oxidável (Mox) e residual (Mrd) de solos do Equador.

a sulfetos. Isto sugere que este metal encontra-se, predominantemente retido, sendo pouco móvel no solo, diminuindo sua biodisponibilidade e a probabilidade de contaminação das plantas e águas subterrâneas.

Os valores de Cu da fração facilmente extraível e reduzível encontrados nestes solos apresentaram menores porcentagens que aquelas em solos sob influência de garimpos de Ni e Cu em Sudbury, estado de Ontário, no Canadá, empregando-se o mesmo método de extração (Adamo et al., 1996) que trabalharam com a extração seqüencial proposta por Ure et al. (1993). Também os teores de Cu facilmente extraíveis e ligados aos óxidos dos solos do Equador foram baixos se comparados com os encontrados por Morera et al. (2001) que utilizando a extração seqüencial de Tessier et al. (1979). Eles encontraram maior proporção de Cu associado a carbonatos e óxidos em solos sob cultura e à MOS em solos não cultivados.

O solo BAEO1 apresentou comportamento diferente dos outros solos, apresentando maior proporção do Cu nas frações mais lábeis.

Com respeito aos teores das formas totais de Cd (Quadro 5), o solo CCEO2, sob cultura de cacau na província de EL Oro, apresentou $7,25 \text{ mg kg}^{-1}$, valor próximo daquele considerado crítico. Neste solo, os teores das três primeiras frações superam os teores de $1,5$, $1,1$ e $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd nas frações facilmente extraível, reduzível e oxidável, respectivamente, encontrados por Davidson et al. (1998) na profundidade de 2-13 cm, em solos contaminados por indústrias no Canadá.

Na maioria dos solos, o Cd apresentou-se nas formas facilmente disponíveis, associados aos sítios de troca, ligados a óxidos de Fe e Mn do solo (Figura 2). Baixa proporção do Cd foi associada à MOS e alta proporção à fração residual, diferindo dos resultados encontrados por Morera et al. (2001), que observaram baixa percentagem de Cd residual para os quatro solos avaliados.

Em geral, os solos apresentaram ampla variação nas concentrações de Cd. Solos como BAEO1, CCFO3, BALR2 e CCLR1 apresentaram diferenças marcantes com maior soma dos teores nas frações mais lábeis comparadas com a residual.

O maior teor de Pb total (20,29 mg kg⁻¹) foi observado no solo BAEO3, abaixo do teor considerado crítico, conforme Kabata Pendias & Pendias (1984), e dos teores encontrados nas diferentes frações por Davidson et al. (1998) em solos contaminados por indústrias.

Na figura 2, observa-se que maior porcentagem de Pb foi encontrada na fração residual e associada à MOS, que corresponde a formas quelatadas. Resultados semelhantes foram reportados para solos por Gomes (1996) e para sedimentos por Jordão et al. (1990) os quais encontraram correlações significativas entre os teores de Pb e de MOS.

4.2. Comportamento dos metais pesados no solo

4.2.1. Adsorção

Em termos molares, as quantidades de metais adsorvidos pelos solos foram, em média, maiores para o Cu do que para Ni, Cd e Pb (Quadro 6). Quando se analisa as porcentagens de cátions adsorvidos em base ao teor inicial do elemento na solução, encontramos que ocorre na seqüência Pb > Cu > Cd = Ni (Quadro 6); que é similar ao encontrado por Echeverría et al. (1998) em três solos de Navarra, Espanha, com diferentes características químicas e físicas.

Também, pode-se apreciar no quadro 6, que os solos CFE01, CCFO4 e CCLR2 apresentaram as menores adsorções dos metais, enquanto que os solos BAEO1, BAEO2 e BALR2 mostraram alta capacidade de retenção.

Estabeleceram-se correlações entre as proporções dos metais adsorvidos e as características químicas e físicas dos solos, quando agrupados pela localização (Quadro 7). Independente da localização dos solos, observou-se correlações entre os teores de Ni, Cu, Cd e Pb com os de Ca²⁺, SB, CTC efetiva e CTC pH 7 (Quadro 7). Matos et al. (2001) destacaram que correlações foram observadas, também, por diversos autores, entre Cd e MOS e CTC efetiva, entre o Cu e SB, Ca²⁺, MOS e CTC efetiva, e entre Pb e a SB e Ca²⁺. Nas condições deste estudo,

QUADRO 6. Quantidade de Ni, Cu, Cd e Pb adsorvidos por solos do Equador, sob diferentes condições de uso

Solos ¹	Ni		Cu		Cd		Pb	
	mol kg ⁻¹	%	mol kg ⁻¹	%	mol kg ⁻¹	%	mol kg ⁻¹	%
BAEO1	7,59	A ² 56,57	20,23	C 74,78	0,64	A 56,34	8,93	D 91,90
BAEO2	7,54	A 56,15	21,21	B 78,40	0,66	A 57,58	9,24	B 95,14
BAEO3	5,73	C 42,69	16,32	E 60,33	0,49	C 42,93	8,17	G 84,03
BAEO4	7,11	A 52,98	19,96	C 73,77	0,61	A 53,65	9,05	C 93,12
CCEO1	3,08	G 22,95	17,45	D 64,50	0,29	E 25,73	8,63	F 88,81
CCEO2	5,94	C 44,24	21,33	B 78,83	0,55	B 48,36	9,32	B 95,96
CFEO1	1,35	H 10,05	7,66	I 28,29	0,14	G 11,96	5,86	L 60,35
CCFO1	1,55	H 11,56	14,05	G 51,94	0,19	F 16,77	8,10	G 83,31
CCFO2	1,73	H 12,86	13,63	G 50,39	0,20	F 17,28	8,28	G 85,20
CCFO3	1,70	H 12,63	8,17	I 30,20	0,15	G 13,15	6,21	K 63,92
CCFO4	1,20	H 8,90	6,54	J 24,18	0,12	G 10,57	5,18	M 53,26
CFFO1	1,97	H 14,66	15,44	F 57,05	0,23	F 20,41	8,66	F 89,10
CFFO2	1,55	H 11,55	15,10	F 55,80	0,20	F 17,82	8,22	G 84,54
CFFO3	1,53	H 11,41	16,04	E 59,29	0,21	F 17,92	8,22	G 84,57
BAGU1	5,63	C 41,92	19,39	C 71,68	0,53	C 46,34	9,13	C 93,92
BAGU2	4,03	E 30,00	14,02	G 51,82	0,36	E 31,19	7,88	H 81,06
CCGU1	3,61	F 26,87	10,85	H 40,08	0,32	E 27,94	7,37	I 75,87
CCGU2	5,31	C 39,54	18,21	D 67,32	0,48	C 41,74	8,79	E 90,44
CCGU3	4,79	D 35,67	16,99	E 62,78	0,44	D 38,58	8,76	E 90,17
BALR1	4,41	E 32,87	16,36	E 60,45	0,41	D 36,28	8,74	E 89,98
BALR2	6,26	B 46,68	24,18	A 89,38	0,65	A 56,65	9,59	A 98,72
CCLR1	4,98	D 37,12	23,66	A 87,46	0,57	B 50,06	9,51	A 97,90
CCLR2	1,71	H 12,72	5,30	K 19,60	0,15	G 13,12	4,82	N 49,63
CCMA1	3,09	G 23,00	17,26	D 63,80	0,32	E 27,79	8,57	F 88,20
CCSU1	1,29	H 9,58	10,14	H 37,47	0,14	G 11,91	6,81	J 70,12
DESU1	1,83	H 13,62	16,98	E 62,76	0,24	F 20,67	8,54	F 87,89
DESU2	2,93	G 21,87	18,02	D 66,59	0,33	E 28,51	9,07	C 93,30
Media	3,68	27,43	15,72	58,11	0,36	31,16	8,13	83,72
Desv. Padrão	2,14		4,95		0,18		1,28	

¹ Cultura: (BA) Banana, (CC) Cacau, (CF) Café e (DE) Dendê. Província: (EO) El Oro, (FO) Francisco de Orellana, (GU) Guayas, (LR) Los Ríos, (MA) Manabí e (SU) Sucumbios. ², solos com a mesma letra pertencem ao mesmo grupo, segundo o teste de Scott-Knott $\alpha = 0,01$.

houve correlação entre os teores de MOS e as percentagens de Cu, Cd e Pb adsorvidos nos solos do litoral e somente com Cu nos solos do oriente (Quadro 7).

