



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA- SOLOS E NUTRIÇÃO DE  
PLANTAS

ESDRAS ROCHA DA SILVA

METAIS PESADOS EM ÁGUAS E EM SOLOS CULTIVADOS COM COQUEIRO NO  
PERÍMETRO IRRIGADO CURU-PENTECOSTE, CEARÁ

FORTALEZA/CEARÁ

2015

METAIS PESADOS EM ÁGUAS E EM SOLOS CULTIVADOS COM COQUEIRO NO  
PERÍMETRO IRRIGADO CURU-PENTECOSTE, CEARÁ

ESDRAS ROCHA DA SILVA

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.

FORTALEZA - CEARÁ

2015

ESDRAS ROCHA DA SILVA

METAIS PESADOS EM ÁGUAS E EM SOLOS CULTIVADOS COM COQUEIRO NO  
PERÍMETRO IRRIGADO CURU-PENTECOSTE, CEARÁ

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Solos e Nutrição de plantas.

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof. Dr. Teógenes Senna de Oliveira (Examinador)

Universidade Federal de Viçosa - UFV

---

Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez (Examinador)

Universidade Federal do Ceará - UFC

A Deus.

Aos meus pais e aos meus irmãos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fé, pela vida e pela oportunidade de aprender um pouco mais.

Aos meus pais, pelo amor e dedicação à nossa família durante toda minha vida e por me ensinar o caminho da Verdade.

Aos meus irmãos, pela amizade, companheirismo e por sempre estarem ao meu lado.

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de garantir minha formação e qualificação profissional e às instituições de fomento (FUNCAP e CAPES/REUNI) pela concessão de bolsa de pesquisa durante a realização do mestrado.

A minha orientadora, professora Maria Eugênia, pelos ensinamentos repassados durante a minha formação e pelas orientações durante esta pesquisa.

Ao professor Teógenes, que de prontidão aceitou o convite para fazer parte da banca, pelos seus conhecimentos e pela disponibilização dos Laboratórios da UFV para a análise de metais pesados.

Ao professor Fernando, que também sempre se dispôs a me ajudar nos momentos de dúvida, pelos seus conhecimentos, sua sabedoria e pelo suporte durante as análises de laboratório.

Aos outros professores do Departamento de Ciências do Solo, pelos ensinamentos.

Ao grande amigo e colega Erivan, pela amizade e companheirismo em cada momento na execução deste projeto.

Aos outros amigos e colegas da UFC: Alcione, Anderson Rodrigues, Azevedo, Crisanto, Diego, Eder, Edineide, “Faby”, “Gabi”, Isabel, Jackson, Juliana, Mirela, Roberto, Saialy, Sâmia, Thiago, “Zé” Filho e a todos que eu, porventura, tenha esquecido de mencionar aqui, que tenham contribuído, direta ou indiretamente para este trabalho e/ou para minha formação. Obrigado pela amizade, pelo suporte e momentos de descontração.

Aos funcionários da FUNCEME e a todos da Secretaria do Departamento de Ciências do Solo pela prestabilidade.

Ao Seu José Alfredo, diretor da Fazenda Experimental do Vale do Curu durante a época de coleta das amostras, por nos recepcionar e auxiliar durante a escolha das áreas.

Aos agricultores do Perímetro Irrigado, por disponibilizarem suas áreas para a coleta das amostras de solo e água.

A todos que me ajudaram, direta ou indiretamente, com seus conhecimentos, conselhos, sugestões, críticas, orações ou de alguma outra forma na execução desse projeto. A todos que eu tenha esquecido de mencionar aqui. Muito obrigado! Deus abençoe a todos!

"Escrever é sempre um ato solitário, mas a produção de ideias ganha sentido ao transformar-se em um ato coletivo." Berenice Rojas Couto.