No quadro 8, observa-se que para os solos do oriente não houve correlações das proporções de metais adsorvidos e as características físicas do

QUADRO 7. Coeficientes de correlação linear simples entre as proporções de Ni, Cu, Cd e Pb adsorvidos no solo e algumas características químicas dos solos do litoral e oriente do Equador

Metais	P - remanescente		Ca ²⁺		SB		t		CTC pH 7		MOS	
	Litoral ¹	Oriente	Litoral	Oriente	Litoral	Oriente	Litoral	Oriente	Litoral	Oriente	Litoral	Oriente
Ni	0,093n.s.	-0,138n.s.	0,952***	0,970***	0,949***	0,975***	0,945***	0,976***	0,920***	0,884***	0,218n.s.	0,065n.s.
Cu	-0,041n.s.	-0,610*	0,696**	0,621*	0,642**	0,567*	0,637**	0,542n.s.	0,649**	0,747**	0,700**	0,639*
Cd	-0,030n.s.	-0,424n.s.	0,888***	0,878***	0,867***	0,853**	0,863***	0,844**	0,866**	0,907***	0,418*	0,376n.s.
Pb	0,043n.s.	-0,555*	0,677**	0,640*	0,625**	0,603*	0,625**	0,577*	0,620**	0,774**	0,617**	0,484n.s.

SB, Soma de bases; t, Capacidade de troca catiónica efetiva; CTC pH7, Capacidade de troca catiónica pH 7; MOS, Matéria orgânica. n.s., *, **, ***, não significativo e significativo a = 0,05, 0,01 e 0,1, respectivamente. ¹, Litoral (n = 17 solos) e Oriente (n = 10 solos).

QUADRO 8. Coeficientes de correlação linear simples entre as proporções de Ni, Cu, Cd e Pb adsorvidos no solo e algumas características físicas dos solos do litoral e oriente do Equador

Metais	Areia		Silte		Argila	
	Litoral ¹	Oriente	Litoral	Oriente	Litoral	Oriente
Ni	-0,582**	-0,443n.s.	0,435n.s.	0,300n.s.	0,514*	0,414n.s.
Cu	0,446*	0,186n.s.	0,458*	-0,244n.s.	0,255n.s.	-0,036n.s.
Cd	0,526*	0,172n.s.	0,458*	0,023n.s.	0,393n.s.	0,270n.s.
Pb	-0,551*	0,081n.s.	0,573**	-0,136n.s.	0,307n.s.	0,019n.s.

n.s., *, **, não significativo e significativo a = 0,05 e 0,01, respectivamente. ¹, Litoral (n = 17 solos) e Oriente (n = 10 solos).

solo. Para os solos do litoral encontraram-se correlações entre o teor de Ni e a proporção de areia e de argila, e entre os teores de Cu, Cd e Pb com as proporções de areia e de silte.

4.2.2. Mobilidade

Dos quatro solos selecionados para o ensaio de mobilidade, aqueles com alta proporção de argila (BAEO1 e BAEO3) não apresentaram teores detectáveis de metais nos lixiviados até os seis volumes de poros recolhidos, razão pela qual não são apresentados os seus dados. Além da maior capacidade de adsorção destes solos, este fato se justifica pela baixa condutividade hidráulica (2,6 e 1,7 mL h⁻¹, respectivamente) que proporcionou maior tempo de contacto dos metais com as partículas do solo propiciando maior adsorção. Os solos CFFO3 e BAGU2, além de serem mais arenosos, tiveram condutividade hidráulica de 93,0 e 28,0 mL h⁻¹, respectivamente.

Segundo Matos (1995), há na literatura indicações de que o fator de retardamento (FR) depende da mobilidade do soluto em relação à velocidade de avanço da solução no solo. A maior velocidade de avanço da solução contaminante proporciona menor tempo de oportunidade da ocorrência de interação entre o soluto e o solo. O deslocamento preferencial da solução pelos poros de grande diâmetro, promoveria menor mistura entre a solução deslocadora e a solução deslocada, o que proporcionaria o aparecimento mais rápido do soluto no efluente.

Logrou-se obter teores detectáveis de Ni, Cu e Cd no lixiviado apenas nos solos mais arenosos (CFFO3 e BAGU2), sendo que as curvas de eluição destes metais são apresentadas na figura 3.

O Ni, elemento mais associado à fração mineral do que à fração orgânica, como se observou na etapa de extração seqüencial, apresentou maior FR (63,84 mL) no solo BAGU2, que tem elevadas proporções de argila e areia grossa, do que o CFFO3, cujo FR foi de 48,12 mL, onde predomina o alto teor de MOS.

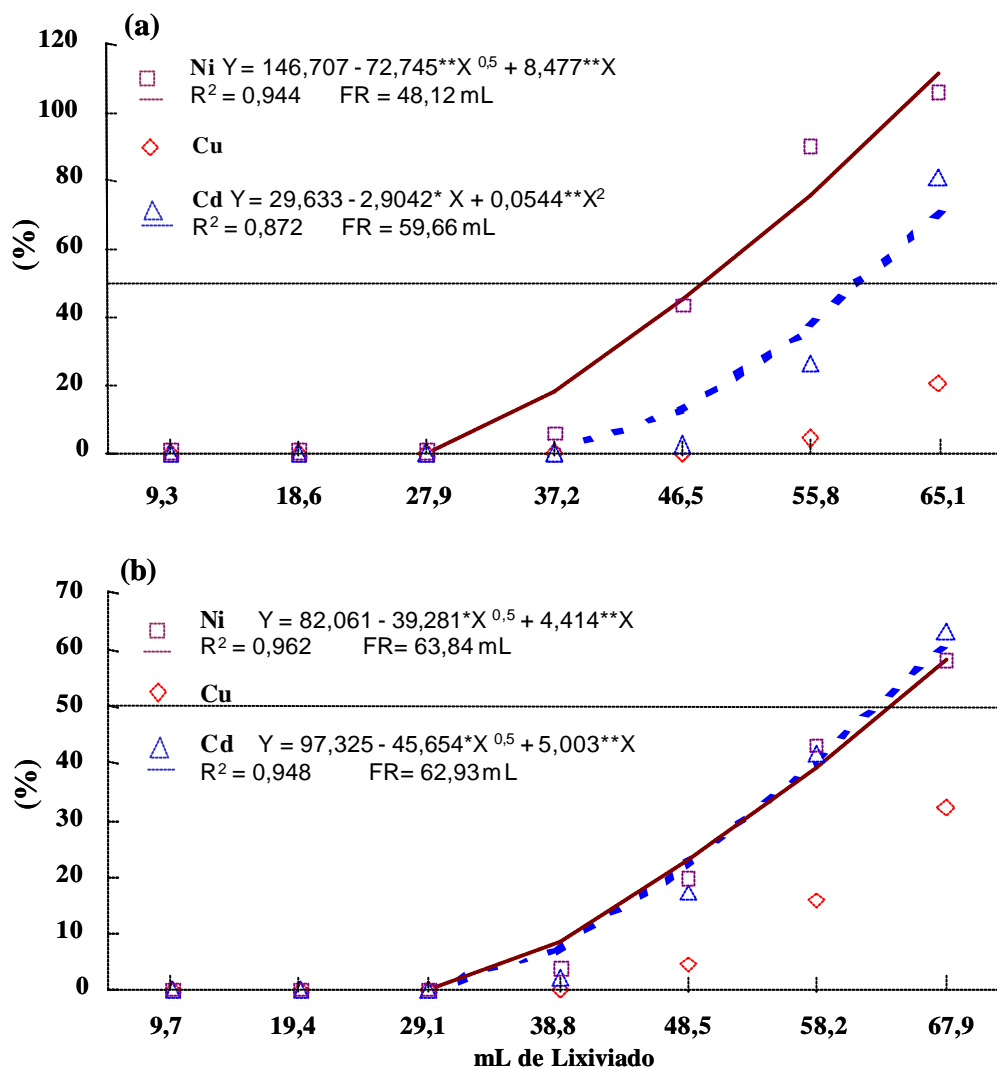


FIGURA 3. Variação nas percentagens de Ni, Cu e Cd adicionados que foram encontrados nos lixiviados dos solos do Equador (a) CFFO3 e (b) BAGU2, de acordo com o volume de solução lixiviada.

Observa-se que os teores de Cu no lixiviado do solo CFFO3, que tem maior teor de MOS, apresentou uma variação menos acentuada que no solo BAGU2. Isto resalta o papel da MOS na retenção do Cu.

Para o Cd, não se observou efeito da MOS sobre sua mobilidade, considerando que o FR do solo CFFO3 com maior proporção de MOS, foi menor (59,66 mL) do que aquele verificado para o solo BAGU2 (62,93 mL).

Não foi detectado Pb nos lixiviados, devido ao fato de que a concentração na solução de percolação (878 mg L^{-1} de Pb) foi baixa diante do elevado potencial de adsorção dos solos, como observado no estudo de adsorção. Em agregados de solos brasileiros menores que 2 mm, Matos (1995) detectou teores de Pb nos lixiviados usando 300 mg L^{-1} de Pb como solução de percolação.