## RESUMO

Os metais pesados são elementos constituintes da crosta terrestre que ocorrem no solo, principalmente, por meio do intemperismo de rochas, podendo apresentar toxicidade mesmo em pequenas concentrações. Pesquisas referentes a metais pesados nos ecossistemas têm indicado altos teores em locais próximos a áreas sob atividade antrópica, promovendo contaminação. Portanto, a partir de processos naturais e/ou atividades ligadas à agricultura, metais podem estar presentes em águas superficiais, águas subterrâneas e também no solo. Este estudo buscou informações acerca dos teores de metais pesados em solos cultivados com coqueiro do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, Ceará. Foram coletadas 3 amostras compostas de solo em áreas agrícolas e nativas nas camadas de 0 – 0,20 m e 0,60 – 0,80 m. Também foi avaliada a qualidade das águas de irrigação e dreno. Para a caracterização foram feitas análises físicas, químicas e de metais pesados em solo (teores semitotais e fracionados) e água (As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn). Os resultados analíticos foram avaliados por estatística descritiva. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de *Scott-Knott* ( $P < 0,05$ ) utilizando o programa Assistat 7.7. Os resultados analíticos foram avaliados por análises de correlação de Pearson ( $P < 0,05$ ), estimando as correlações entre as variáveis. Da mesma forma, foi realizada análise fatorial por componentes principais. Apesar da possibilidade de parte dos metais nas áreas agrícolas serem oriundos dos insumos agrícolas utilizados não é possível afirmar tal fato, podendo isto estar relacionado a outros fatores. Os teores semitotais de As, Cr, Ni, Pb e Zn (com exceção de Cu em algumas áreas), foram inferiores aos valores de prevenção do CONAMA, indicando que não provocam alterações prejudiciais à qualidade do solo. O fracionamento indicou que grande parte dos teores de Cr, Cu, Fe, Mn e Zn estão ligados às frações oxídicas, orgânicas e residuais, conferindo-lhes menor disponibilidade e mobilidade. O Pb e o Ni apresentaram-se bem distribuídos entre as frações, porém, na fração trocável, estão presentes em pequenas concentrações. As análises de água indicaram níveis adequados para pH, Ca, Mg, K e P, porém níveis elevados para  $\text{HCO}_3$ , segundo critérios internacionais, indicando restrição moderada ao uso (devido à CE, RAS, Na e Cl). Os teores de Fe e Ni não foram detectados, mas As, Cr, Pb e Zn indicaram concentrações aceitáveis, demonstrando, contudo, contaminação para o Cu (todas as áreas) e Mn (água drenada em A4).

**Palavras-Chave:** Insumos agrícolas, Toxicidade, Qualidade ambiental.

## ABSTRACT

Heavy metals are components of the earth crust, occur in soil primarily through weathering of rocks and can be toxic even in small concentrations. Researches related to heavy metals in ecosystems have indicated high levels at sites near areas under anthropogenic activity, promoting contamination. Therefore, metals may be present in surface waters, underground waters and soil as a result of natural processes and / or activities related to agriculture. This study has sought information about the heavy metal content in soils under coconut cultivation at Curu-Pentecoste Irrigated Perimeter, in the State of Ceará, Brazil. Three composite soil samples were collected from agricultural and native forest areas at different depths (0 – 0.20 m and 0.60 - 0.80 m depth). The quality of irrigation water and drain water was evaluated. It was performed physical, chemical and heavy metals analysis in soil (total and fractionated contents) and water (As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn). The analytical results were evaluated by descriptive statistics. Data were subjected to analysis of variance and the means compared by the Scott-Knott test ( $P < 0.05$ ) using the Assistat 7.7 program. The analytical results were evaluated by Pearson correlation analysis ( $P < 0.05$ ), estimating the correlations between variables. Likewise, factor analysis was performed by the principal components analysis. Despite the possibility of the metals in agricultural areas being derived from agricultural inputs, it is not possible to prove it, and this may be related to other factors. The total content of As, Cr, Ni, Pb and Zn (except for Cu in some areas), were lower than those of CONAMA prevention values, indicating that these metals do not cause harmful changes to soil quality. Fractionation analysis indicated that most of the Cr, Cu, Fe, Mn and Zn are bonded to oxidic, organic and residual fractions, giving them lower availability and mobility. Pb and Ni are well-distributed between fractions, however, at exchangeable fraction, these metals are present in small concentrations. Water analysis indicated adequate levels of pH, Ca, Mg, K and P, but higher levels of  $\text{HCO}_3$ , according international standards, indicating moderate restriction of use (due to EC, SAR, Na and Cl). The Ni and Fe contents were not detected, but the metals Cr, Pb and Zn indicated acceptable contents, showing, however, Cu (all agricultural areas) and Mn contamination (in drained water of the A4 area).

**Keywords:** Agricultural Inputs, Toxicity, Environmental Quality.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>14</b>
2.1 ESTUDOS COM METAIS PESADOS	14
2.2 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA	16
2.3 INSUMOS AGRÍCOLAS COMO AGENTES CONTAMINANTES	17
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>19</b>
3.1. LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO	19
3.2 DESCRIÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO	20
3.3. AMOSTRAGEM	22
3.4. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS	23
3.5. ANÁLISE DE METAIS PESADOS NO SOLO	25
3.5.1. Método de extração e fracionamento	25
3.5.2. Método analítico usado para a determinação dos metais pesados	27
3.6. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA	27
3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA	28
3.7.1 Teste de Média	28
3.7.2 Análise Multivariada	28
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>29</b>
4.1. MATERIAIS DE REFERÊNCIA	29
4.2 TEORES SEMITOTAIS E FRACIONADOS DE METAIS PESADOS NAS AMOSTRAS DE SOLO	30
4.2.1 Cromo (Cr)	31
4.2.2 Cobre (Cu)	34
4.2.3 Ferro (Fe)	36
4.2.4 Manganês (Mn)	39
4.2.5 Níquel (Ni)	43
4.2.6 Chumbo (Pb)	46
4.2.7 Zinco (Zn)	49
4.3 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON	52
4.4 ANÁLISE FATORIAL POR COMPONENTES PRINCIPAIS	57
4.5 ANÁLISE DE ÁGUA DE IRRIGAÇÃO	58
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>63</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>64</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1- Teores semitotais de Cromo (Cr) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....32
- Figura 2 – Fracionamento de Cromo (Cr) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....33
- Figura 3 - Teores semitotais de Cobre (Cu) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....34
- Figura 4 - Fracionamento de Cobre (Cu) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....36
- Figura 5 - Teores semitotais de Ferro (Fe) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....37
- Figura 6 - Fracionamento de Ferro (Fe) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....39
- Figura 7- Teores semitotais de Manganês (Mn) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE. ..41
- Figura 8 - Fracionamento de Manganês (Mn) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE. ..42
- Figura 9 - Teores semitotais de Níquel (Ni) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....44
- Figura 10 – Fracionamento de Níquel (Ni) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....45
- Figura 11- Teores semitotais de Chumbo (Pb) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE. ..46
- Figura 12 - Fracionamento de Chumbo (Pb) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....48
- Figura 13 - Teores semitotais de Zinco (Zn) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....49
- Figura 14 - Fracionamento de Zinco (Zn) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....51