4.3. Biodisponibilidade

De acordo com as produções de alface, os solos estudados formaram três grupos (Figura 4), onde os solos CCLR1 e CCMA1 sob cultura de cacau nas províncias de Los Ríos e Manabí no litoral, respectivamente, apresentaram as maiores produções de matéria seca ($0,78 \text{ g vaso}^{-1}$). Por outro lado os solos CCFO2 e CCFO4, também cultivados com cacau, mas na província de Francisco de Orellana no oriente, apresentaram as menores produções de matéria seca ($< 0,35 \text{ g vaso}^{-1}$).

Os resultados das análises químicas apresentadas no quadro 2, mostram que os solos CCLR1 e CCMA1 apresentam maiores teores de nutrientes, especialmente maiores valores de SB e CTC efetiva do que os encontrados para os solos CCFO2 e CCFO4, evidenciando o motivo das diferenças marcantes na produção de matéria seca.

Na figura 5 apresentam-se os teores de Ni, Cu e Cd na biomassa de alface. Os teores de Pb foram menores que os limites mínimos de detecção do ICP-AES, o que também foi observado por Anjos & Mattiazzo (2000) em milho, trabalhando com aplicação de biossólidos em Latossolo Vermelho distrófico e Latossolo Amarelo distrófico.

Maiz et al. (2000) relata que os teores de Ni, Cu e Cd no tecido vegetal, considerados críticos (quantidades acima dos quais há probabilidade de ocorrer toxidez), variam de 10 a 100, 20 a 100 e 5 a 30 mg kg^{-1} de Ni, Cu e Cd, respectivamente, de acordo com as espécies de plantas.

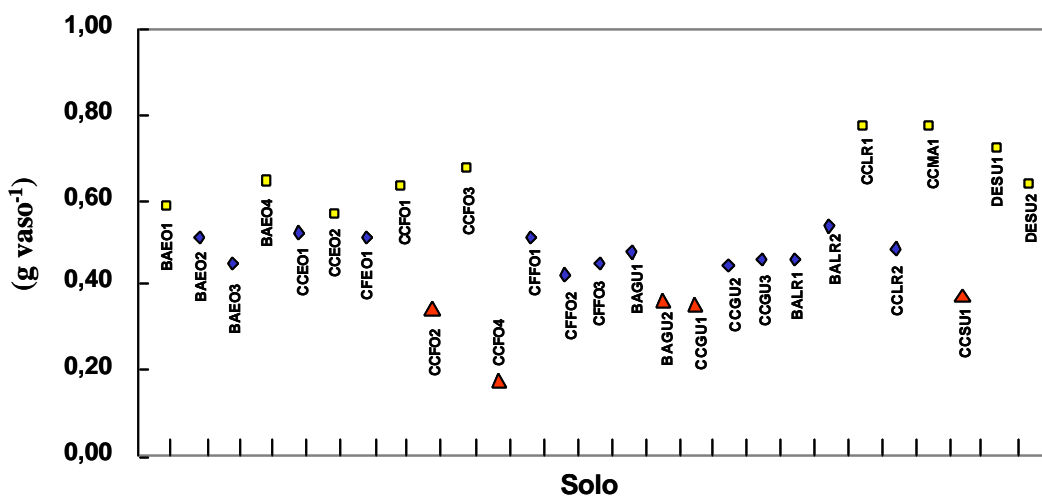


FIGURA 4. Produção de matéria seca em plantas de alface cultivadas em solos do Equador submetidos a diferentes condições de uso. Solos com o mesmo símbolo, pertencem ao mesmo grupo, segundo teste de Scott-Knott ($\alpha = 0,05$).

De acordo com os teores de Ni na alface (Figura 5), os solos foram reunidos em dois grupos estatisticamente distintos. O solo BAEO1 e CFE01 com 44,67 e 46,56 mg kg⁻¹ de Ni, respectivamente, foram os que apresentaram maiores teores. Além destes os solos BAEO3, CCF04 e DESU2 também proporcionaram teores dentro da faixa considerada alta para as plantas.

O solo CCGU1 destacou-se estatisticamente dos demais, devido ao alto teor de Cu nas plantas (> 35 mg kg⁻¹ de Cu), sendo o único que superou o teor de 30 mg kg⁻¹ considerado como aceitável em alimentos por Accioly et al. (2000) e Pavesi & Siqueira (2001). Considerando que é um solo proveniente de lavoura de cacau, a maior biodisponibilidade de Cu pode ser em razão do elevado uso de fungicidas cúpricos, no controle e prevenção de doenças. Além dos fungicidas precipitarem-se sobre o solo, a queda das folhas com resíduos contribui para o acúmulo de Cu no solo. Na maioria dos solos, no entanto, os teores de Cu nas plantas estão abaixo do nível mínimo (Maiz et al., 2000), considerado tóxico (Figura 5). No entanto, nos solos CCGU1, BAGU2, CCGU3 e BALR1, os teores de Cu no tecido vegetal foram iguais ou superiores ao teor mínimo considerado crítico.

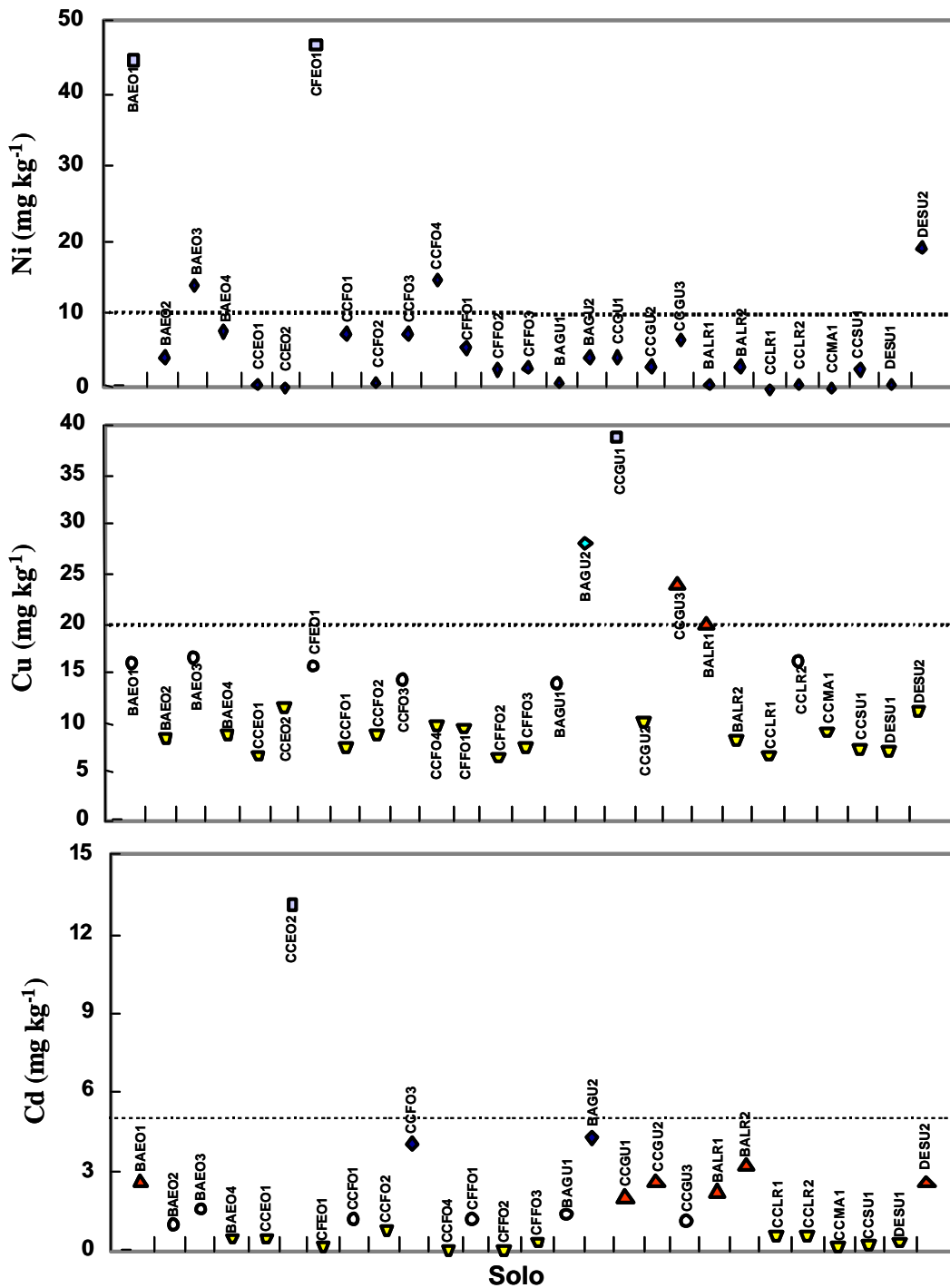


FIGURA 5. Teores de Ni, Cu e Cd nas plantas de alface cultivadas em solos do Equador sob diferentes culturas. Solos com o mesmo símbolo pertencem ao mesmo grupo quanto aos teores de cada metal, segundo o teste de Scott-Knott ($\alpha = 0,05$). A linha representa o menor teor considerado crítico, segundo Maiz et al. (2000).

Se tomarmos em conta o teor máximo permitido em alimentos que é de 1,0 mg kg⁻¹ (Accioly et al. 2000 e Pavesi & Siqueira, 2001), mais de 50 % dos solos podem ser caracterizados poluídos por Cd (Figura 5). No entanto, comparado ao nível mínimo crítico de toxidez de Cd para plantas (5 mg kg⁻¹ de Cd), os teores na alface mostram que na maioria dos solos não apresentaram problema de toxidez por este elemento (Figura 5). Somente o solo CCEO2, sob cultura de cacau na província de El Oro, apresentou o teor de Cd dentro da faixa onde as plantas poderiam apresentar sintomas de toxidez.

Os teores de Ni, Cu e Cd encontrados na alface cultivada nestes solos equatorianos foram, em geral, menores do que aqueles em tecidos de arroz, (56,24 e 2,88 mg kg⁻¹ de Ni, Cu e Cd, respectivamente) observados por Camargo et al. (2000) e trabalhando com fertilização fosfatada em Latossolos brasileiros.

Maior quantidade do Ni disponível no solo (> 23 mg vaso⁻¹) foi absorvida e acumulada nas plantas cultivadas nos solos BAEO1 e CFEO1, devido especialmente à intensa absorção de Ni pelo alface, destacando-se estatisticamente os demais solos, nos quais a alface apresentou conteúdos menores que 13 mg vaso⁻¹ de Ni (Figura 6).

De acordo com os conteúdos de Cu nas plantas de alface, os solos foram agrupados em cinco grupos (Figura 6), sendo que o solo CCGU1 destacou-se estatisticamente dos demais, no qual as plantas absorveram menos que 12 mg vaso⁻¹ de Cu.

As plantas cultivadas no solo CCEO2 apresentaram o conteúdo de Cd mais elevado, diferindo estatisticamente dos outros solos, devido à intensa absorção de Cd e ao amplo crescimento das plantas.

Estabeleceram-se correlações dos conteúdos de Ni, Cu e Cd encontrados na alface com as características físicas e químicas dos solos, agrupando os solos por região devido às diferentes características físicas, químicas e condições ambientais das duas regiões amostradas, assim como agrupando-os por tipo de cultivo, em razão das variações nas práticas culturais.

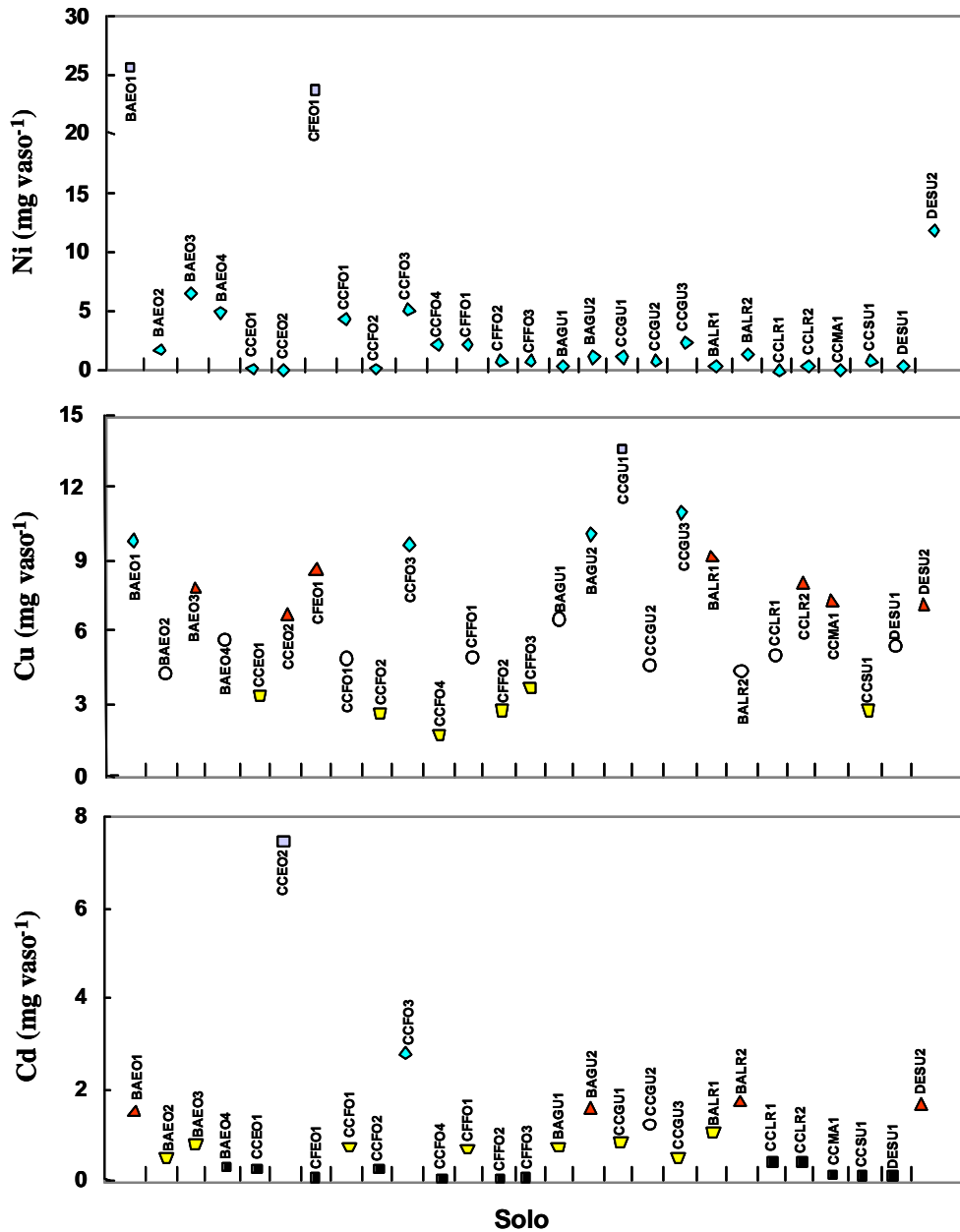


FIGURA 6. Conteúdo de Ni, Cu e Cd em plantas de alface cultivadas em solos do Equador sob diferentes culturas. Solos com o mesmo símbolo, pertencem ao mesmo grupo de produção, quanto ao conteúdo de cada metal, segundo o teste de Scott-Knott ($\alpha = 0,05$).

Para os solos do litoral, encontrou-se correlação negativa altamente significativa, entre o pH e o conteúdo de Ni na alface (Quadro 9), indicando que solos mais ácidos favoreceram maior disponibilidade do Ni. Para os solos do oriente (Francisco de Orellana e Sucumbios), o pH não se correlacionou com os conteúdos de metais na alface.

O P-remanescente, que tem sido utilizado para estimar a capacidade de adsorção de P em solos brasileiros, não apresentou correlação significativa com os conteúdos de metais na alface cultivada em solos do litoral equatoriano. Apresentou, no entanto, correlações significativas com os conteúdos de Cu e Cd na alface nos solos do oriente, que caracterizam-se por ser mais intemperizados, conforme evidencia os menores teores de P-remanescente. Os resultados sugerem que os mecanismos de adsorção específica do Cu e Cd, nesses solos, sejam semelhantes aqueles que atuam na adsorção do fosfato.

Encontrou-se correlação negativa, significativa entre o teor de MOS e o conteúdo de Cu biodisponível nos solos do litoral e do oriente. Isto sugere que a MOS proporciona maior adsorção do Cu, deixando-o menos disponível, confirmando a intensa interação Cu-MOS.

Em termos gerais, somente para os solos do oriente observaram-se correlações entre a biodisponibilidade dos metais e as características físicas dos solos (Quadro 10).