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Caracterização física e química das amostras de solo nas camadas de 0 - 20 cm e 60 - 80 cm das áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....24
- Tabela 2 - Faixa de concentração e teor médio de metais pesados certificados (NIST SRM 2709 San Joaquin soil) pela U.S. Department of Commerce, utilizados nas análises das áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....29
- Tabela 3 - Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) obtidos por ICP – OES a partir das análises dos teores semitotais das áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE. ....30
- Tabela 4 - Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores semitotais de metais e os atributos do solo das áreas cultivadas com coco e áreas de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....53
- Tabela 5 - Eixos fatoriais extraídos para atributos do solo e metais pesados das áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE, com as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e variância acumulada. ....58
- Tabela 6 - Concentração média de pH, condutividade elétrica (CE), potássio (K), fósforo (P), sódio (Na), cloreto (Cl<sup>-</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e razão de adsorção de sódio (RAS) em águas de irrigação e de dreno do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....59
- Tabela 7 - Teores médios de arsênio (As), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em águas de irrigação do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.....62

## 1 INTRODUÇÃO

Com o intuito de promover maior produtividade agrícola, o homem criou mecanismos que pudessem favorecer o incremento de nutrientes no solo, prática essencial ao desenvolvimento agrícola, bem como a utilização de substâncias que minimizem o ataque de pragas e doenças no campo, os agrotóxicos, permitindo assim melhorias no desenvolvimento e produção das culturas.

Apesar dos benefícios que essas atividades agrícolas proporcionam, atualmente, uma das maiores preocupações da sociedade está relacionada ao impacto ambiental causado pela liberação de elementos potencialmente tóxicos nos diversos ambientes naturais, inclusive devido à atividades ligadas à agricultura, pois podem promover adição dessas substâncias que apresentam potencial de toxidez para plantas, animais e também para a saúde humana; nesse último caso, passado através do consumo de alimentos e água contaminada.

No entanto, elementos químicos com potencial tóxico também podem ocorrer naturalmente no solo ou na água como produto do intemperismo de rochas que possuem em sua constituição mineralógica essas substâncias (CAMPOS, 2010) sendo que, na literatura científica, comumente, estes são descritos pelo termo “metais pesados”, estando presentes em formas solúveis, trocáveis, oclusos ou fixados nos minerais, precipitados com outros compostos e complexados na matéria orgânica (AMARAL SOBRINHO et al., 2009), sendo, por isso, importante conhecer a concentração e o comportamento dos metais nessas frações e assim estimar a sua mobilidade e disponibilidade para as plantas.

Esses metais pesados, também conhecidos na comunidade científica como elementos-traço ou metais-traço (MARTINS et al., 2011) podem, também, estar presentes como ingredientes ativos de agrotóxicos, fertilizantes e corretivos ou mesmo serem considerados como impurezas nesses produtos ou estarem presentes em águas de irrigação apresentando, de qualquer modo, um elevado risco de contaminação para o meio ambiente.

O uso inadequado, em atividades agrícolas, de substâncias que possuem metais pesados em sua constituição pode alterar a qualidade do solo devido ao efeito cumulativo dos metais dispostos nele, já que apresentam característica de persistência nesse ambiente.

O conhecimento da origem da poluição é, então, de fundamental importância devido ao estabelecimento de relações entre agentes poluentes e ambientes contaminados, favorecendo

assim a manutenção ou o estabelecimento da qualidade ambiental de determinado ecossistema.