Diante as correlações negativas significativas entre Ni, Cu e Cd biodisponível e o teor de areia, esperava-se correlações positivas com as frações

QUADRO 9. Coeficientes de correlação linear simples entre conteúdo de Ni, Cu e Cd em plantas de alface e o pH, P-remanescente e MOS dos solos do litoral e do oriente do Equador

Metais	pH		P - remanescente		MOS	
	Litoral ¹	Oriente	Litoral	Oriente	Litoral	Oriente
Ni	-0,581***	0,095n.s.	0,029n.s.	0,088n.s.	-0,167n.s.	-0,365n.s.
Cu	-0,139n.s.	-0,112n.s.	-0,085n.s.	0,796**	-0,539*	-0,562*
Cd	0,086n.s.	0,157n.s.	0,247n.s.	0,743**	0,020n.s.	-0,501n.s.

n.s., *, **, ***, não significativo e significativo a = 0,05, 0,01 e 0,1, respectivamente. ¹, Litoral (n = 17 solos) e Oriente (n = 10 solos).

mais ativas do solo. Assim, o teor de argila correlacionou com o conteúdo Ni e o silte com o conteúdo de Cu e Cd.

No quadro 11, encontram-se correlações significativas com as características químicas como o pH, P-remanescente, Ca^{2+} e CTC a pH 7. Destaca-se que nos solos cultivados com banana, onde a correção da acidez do solo é prática freqüente se comparada com as outras culturas, o pH do solo correlacionou-se negativa e significativamente com o Ni biodisponível, reforçando a constatação de maior disponibilidade nos menores valores de pH. Os solos sob cultura de banana foram amostrados somente na região litorânea. Assim, esta correlação se justifica, uma vez que já foi constatada quando os solos foram agrupados por região.

Considerando-se a cultura de café, observou-se correlação significativa entre o P-remanescente e o conteúdo de Ni (Quadro 11).

Foram observadas correlações significativas na cultura de café, entre o Cd biodisponível e as três frações granulométricas do solo; e na cultura de banana, entre o Ni biodisponível e a porcentagem de argila, fração predominante na adsorção deste metal (Quadro 12).

O conteúdo de Ni, nas plantas de alface, correlacionou-se significativamente com os teores nas frações facilmente extraível, reduzível e oxidável (Quadro 13). Estes resultados corroboram os de Alloway (1995), mostrando que o teor deste metal nas plantas geralmente reflete o teor do elemento no solo, especialmente na fração solúvel.

QUADRO 10. Coeficientes de correlação linear simples entre conteúdo de Ni, Cu e Cd em plantas de alface e proporção de areia, silte e argila dos solos do litoral e do oriente do Equador

Metais	Areia		Silte		Argila	
	Litoral	Oriente	Litoral	Oriente	Litoral	Oriente
Ni	-0,107n.s.	-0,626*	-0,247n.s.	0,377n.s.	0,457n.s.	0,639*
Cu	-0,010n.s.	-0,766**	0,007n.s.	0,802**	0,010n.s.	0,387n.s.
Cd	-0,072n.s.	-0,721**	-0,070n.s.	0,899***	0,202n.s.	0,196n.s.

n.s., *, **, ***, não significativo e significativo a = 0,05, 0,01 e 0,1, respectivamente. ¹, Litoral (n = 17 solos) e Oriente (n = 10 solos).

QUADRO 11. Coeficientes de correlação linear simples entre conteúdo de Ni, Cu e Cd em plantas de alface e o pH, P-remanescente, Ca²⁺ e CTC a pH 7 dos solos equatorianos sob diferentes culturas

Metais	pH			P - remanescente			Ca ²⁺			CTC pH 7		
	Banana ¹	Cacau	Café	Banana	Cacau	Café	Banana	Cacau	Café	Banana	Cacau	Café
Ni	-0,893**	-0,326n.s.	0,799n.s.	-0,239n.s.	-0,241n.s.	0,999***	0,676*	-0,470n.s.	-0,959*	0,809**	-0,425n.s.	-0,600n.s.
Cu	-0,105n.s.	0,119n.s.	0,632n.s.	-0,146n.s.	0,211n.s.	0,955*	-0,521n.s.	0,212n.s.	-0,886n.s.	-0,440n.s.	0,157n.s.	-0,393n.s.
Cd	0,155n.s.	0,275n.s.	-0,770n.s.	-0,509n.s.	0,565*	-0,285n.s.	-0,389n.s.	0,607*	0,471n.s.	-0,345n.s.	0,525n.s.	0,915*

n.s., *, **, ***, não significativo e significativo a = 0,05, 0,01 e 0,1, respectivamente. ¹, Banana (n = 8 solos), Cacau (n = 13 solos) e Café (n = 4 solos)

QUADRO 12. Coeficientes de correlação linear simples entre conteúdo de Ni, Cu e Cd em plantas de alface e os percentagens de areia, silte e argila de solos equatorianos sob diferentes culturas

Metais	Areia			Silte			Argila		
	Banana ¹	Cacau	Café	Banana	Cacau	Café	Banana	Cacau	Café
Ni	-0,376n.s.	-0,314n.s.	0,031n.s.	-0,175n.s.	0,176n.s.	-0,496n.s.	0,797**	0,294n.s.	0,178n.s.
Cu	0,185n.s.	-0,164n.s.	-0,193n.s.	-0,149n.s.	0,163n.s.	-0,267n.s.	-0,123n.s.	0,070n.s.	0,378n.s.
Cd	0,386n.s.	-0,259n.s.	-0,978*	-0,306n.s.	0,136n.s.	0,929*	-0,263n.s.	0,252n.s.	0,906*

n.s., não significativo, *, ** significativo a = 0,05 e 0,01, respectivamente. ¹, Banana (n = 8 solos), Cacau (n = 13 solos) e Café (n = 4 solos)

O conteúdo de Cu nas plantas correlacionou-se significativamente com os teores nas três frações (Quadro 13), indicando que qualquer uma delas pode ser um bom indicativo da disponibilidade deste metal para as plantas. Tais constatações não concordam com Alloway (1995), que não verificou correlação entre o Cu na reserva do solo e, ou, removido por diversos extratores com o Cu absorvido pelas plantas, o que atribuiu ao fato de sua atividade química não ser constante na solução do solo.

Para o Cd, encontrou-se correlação significativa (Quadro 13) com as frações facilmente extraível e reduzível, indicando que são frações prontamente disponíveis para as plantas. A correlação com a fração oxidável, embora seja significativa, foi menos expressiva. Tais resultados justificam-se pelo fato do Cd estar preferencialmente ligado a óxidos e a sítios de troca.

QUADRO 13. Coeficientes de correlação linear simples entre os conteúdos de Ni, Cu e Cd em plantas de alface (biodisponíveis) e os teores destes elementos nas diferentes frações, obtidas pelo método de extração seqüencial (Ure et al.,1993), em solos do Equador

Frações	Metais biodisponíveis		
	Ni	Cu	Cd
Fácilmente extraível, associada a sítios de troca	0,634***	0,846***	0,958***
Reduzível, associada a óxidos de Fe e Mn	0,674***	0,722***	0,934***
Oxidável, ligada a matéria orgânica e sulfetos	0,578***	0,639***	0,430*
Residual, encontra-se em minerais silicatados	-0,188 n.s	0,862***	-0,318 n.s.

n.s., *, ***: não significativo, significativo a = 0,05 e 0,1, respectivamente.

5. CONCLUSÕES

- Em termos gerais, as amostras dos solos do litoral e oriente do Equador não apresentaram nível de poluição por Ni, Cu e Pb em grau suficiente para causar toxidez às culturas agrícolas.
- Em mais da metade dos solos encontrou-se o Cd associado, principalmente às frações facilmente extraível e reduzível, formas prontamente absorvidas pelas plantas, atingindo teores não permitidos para alimentos.
- O solo CCGU1, sob cultura de cacau na província de Guayas apresentou teor de Cu na alface superior ao valor permitido para alimentos, que também apresentou teor total de Cu superior ao considerado crítico.
- O solo CCEO2, sob cultura de cacau na província de El Oro, mostrou concentração de Cd na alface maior que o valor permitido em alimentos, o que reflete os teores de Cd nas frações facilmente extraível e reduzível encontradas no solo.
- Os solos com elevados teores de argila apresentaram maior adsorção de metais, diminuindo o risco de contaminação de alimentos e de águas subterrâneas.