Diante desse contexto, este estudo parte da hipótese de que o uso de insumos agrícolas utilizados no Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste está favorecendo a presença e mobilidade de metais pesados acumulados no solo e na água de irrigação. Desta forma, o presente estudo buscou informações acerca dos teores de metais pesados em solos do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, no Estado do Ceará. Como objetivos específicos deseja-se: (1) identificar e quantificar os metais pesados em solos sob cultivo de coco e de mata nativa da região; (2) avaliar a persistência/mobilidade de metais pesados de maior concentração e (3) avaliar a qualidade da água de irrigação utilizada nas áreas estudadas.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Estudos com metais pesados

No Brasil, com relação aos metais pesados, diversos estudos já têm sido feitos na tentativa de determinar a concentração e a distribuição desses elementos em ambientes naturais (PAYE et al., 2010; SANTOS e ALLEONI, 2013). Na Região Nordeste alguns estudos têm sido realizados (BIONDI et al., 2011; COSTA, 2013), inclusive no Estado do Ceará (CUNHA et al., 2014a), indicando os teores de metais pesados em solos com e sem influência agrícola.

A determinação de metais pesados é de fundamental importância para a verificação da existência de contaminação em um determinado solo já que esses elementos além de não serem biodegradáveis podem persistir no solo, devido à sua baixa mobilidade ou serem absorvidos pelas plantas e ingressarem na cadeia alimentar (ABDEL-HALEEM et al., 2001).

Esses elementos podem ser encontrados no solo sob diferentes formas químicas, podendo estar ligados aos silicatos e aos minerais primários ou ligados a outras fases do sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (PEREIRA et al., 2007) sendo importante o conhecimento destas formas para avaliar o grau de mobilidade dos elementos.

Diversas metodologias são empregadas para estimar o teor de metais pesados em solos como, por exemplo, os métodos USEPA 3050 e USEPA 3051. No entanto, esses métodos não solubilizam totalmente a fração sólida, sendo mais indicados que extrações totais para estudos de poluição do solo, pois representam o teor potencial máximo biodisponível de um dado poluente em um determinado ambiente (CAMPOS et al., 2005). Na União Européia, um método bastante empregado é a extração com água régia ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1 \text{ v/v}$ ) (GLEYZES et al., 2002). É importante ressaltar, novamente, que os métodos citados acima não extraem os teores totais, pois não promovem a dissolução total da amostra. Um exemplo é a fração silicatada que não é solubilizada (DOMINGUES, 2009). Segundo Hoenig (2001), para fins de avaliação e monitoramento do nível de poluição no solo, são perfeitamente aceitáveis métodos que resultam em teores semitotais, tais como os métodos já citados.

Igualmente importantes são as análises de extração sequencial, que indicam os teores de metais pesados em diversas frações do solo e fornecem informações acerca da mobilidade e disponibilidade desses elementos.

De acordo com Gleyzes et al. (2002), as técnicas de extração sequencial têm sido comumente usadas para o fracionamento de metais em solos e sedimentos avaliando o seu potencial de mobilidade e disponibilidade, sendo que os métodos mais utilizados empregam, consecutivamente, diferentes reagentes para extrair metais das frações operacionalmente definidas.

Geralmente, os extratores utilizados nesse procedimento são eletrólitos inertes, agentes redutores, agentes oxidantes, ácidos fracos e ácidos minerais fortes, onde são adicionados de 3 a 8 extratores em sequência, de modo que o reagente anterior seja menos agressivo e mais específico, e os extratores subsequentes possuam progressivamente maior capacidade de extração de metais pesados das frações determinadas (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

De acordo com Kabata-Pendias (2011), boa parte dos estudos envolvendo fracionamento extrai metais das seguintes frações: solúvel em água, trocável, ligados a material orgânico, oclusos ou adsorvidos a óxidos de Fe e Mn, compostos definidos (carbonatos, sulfetos e fosfatos) e estruturalmente ligados a silicatos.

Um dos problemas associados à utilização das extrações sequenciais é a inexistência de uma metodologia padrão, o que dificulta a comparação dos resultados, porém, atualmente, os métodos mais utilizados são os propostos por Tessier et al. (1979) e o BCR (Community Bureau of Reference) (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

A metodologia descrita por Tessier et al. (1979) permitiu a realização de inúmeros trabalhos de pesquisa visando a identificação das formas químicas em que os metais pesados ocorrem nos solos. Esse método de fracionamento fornece informações a respeito das frações químicas e da concentração do metal que é solubilizado por um reagente específico. Existem algumas imperfeições, pois metais associados à mesma forma química podem não ser totalmente extraídos por um reagente específico (RUDD et al., 1988), ainda assim é um método amplamente utilizado para verificar o comportamento de determinado metal no ambiente.

O método de extração sequencial (ou fracionamento) desenvolvido por Tessier et al. (1979), divide os metais nas seguintes frações: trocável ( $MgCl_2$  a pH 7,0); ligados a carbonatos ( $NaOAc/HOAc$  a pH 5,0); ligados aos óxidos de Fe e de Mn ( $NH_2OH.HCl$  em  $250\text{ g.L}^{-1}$  de ácido acético a pH 2,0); ligados à matéria orgânica ( $H_2O_2/HNO_3$  a pH 2,0 e, em seguida,  $NH_4OAc$ ) e residual ( $HF/HClO_4$ ).

Já a metodologia descrita por Ure et al. (1993), utilizada pela BCR, envolve a extração nas seguintes frações: trocável ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  a 0,11 M), ligada a óxidos ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0,1 M,  $\text{pH}=2$ ) e associados à matéria orgânica ( $\text{H}_2\text{O}_2$  M +  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1M,  $\text{pH}=2$ )

Segundo Shuman (1991), uma das limitações existentes nas extrações sequenciais são: a readsorção dos elementos avaliados por outros componentes do solo durante as etapas de extração e, principalmente, a falta de seletividade dos extratores, pois no solo, os metais pesados não ocorrem de forma isolada, mas sim como misturas complexas que interagem dinamicamente por processos químicos, físicos e biológicos.

No entanto, é importante ressaltar que, em ambientes naturais, os resultados das análises obtidas a partir da extração sequencial têm sido úteis para se obter informações sobre a origem, o modo de ocorrência, a biodisponibilidade, a mobilidade potencial e o transporte de elementos (ACKAY et al., 2003).

Para fins de diagnóstico ambiental, a determinação apenas da fração biodisponível (solúvel em água e trocável) não é adequada, principalmente devido à ocorrência de diversos organismos potencialmente afetados pelos metais pesados nos ecossistemas. Torna-se difícil, na maioria das vezes, definir qual organismo (plantas, animais ou microrganismos) priorizar no estabelecimento de valores críticos, não havendo, portanto, um método universalmente aceito para estimar a biodisponibilidade desses elementos em solos (BERTON, 2000). Sendo assim, também por esse motivo, a determinação dos teores semitotais continua sendo o método mais adequado para a caracterização de áreas possivelmente contaminadas com metais pesados.

## *2.2 Avaliação da Qualidade da Água*

A água é um elemento essencial à vida, no entanto, é possível que haja perigo à saúde humana e ambiental decorrentes de sua má qualidade, servindo de transporte para vários agentes biológicos e químicos que interferem no ecossistema. Devido a isso, é necessário estar atento aos fatores que podem interferir negativamente na má gestão dos recursos hídricos, já que isso interfere na qualidade final da água consumida.

A elevação da demanda de recursos hídricos, juntamente com a expansão das áreas irrigadas, tem possibilitado uma crescente preocupação, quando se deseja o desenvolvimento sustentável aliado ao uso racional de recursos naturais (REIS et al., 2011). Com relação a



perímetros irrigados, uma das grandes preocupações observadas é a utilização de água de má qualidade, já que a água utilizada para irrigação pode apresentar problemas de salinidade (ANDRADE, 2009).

Apesar de escassos, alguns estudos têm demonstrado que o aumento da salinidade tem o potencial de aumentar a mobilização de metais pesados (HATJE et al., 2003; PEDRON et al., 2009). A extensão da mobilização depende do tipo e da quantidade de metal presente e do tipo de sal causador da salinização. Isto significa que todos esses fatores devem ser explicitamente tidos em conta quando se avalia o potencial de salinização na liberação de metais pesados no solo (ACOSTA et al., 2011).

Entretanto, a qualidade da água de irrigação é dada não só pela sua concentração de sais, mas também pela composição individual dos íons presentes, já que a presença de alguns metais pesados como, por exemplo, Cd, Co, Cu, Pb, Fe, Mn, Ni e Zn nos agrotóxicos e fertilizantes pode levar ao acúmulo destes na água (GARCÍA et al., 1996). O acúmulo, ao longo do tempo, destes elementos pode ocasionar riscos ao meio ambiente, pois os mesmos podem ser absorvidos pelas plantas e, assim, entrar na cadeia trófica, colocando em risco a saúde humana (ABBASI et al., 2013).

As águas de irrigação devem ser avaliadas principalmente sob três aspectos de grande importância na determinação de sua qualidade agronômica, sendo eles: salinidade, sodicidade e toxicidade de íons. O efeito da salinidade é de natureza osmótica podendo afetar diretamente o rendimento das culturas. A sodicidade, determinada pela Razão de Adsorção de Sódio (RAS) da água de irrigação, refere-se à concentração de sódio contido nessas águas, que pode elevar a porcentagem de sódio trocável no solo (PST), afetando a capacidade de infiltração da água (COSTA et al., 2005). A toxicidade refere-se ao efeito de alguns íons sobre as plantas, como, por exemplo, o cloreto e o sódio que, quando encontrados em concentrações elevadas, podem causar danos às culturas, reduzindo sua produção (SPERLING, 2005).

### *2.3 Insumos Agrícolas como Agentes Contaminantes*

A competição por alimentos entre outros seres vivos e o homem levou à criação, por parte deste, de medidas que levassem à maior eficiência na competição por alimentos. Uma dessas medidas foi a utilização de produtos (como os agrotóxicos) para o controle de pragas, doenças e ervas daninhas, aumentando assim a produção de alimentos (GRAFF, 2013).