- A percentagem de metais pesados adsorvidos pelos solos equatorianos, com base nos estudos de adsorção, ocorreu na seqüência $Pb > Cu > Cd = Ni$.
- Valores de Ca^{2+} , SB, CTC efetiva e CTC pH 7 correlacionaram com a adsorção de Ni, Cu, Cd e Pb nos solos equatorianos.
- Somente nos solos do litoral observou-se correlação entre a proporção de Ni com os teores de areia e argila, e a de Cu, Cd e Pb adsorvido correlacionou-se com os teores de areia e silte.
- Os teores de Ni, Cu e Cd, na fração facilmente extraível e reduzível, podem servir para estimar a biodisponibilidade destes metais para plantas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- ABREU, C.A. de. ABREU, M.F. de. & ANDRADE, J.C. de. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. *Bragantia*, 57:1,1998.
- ABREU, C.A., ABREU, M.F. & BERTON, R.S. Análise química de solos para metais pesados. In: ALVAREZ V., V.H., SCHAEFER, C.E. BARROS, N.F. MELLO, J.W. & COSTA, L.M. Tópicos em ciência do solo. Volume II. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, MG. Brazil. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2002. p.645-692.
- ACCIOLY, A.M. de A. FURTINI, A.E., MUNIZ, J., FAQUIM, V. & GUEDES, G.A. de A. Pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes e de contaminantes para plantas de milho. *Pesq. Agropec. Bras.* 35:1483-1491, 2000.
- ADAMO, P. DUDKA, S. WILSON, M.J. & MCHARDY, W.J. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environ. Pollution*, 91:11-19, 1996.
- ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York. Springer-Verlag. 1986. 533p.
- ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soil environments. John Wiley and sons. New York, 1990.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. London. Blackie Academic & Professional, 1995. 336p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo Podzólico Vermelho-Amarelo. Viçosa, MG, UFV, 1993. (Teses doutorado)

- ANJOS, A.R. & MATTIAZZO, M.A. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. *Scientia Agrícola*, 57:769-776, 2000.
- ANJOS, A.R. & MATTIAZZO, M.A. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. *Scientia Agrícola*, 58:337-344, 2001.
- AUBERT, H. & PINTA, M. Trace elements in soils. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company. 1977. 395 p.
- BACON, J.R. & HUDSON, G. A flexible methodology for the characterization of soils: a case study of the heavy metal status of a site at Dornach. *The Science of the Total Environment*, 264:153-162, 2001.
- BELL, P.F. JAMES, B.R. & CHANEL R.L. Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt amended soils. *J. Environ. Qual.* 20:481-486, 1991.
- BERROW, M.L. & STEIN, W.M. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua regia. *Analyst*, 108:277-285, 1983.
- CAMARGO, M.S. de. ANJOS, A.R. ROSSI, C. & MALAVOLTA, E. Adubação fosfatada e metais pesados em latossolo cultivado com arroz. *Scientia Agrícola*. 57:513-518. 2000.
- CARRERA, J. Evaluación del contenido de cadmio en el sistema suelo-cacao de varias zonas del Ecuador. Universidad Agraria del Ecuador. Facultad de Ciencias Agrarias. Guayaquil, Ecuador. 1994. 65 p. (Tesis Ingeniero Agrónomo).
- DAVIDSON, C.M.; DUNCAN, A.L.; LITTLEJOHN, D.; URE, A. E GARDEN L.M. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Anal. Chimica Acta*, 363:45-55, 1998.
- De FILIPPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (Metodologia). 2 ed. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil. 1997. 26 p.
- ECHEVERRÍA, J.C. MORERA, M.T. MAZKIARÁN, C. & GARRIDO, J.J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environ. Pollution*, 101:275-284, 1998.
- FERNANDES, B. Retenção e movimento da água no solo. Viçosa; UFV, 1967. 49p.

- GOMES, P.C. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentração de metais em latossolo vermelho-amarelo. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, Brasil. 1996. 161p. (Tese doutorado).
- GOMES, P.C. FONTES, M.P.F. COSTA L.M. da. & MENDONÇA, E. de S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. R. Brás. Ci. Solo, 21:543-551, 1997.
- GOMES, P.C. FONTES, M.P.F. SILVA, A.G. da. MENDONÇA, E. de S. & NETTO, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 65:1115-1121, 2001.
- GÓMEZ, N. Guia turística del Ecuador. Quito, Guayaquil, Cuenca, Galapagos. Quito, Ediguías C. Ltda. 1994, 90p.
- GONÇALVES, A.C. BERNARDI, E. & LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Latossolo Vermelho Escuro tratado com fertilizantes comerciais. Química Nova, 23:173-177, 2000.
- GONG, C. & DONAHOE, R.J. An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. Applied Geochemistry, 12:243-254, 1997.
- HSU, P. H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. Minerals in soil environments. ASA and SSSA, Madison, WI. 1989. p 331-378.
- JORDÃO, C.P. PEREIRA, J.L. GOUVEA, L.C. PEREIRA, J.C. & BRUNE, W. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. Geochim. Brasil, 4:9-15, 1990.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL. 1984.
- KUO, S., HEILMEN, P.E. & BAKER, A.S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron e manganese in soils near a copper smelter. Soil Science, 135:101-109, 1983.
- LABUNSKA, I. STRINGER, R. & BRIGDEN, K. Poluição por metais e compostos orgânicos associada a unidade Bayer em Belford Roxo, Rio de Janeiro, Brasil, 2000. In: Relatório Expedição das Américas. Nota técnica, 2000, p53-55.
- LARCHER, W. Ecofisiologia vegetal. Tradução, ASSIS PRADO, C.H. de. São Carlos, São Paulo. Brazil. 2000. 457p.
- MAIZ, I. ARAMBARRI, I. GARCIA, R. & MILLÁN, E. Evaluation of heavy metal availability in polluted soil by two sequential extraction procedures using factor analysis. Environ. Pollution, 110:3-9, 2000.

- MANN S.S. & RITCHIE, G.S.P. Changes in the forms of cadmium with time in some western Australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 32:241-250, 1994.
- MATOS, A.T. de. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, Brasil. 1995. 110 p. (Tese doutorado).
- MATOS, A.T.de. FONTES, M.P.F. JORDÃO, C.P. & COSTA, L.M. da. mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *R. bras. Ci. Solo*, 20:379-386, 1996.
- MATOS A.T. de. FONTES, M.P.F. COSTA, L.M. da. & MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Pollution*. 111:429-435, 2001.
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1994.
- MILLER, W.P. & McFEE, W.W. Distribution of cadmium, zinc, copper and lead in soils of industrial northwestern Indiana. *J. Environ. Qual.*, 12:29-33, 1983.
- MORERA, M.T. ECHEVERRÍA, J.C. MAZKIARÁN, C & GARRIDO, J.J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ. Pollution*. 113:135-144, 2001.
- OMAE, S. Adsorção e deslocamento dos metais pesados Cr, Pb e Cd em alguns solos do estado de São Paulo. Piracicaba, ESALQ-USP. 1986. 184 p. (Tese doutorado).
- PAVESI, J.B. & SIQUIERA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. *Informe Agropecuário*. 22:18-26, 2001.
- PORTA, J. LOPEZ-ACEVEDO, M. & ROQUERO, C. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Madrid, España. Ediciones Mundi-Prensa. 1994, 807p.
- RAURET. G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46:449-455, 1998.
- SANCHEZ CAMAZANO, M. SANCHEZ MARTIN, M.J. & LORENZO, L.F. Lead and cadmium in soils and vegetables from urban gardens of Salamanca (Spain). *The Science of the Total Environment*. 146-147:163-168, 1994.
- SHARPLEY, A.N. & MENZEL, R.G. The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment. *Advances in Agronomy*. 41:297-324, 1987.
- SICA. www.sica.gov.ec/censo/docs/nacionales. 2000.

- SILVEIRA, A. Liberação de Zn, Fe, Mn, Cd e Pb de quatro corretivos de acidez de solo e absorção por plantas de alface em dois solos de diferentes texturas. Viçosa, MG, UFV, 1993. (Tese mestrado)
- STEVENSON, F.J. & FITCH. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: HUANG, P.M. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. ASA and SSSA, Madison, WI. 1986. p 29- 58.
- SUN, B. ZHAO, F.J. LOMBI, E. & McGRATH S.P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. Environ. Poll. 113:11-120, 2001.
- TESSIER, A. CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 5:844-851, 1979.
- UNDERWOOD, E.J. Trace elements in human and animal nutrition. 2^{da}. ed. New York and London, Academic Press Inc. 1962, 336p.
- URE, A.M. QUEVAUVILLER, P.H. MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities. Int. J. Environ. Anal. Chem., 51:135-151, 1993.
- XIAN, X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. Plant and Soil, 113:257-264, 1989.
- ZHI DAN, L. C. & HAIGH, M. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. Environ. Pollution, 118:419-426, 2002.

APÊNDICE

PROTOCOLOS

Extração seqüencial (Ure et al., 1993).

Preparo de soluções

Água. Para a preparação das soluções usou-se água ultrapura MILLIQ plus. 185 com resistividade elétrica $> 18 \text{ M}\Omega$.