Com isso, o uso desses insumos agrícolas tornou-se uma prática comum e necessária na agricultura, tendo como principais objetivos: o aumento do suprimento de nutrientes (adubos e fertilizantes), correção do pH do solo (corretivos) e a proteção das lavouras através do controle de patógenos e pragas (agrotóxicos). No entanto, tais práticas podem causar degradação química do solo, como resultado da acumulação de elementos e/ou compostos em níveis indesejáveis. Como os fertilizantes não são suficientemente purificados durante o processo de manufatura por razões econômicas, acabam por apresentar, eventualmente, diversas impurezas como, por exemplo, metais com potencial de toxidez. (NÚÑEZ et al., 2006a).

Um dos produtos que impulsionaram o desenvolvimento agrícola mundial foram os agrotóxicos. O Brasil, desde 2008, tornou-se o maior mercado mundial de agrotóxicos, ultrapassando os Estados Unidos, com crescimento de 190% de 2002 a 2012, crescimento esse maior que a média mundial que foi de 93%. Na safra 2010.2/2011.1 o mercado brasileiro de venda de agrotóxicos movimentou cerca de 936 mil toneladas de produtos, sendo 833 mil toneladas produzidas no país, movimentando mais de 7 bilhões de dólares (ANVISA e UFPR, 2012; CASSAL et al., 2014).

Entretanto, o uso de agrotóxicos tem ocasionado vários efeitos adversos à saúde humana. A intoxicação pode levar a danos agudos, onde o processo de intoxicação é rápido, ou mesmo problemas crônicos, com destaque para patologias de pele, neurotoxicidade, carcinogênese, desregulação endócrina, teratogênese, efeitos na reprodução humana e no sistema imunológico (CLAPP et al., 2005).

A contaminação dos recursos hídricos superficiais e/ou subterrâneos tem se tornado uma grande preocupação em áreas agrícolas, tendo em vista que estes atuam como via para o transporte de contaminantes para fora das áreas-fonte. Se uma área agrícola, onde se utiliza grande quantidade ou variedade de agrotóxicos, estiver localizada próxima a um manancial hídrico que abasteça uma cidade, a qualidade da água ali consumida estará seriamente sob o risco de sofrer contaminação e não apenas a população residente próxima à área agrícola estaria exposta aos agrotóxicos utilizados, mas também toda a população da cidade que utiliza essa água contaminada (PERES e MOREIRA, 2003).

Os recursos hídricos agem como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região. Dessa forma, quando os agrotóxicos são aplicados em áreas agrícolas, normalmente, os recursos hídricos, superficiais e subterrâneos, são seus principais destinos

(RIBEIRO et al., 2007). Todo esse cenário apresentado reforça a importância do monitoramento de áreas que fazem uso desses produtos.

Em vários estudos, estimativas da adição de metais pesados pela aplicação de agrotóxicos têm sido feitas considerando apenas os elementos presentes nos ingredientes ativos dos produtos (LUO et al., 2009), estando associados a Cu, Mn e Zn (ZOFFOLI et al., 2013). Alguns agrotóxicos à base de As, Hg e Pb foram aplicados no passado durante muito tempo, tendo sido proibidos mais recentemente em muitos países devido ao seu poder (caráter) de persistência no ambiente (LUO et al., 2009).

Insumos agrícolas como agrotóxicos, adubos e fertilizantes fosfatados podem, portanto, apresentar metais pesados em sua composição como impurezas, e, no solo, podem acumular-se em teores superiores aos de solos de áreas com vegetação nativa, considerados como referência (de menor interferência antrópica). Um exemplo disso são as rochas fosfatadas, matéria-prima usada para a produção dos fertilizantes minerais fosfatados que contêm em geral metais como, por exemplo, As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn (AYDIN et al., 2010).

Sendo assim, é importante ressaltar que a quantidade de metais pesados presentes em muitos insumos agrícolas pode ser alta. É possível que as práticas de manejo utilizadas, o tipo de produto usado e o tempo de uso favoreçam o risco potencial de danos ao meio ambiente (NÚÑEZ et al., 2006b).

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### *3.1. Localização das áreas de estudo*

As amostras de estudo estão localizadas em áreas cultivadas com coqueiro no Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, localizado nos municípios de Pentecoste e São Luiz do Curu, no Estado do Ceará, a 90 km de Fortaleza, capital do Estado, sendo o suprimento hídrico realizado através dos Açudes Públicos General Sampaio, que apresenta capacidade de armazenamento de 322.200.000 m<sup>3</sup> e Pereira de Miranda, com capacidade de 395.638.000 m<sup>3</sup> (DNOCS, 2013). O clima da região segundo a classificação de Koppen é BSw'h', caracterizado como semiárido com chuvas irregulares e pluviosidade média anual de 801 mm. As precipitações ocorrem de fevereiro a maio e a temperatura média anual é de 27,1° C

(EMBRAPA, 2001). O solo do Perímetro Irrigado é classificado como Neossolo Flúvico, apresentando relevo tipicamente plano e classificação textural franco-arenosa (EMBRAPA, 2013).

### 3.2 Descrição das áreas de estudo

O Perímetro possui 1180 ha de área total irrigável, com cerca de 743 ha cultivados. O sistema de irrigação predominante no perímetro irrigado é por superfície em sulcos (gravidade). A rede de drenagem é constituída de drenos a céu aberto, onde os coletores principais (Rios Curu e Canindé) apresentam vazão variável e os drenos secundários apresentam 44.340 m de extensão e, também, variação na vazão. Na produção agrícola, destacam-se atualmente as culturas de banana, coco, mamão e feijão vigna (DNOCS, 2013).

Foram selecionadas, para a coleta de amostras, 5 áreas cultivadas com coco (*Cocos nucifera* L.) onde há aplicação de agrotóxicos e fertilizantes orgânicos (esterco bovino) e minerais (NPK), bem como áreas de mata nativa. As áreas agrícolas A1, A2, A3 e A4 apresentam irrigação por sulco, com turno de rega de 7 dias. A área A5 apresenta irrigação por microaspersão com vazão de 140 l.h<sup>-1</sup> com duração de 2 a 3 h.dia<sup>-1</sup>. Foi realizado um questionário com os agricultores afim de levantar dados sobre o uso da terra e o manejo adotado nas culturas avaliadas. O questionário constou de dados como: nome do proprietário, localização da área, tempo de uso da área, culturas cultivadas na propriedade, nome comercial e modo/frequência de aplicação do (s) agrotóxico (s) utilizado (s) e adubação realizada. A seguir tem-se uma breve descrição das áreas selecionadas para o estudo.

Área 1 (A1): Localiza-se nas coordenadas: 3°51'5.27"S e 39°20'27.68"O com altitude em torno de 50m, possuindo 1,2ha. A área foi utilizada por 16 anos para o cultivo alternado de feijão e milho, utilizando o inseticida Azodrin 400 (1ml.l<sup>-1</sup>) com uma aplicação mensal. Nessas culturas também foram relatadas aplicações ocasionais de Folisuper 600 BR (1ml.l<sup>-1</sup>), quando havia intenso ataque de pragas. Atualmente nessa área é utilizada a cultura do coco, estabelecida há 22 anos, sendo esta implementada a partir do preparo da terra através de aração seguida de gradagem e sulcagem, com espaçamento de 8 x 8 m para o plantio das mudas. É realizada aplicação de agrotóxicos desde a implantação da cultura do coco, sendo esta realizada por uma pulverização mensal da parte aérea (inflorescência), sendo utilizado por 15 anos o Azodrin 400 (1,5 ml.l<sup>-1</sup>) e, atualmente, o acaricida e inseticida sistêmico

Marshal 400 SC (1,5 ml.l<sup>-1</sup>), utilizando pulverizador costal. A adubação é realizada através da aplicação a cada 6 meses de esterco bovino (6,25 t.ha<sup>-1</sup>) e a cada 2 meses de NPK 20-10-20 (62,50 kg.ha<sup>-1</sup>).

Área 2 (A2): Localiza-se nas coordenadas: 3°50'7.24"S e 39°21'13.32"O com altitude em torno de 50m, possuindo 0,50ha. A área foi utilizada inicialmente para o cultivo alternado de feijão e milho, utilizando os inseticidas Decis 25 EC (0,75 ml.l<sup>-1</sup>) e Folisuper 600 BR (1ml.l<sup>-1</sup>) com aplicação mensal. Atualmente nessa área é utilizada a cultura do coco, estabelecida há 7 anos, sendo esta implementada a partir do preparo da terra através de gradagem, subsolagem, outra gradagem e sulcagem, com espaçamento de 8 x 8 m para o plantio das mudas. É realizada aplicação de agrotóxicos desde a implantação da cultura do coco, sendo esta realizada por uma pulverização mensal da parte aérea (inflorescência), sendo utilizado o inseticida Abamex (aplicação mensal na dosagem de 1,5 ml.l<sup>-1</sup>) e de óleo mineral (duas vezes ao mês na dosagem de 7,5 a 15ml.l<sup>-1</sup>) utilizando pulverizador costal. A adubação é realizada através de uma aplicação a cada 6 meses de esterco bovino (3,90 t.ha<sup>-1</sup>) e de 3 em 3 meses com NPK 20-10-20 (54,68 kg.ha<sup>-1</sup>).