Solução de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$. Trabalhou-se em capela, pondo 25 mL ácido acético glacial 100% MERCK ($\text{MM} = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$ e $1 \text{ L} = 1,05 \text{ kg}$), em um balão de 1 L e levado a volume com água. Pegaram-se 250 mL desta solução (ácido acético $0,43 \text{ mol L}^{-1}$) e levou-se a 1L com água para obter uma solução de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de cloridrato de hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Dissolveu-se 6,95 g de cloreto de hidroxilamina 99% MERCK ($\text{MM} = 69,49 \text{ g mol}^{-1}$), em $\pm 800 \text{ mL}$ de água, adicionou-se lentamente HNO_3 65% ($1 \text{ L} = 1,41 \text{ kg}$) MERCK concentrado; até atingir pH 2, logo levado a 1 L com água. Esta solução foi preparada no mesmo dia da extração.

Solução de peróxido de hidrogênio 300 g kg^{-1} ($8,8 \text{ mol L}^{-1}$). Usou-se H_2O_2 30% MERCK ($1 \text{ L} = 1,1 \text{ kg}$), medido o pH e levado a 2 com HNO_3 concentrado.

Solução acetato de amônio 1 mol L^{-1} . Dissolveu-se 77,08 g de acetato de amônio 98 % MERCK ($77,08 \text{ g mol}^{-1}$), em $\pm 800 \text{ mL}$ de água, logo ajustou-se o pH para 2 com HNO_3 diluído e logo após levou-se a 1.000 mL com água ultrapura.

Água régia. Misturaram-se 375 mL de HCl 6 mol/L + 125 mL de HNO_3 (65 %), reagentes MERCK.

Ácido nítrico 2 mol L^{-1} . Em balão de 2.000 mL, colocou-se 275 mL de HNO_3 e levado a volume com água ultrapura.

Mineralização Nítrico-Perclórico

Colocou-se um peso conhecido de matéria seca ($\pm 0,50$ g) em garrafa de vidro de 70 mL, recebendo, em seguida a mistura de HNO_3 (8 mL) + HClO_4 (2 mL). Uma hora após, colocou-se a mistura em chapa quente a ± 180 °C, por aproximadamente 90 min até digestão total. A digestão foi completada com o surgimento de fumaça branca e a formação de líquido incolor. O extrato foi filtrado em balão de 10 mL e levado a volume com água destilada - deionizada.

QUADRO 1A. Teores de Ni, Cu, Cd e Pb nos lixiviados dos solos BAE01, BAE03, CFFO3 e BAGU2, coletados no litoral e oriente do Equador

Lixiviado	Ni	Cu	Cd	Pb	Lixiviado	Ni	Cu	Cd	Pb
mL	mg L ⁻¹				mL	mg L ⁻¹			
	Solo BAE01					Solo BAE03			
8,5	0,00	0,30	0,00	0,17	8,4	0,00	0,32	0,00	0,17
17,0	0,00	0,29	0,00	0,17	16,8	0,00	0,29	0,00	0,12
25,5	0,00	0,28	0,00	0,14	25,2	0,00	0,29	0,00	0,16
34,0	0,00	0,28	0,00	0,14	33,6	0,00	0,28	0,00	0,14
42,5	0,00	0,28	0,00	0,16	42,0	0,00	0,27	0,00	0,15
51,0	0,00	0,27	0,00	0,13	50,4	0,00	0,27	0,00	0,15
	Solo CFFO3					Solo BAGU2			
9,3	0,10	0,62	0,00	0,16	9,7	0,04	0,76	0,00	0,14
18,6	0,08	0,64	0,00	0,15	19,4	0,03	0,58	0,00	0,16
27,9	0,05	0,49	0,00	0,14	29,1	0,07	0,50	0,00	0,16
37,2	18,92	0,44	0,00	0,15	38,8	13,87	0,80	1,02	0,15
46,5	150,23	0,67	1,61	0,18	48,5	66,93	31,21	10,11	0,21
55,8	312,73	30,23	15,89	0,19	58,2	151,06	110,74	25,05	0,28
65,1	371,26	143,77	48,44	0,34	67,9	202,99	226,61	38,14	0,39

QUADRO 2A. Análise de variância das proporções de metais pesados encontrados nos diferentes volumes de poros nos lixiviados de solos do litoral e do oriente do Equador

CFFO3				
Fonte de variação	gl	Quadrado médio		
		Ni	Cu	Cd
Rep	2	204,800 n.s.	43,999 n.s.	142,517***
Volumes	6	6334,298***	171,4517***	2743,879***
Erro	12	142,952	19,887	168,037
C.V.(%)		34,253	124,709	82,671

BAGU2				
Fonte de variação	gl	Quadrado médio		
		Ni	Cu	Cd
Rep	2	153,392 n.s.	191,508 n.s.	85,670 n.s.
Volumes	6	1707,86***	449,8131***	1935,004***
Erro	12	57,812	50,858	117,841
C.V.(%)		42,735	95,018	61,416

n.s., ***: não significativo e significativo a = 0,1.

Quadro 3A. Proporções de Ni, Cu, Cd e Pb facilmente extraíveis (Mso), reduzível (Mrz), oxidável (Mox) e residual (Mrd) em solos do Equador

TRAT	Ni				Cu				Cd				Pb			
	Mso	Mrz	Mox	Mrd	Mso ²	Mrz ³	Mox ⁴	Mrd ⁵	Mso	Mrz	Mox	Mrd	Mso	Mrz	Mox	Mrd
	%															
BAEO1	12,4	32,2	45,1	10,3	1,5	20,0	54,1	24,5	18,19	38,69	39,20	3,92	2,29	15,23	50,41	32,07
BAEO2	4,5	16,3	26,0	53,1	0,6	9,1	23,8	66,4	10,45	26,98	19,54	43,03	1,90	6,92	71,74	19,45
BAEO3	2,5	10,6	9,6	77,3	0,9	7,2	27,8	64,2	7,96	18,18	12,27	61,59	0,61	6,91	7,21	85,26
BAEO4	3,9	13,4	19,2	63,5	0,8	6,6	15,2	77,4	7,75	18,63	15,45	58,17	0,79	8,63	51,04	39,53
CCEO1	6,7	23,3	27,7	42,3	0,7	8,7	17,2	73,4	25,17	34,25	7,30	33,27	0,90	18,41	54,14	26,56
CCEO2	4,4	18,1	16,3	61,2	1,2	5,1	18,3	75,3	38,34	50,37	7,04	4,25	0,53	1,80	40,35	57,32
CFFO1	3,3	18,0	10,9	67,8	1,0	11,8	16,4	70,9	6,12	16,26	0,54	77,08	0,95	21,76	27,67	49,62
CCFO1	0,9	7,4	3,0	88,8	0,4	4,6	18,8	76,2	15,76	16,49	4,18	63,58	0,94	0,94	0,00	98,11
CCFO2	0,8	8,1	5,2	85,9	0,5	8,1	23,9	67,5	9,67	11,03	2,02	77,28	0,29	6,10	33,89	59,71
CCFO3	3,6	9,6	5,7	81,2	1,9	4,2	17,6	76,2	38,80	21,75	6,47	32,98	0,67	5,37	40,26	53,70
CCFO4	4,1	7,0	6,3	82,6	1,3	7,7	18,1	73,0	17,19	8,05	7,19	67,57	2,40	8,64	23,48	65,48
CFFO1	0,7	5,7	0,5	93,1	0,8	3,9	20,9	74,4	14,29	11,99	1,91	71,81	0,38	1,11	25,10	73,41
CFFO2	1,1	5,0	1,8	92,1	0,5	3,5	22,5	73,5	5,49	7,51	3,45	83,55	0,00	2,66	10,23	87,10
CFFO3	1,3	3,5	4,8	90,4	0,6	2,6	25,7	71,2	8,00	12,15	10,18	69,68	0,02	13,76	7,48	78,74
BAGU1	1,7	10,0	8,1	80,2	0,5	2,3	15,4	81,8	8,36	19,86	4,52	67,26	0,40	10,82	56,54	32,24
BAGU2	1,6	7,1	2,2	89,1	0,9	3,0	11,8	84,3	20,63	20,22	2,13	57,03	0,46	3,56	26,50	69,48
CCGU1	1,0	3,5	3,1	92,3	2,9	8,0	18,2	71,0	14,49	16,36	5,49	63,66	0,50	4,98	43,36	51,16
CCGU2	2,3	10,8	6,1	80,8	0,5	1,8	8,6	89,1	16,69	27,14	9,16	47,01	0,92	8,00	16,44	74,64
CCGU3	1,3	6,1	4,7	88,0	0,8	2,2	13,7	83,3	3,86	9,66	2,85	83,63	0,29	3,01	30,81	65,89
BALR1	1,0	3,9	0,4	94,7	1,0	3,5	15,3	80,2	10,95	14,70	4,29	70,06	2,08	15,87	14,88	67,17
BALR2	4,2	3,6	0,8	91,4	0,8	0,7	23,2	75,3	26,98	34,81	5,19	33,01	5,14	0,67	50,66	43,54
CCLR1	2,5	4,0	0,0	93,5	0,7	0,9	37,0	61,4	21,70	32,78	15,26	30,26	1,82	0,00	3,96	94,22
CCLR2	1,8	3,1	1,2	93,9	2,3	6,8	7,7	83,2	8,29	10,10	7,52	74,09	2,11	1,28	19,10	77,51
CCMA1	1,8	8,1	2,5	87,6	0,7	1,5	21,2	76,6	3,27	7,04	2,62	87,08	1,93	14,54	50,38	33,15
CCSU1	1,0	1,9	1,8	95,3	0,6	0,5	10,7	88,2	8,22	5,54	0,74	85,51	1,06	0,00	20,65	78,30
DESU1	1,7	3,8	1,6	92,9	0,7	0,3	29,0	70,0	5,21	6,83	0,84	87,12	0,00	5,97	40,77	53,26
DESU2	0,5	3,2	0,2	96,1	0,5	1,8	20,6	77,1	19,71	18,07	2,42	59,80	0,74	0,00	68,82	30,44

¹ Cultivo: (BA) Banana, (CC) Cacau, (CF) Café e (DE) Dendê. PROVÍNCIA: (EO) El Oro, (FO) Francisco de Orellana, (GU) Guayas, (LR) Los Ríos, (MA) Manabí e (SU) Sucumbios. ² Associada a sítios de troca (ácido acético 0,11 mol L⁻¹); ³ Associada a óxidos de Fe e Mn (Cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹); ⁴ Associado a MOS e sulfetos (H₂O₂ 8,8 mol L⁻¹) de acordo com Ure et al.(1993) e ⁵ Associado a minerais silicatados (estimado por diferença entre os teores das formas totais e a soma das frações extraídas).

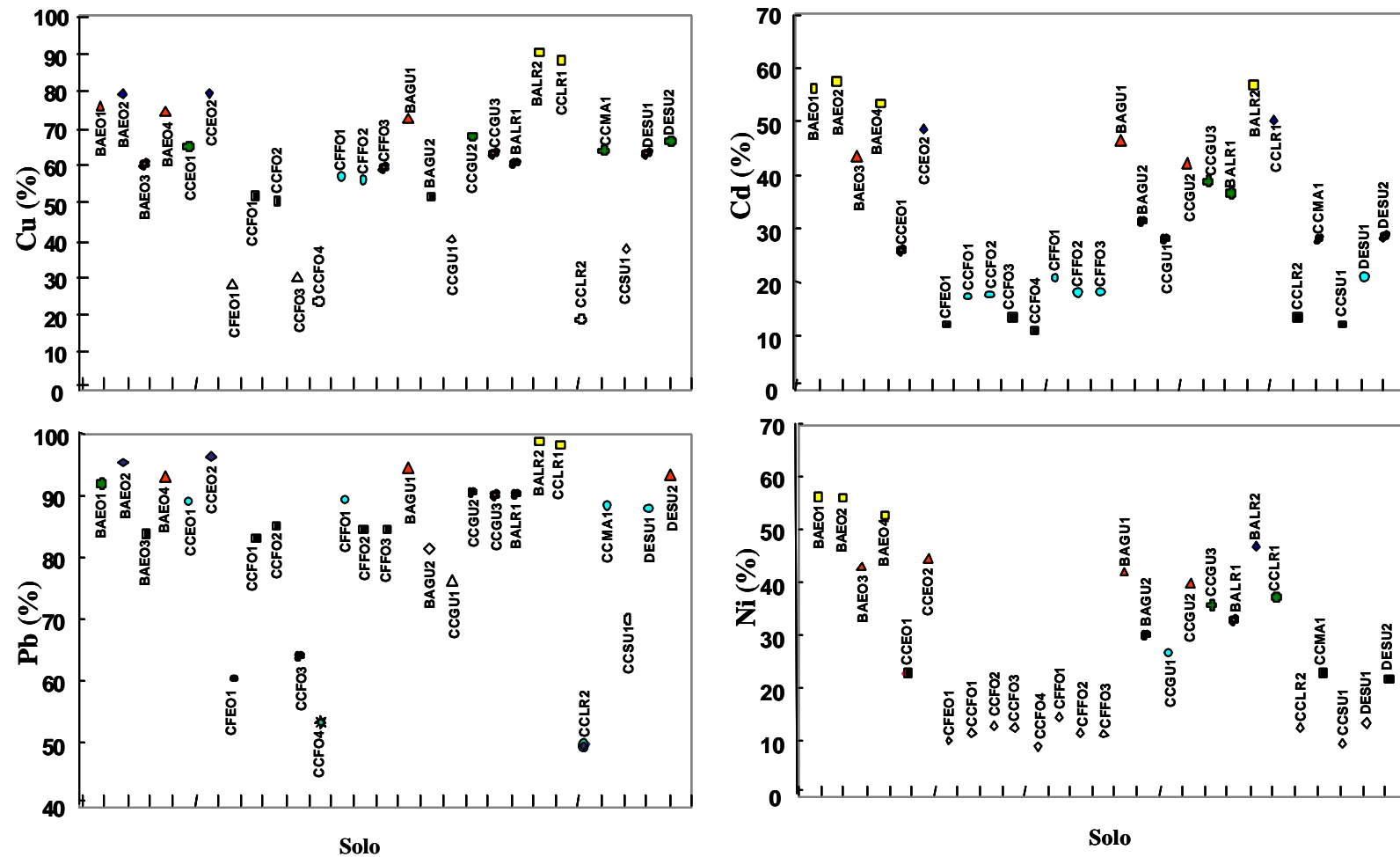


FIGURA 1A. Proporções (%) de Ni, Cu, Cd e Pb adicionado que foram adsorvidos por solos do Equador, após de 8 h de agitação com solução contendo metais pesados. Solos com o mesmo símbolo pertencem ao mesmo grupo de adsorção, segundo teste de agrupamento de Scott-Knott $\alpha = 0,01$.

Quadro 4A. Análise de variância do Ni, Cu, Cd e Pb adsorvido em solos sob distintas condições de uso no litoral e oriente do Equador

Fonte de variação	gl	Quadrado médio			
		Ni	Cu	Cd	Pb
Bloco	2	175,10***	11,08*	198,76***	7,88***
Solos	26	768,26***	1023,11***	756,41***	525,99***
Erro	52	3,21	2,75	3,94	0,4
CV %		6,52	2,85	6,37	0,76

*, ***: significativo a = 0,05 e 0,01, respectivamente.

Quadro 5A. Valores de pH encontrados no sobrenadante do experimento de adsorção de Ni, Cu, Cd e Pb em solos do litoral e do oriente do Equador sob diferentes condições de uso

Solos	Repetições			Média
	I	II	III	
BAEO1	3,59	3,63	3,52	3,58
BAEO2	3,75	3,77	3,75	3,76
BAEO3	3,16	3,17	3,12	3,15
BAEO4	3,78	3,55	3,5	3,61
CCEO1	3,25	3,17	3,19	3,20
CCEO2	3,69	3,61	3,65	3,65
CFEO1	2,87	2,79	2,79	2,82
CCFO1	3,63	3,55	3,48	3,55
CCFO2	3,47	3,35	3,38	3,40
CCFO3	2,91	2,83	2,8	2,85
CCFO4	2,89	2,92	2,88	2,90
CFFO1	3,71	3,67	3,6	3,66
CFFO2	3,77	3,66	3,74	3,72
CFFO3	3,75	3,72	3,77	3,75
BAGU1	3,76	3,8	3,54	3,70
BAGU2	3,21	3,21	3,2	3,21
CCGU1	3,26	3,15	3,13	3,18
CCGU2	3,37	3,35	3,33	3,35
CCGU3	3,49	3,47	3,47	3,48
BALR1	3,73	3,71	3,49	3,64
BALR2	4,24	4,27	4,23	4,25
CCLR1	4,24	4,06	4,25	4,18
CCLR2	2,79	2,72	2,77	2,76
CCMA1	3,37	3,19	3,34	3,30
CCSU1	3,45	3,45	3,51	3,47
DESU1	3,76	3,78	3,82	3,79
DESU2	3,91	3,92	3,89	3,91
Média	3,51	3,46	3,45	3,47