Área 3 (A3): Localiza-se nas coordenadas: 3°48'17.47"S e 39°19'58.45"O com altitude em torno de 51m, possuindo 0,65ha. A área foi utilizada inicialmente para o cultivo de goiaba por 5 anos. Atualmente nessa área é utilizada a cultura do coco, estabelecida há 7 anos, sendo esta implementada a partir do preparo da terra através de gradagem, aração e sulcagem, com espaçamento de 8 x 8 m para o plantio das mudas. É realizada aplicação de agrotóxicos desde a implantação da cultura do coco, sendo esta realizada por uma pulverização mensal da parte aérea (inflorescência) utilizando pulverizador costal, sendo utilizado o inseticida Marshal 400 SC, sendo que, mensalmente, há uma ou duas aplicações do inseticida, dependendo do ataque da praga; a dosagem utilizada na aplicação é de 2 ml.l<sup>-1</sup>. A adubação é realizada através de uma aplicação a cada 6 meses de esterco bovino (3,12 t.ha<sup>-1</sup>) e a cada 3 meses de NPK 20-10-20 (20,78 kg.ha<sup>-1</sup>).

Área 4 (A4): Localiza-se nas coordenadas: 3°51'5.27"S e 39°20'27.68"O com altitude em torno de 45m, possuindo 1,2ha. Inicialmente a área foi utilizada para o cultivo de tomate, milho e feijão. Atualmente predomina a cultura do coco com 20 anos de cultivo, implementado a partir do preparo da área através de aração, gradagem e sulcagem, com espaçamento de 8 x 8 m. Há aplicação de agrotóxicos desde a implantação da cultura. A aplicação se dá por pulverização da parte aérea (inflorescência) utilizando pulverizador costal

sendo que, inicialmente no cultivo de coco, foi utilizado o inseticida Azodrin 400 (2,5 ml.l<sup>-1</sup>) por 16 anos, sendo substituído pelo Marshal 400 SC (2,5 ml.l<sup>-1</sup>), onde os mesmos têm sido aplicados uma vez ao mês. A adubação é realizada através de uma aplicação anual de esterco bovino (7,81 t.ha<sup>-1</sup>) e a cada 3 meses de NPK 20-10-20 (54,70 kg.ha<sup>-1</sup>).

Área 5 (A5): Localiza-se nas coordenadas: 3°47'31.98"S e 39°18'13.57"O com altitude em torno de 45m, possuindo 0,5ha. Nessa área foram cultivadas diversas culturas como milho, pimenta, feijão e banana antes da implantação do coco. Atualmente é utilizada a cultura do coco, estabelecida há 12 anos, sendo esta implementada a partir do preparo da terra através de gradagem e sulcagem, com espaçamento de 8 x 8 m para o plantio das mudas. É realizada aplicação de agrotóxicos desde a implantação da cultura do coco. A aplicação se dá por pulverização da parte aérea (inflorescência) utilizando pulverizador costal sendo que, inicialmente, foi utilizado o inseticida Azodrin 400 (3,0 ml.l<sup>-1</sup>) por 7 anos, sendo substituído pelo Marshal 400 SC (3,0 ml.l<sup>-1</sup>), onde os mesmos têm sido aplicados uma vez ao mês. A adubação é realizada através de uma aplicação a cada 3 meses de NPK 20-10-20 (55 kg.ha<sup>-1</sup>).

Foram selecionadas três áreas de mata nativa de modo que pudessem representar os solos da região sem influência antrópica aparente. A área de Mata Nativa 1 (MN1), área de referência de A4 e A5, localiza-se nas coordenadas: 3°48'41.42"S e 39°19'57.01"O com altitude de 59m; a área de Mata Nativa 2 (MN2), área de referência de A3, localiza-se nas coordenadas: 3°48'42.99"S e 39°20'35.56"O com altitude em torno de 76m e a área de Mata Nativa 3 (MN3), área de referência de A1 e A2, localiza-se nas coordenadas: 3°49'58.36"S e 39°21'17.33"O com altitude em torno de 65m. Estas áreas apresentavam, predominantemente, vegetação de caatinga arbustiva e densa, com presença, dentre outras espécies, de: catingueira (*Caesalpinia bracteosa*), marmeleiro-preto (*Croton sonderianus* muell Arg.) sabiá (*Mimosa caesalpinifolia*) e mandacaru (*Cereus jamacaru*).

### 3.3. Amostragem

Foram coletadas nas áreas de estudo 3 amostras compostas de solo, obtidas a partir de três amostras simples, em cada área selecionada, com auxílio de trado holandês inox, nas profundidades de 0 – 0,2 m e 0,6 – 0,8 m. Após a coleta as amostras foram secas ao ar e, posteriormente, destorroadas e passadas em peneira de 2,00 mm de malha, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). Também foram coletadas amostras de água utilizada na irrigação, bem como água de drenagem, em cada área avaliada, exceto na área A3, devido aos

problemas decorrentes de abastecimento de água na região. O baixo nível de água nos canais de irrigação, devido à escassez de chuva, impediu a coleta nessa área, sendo realizadas coletas apenas nas áreas A1, A2, A4 e A5, áreas essas beneficiadas por se localizarem próximos ao leito do Rio Curu ou da Barragem da Serrota.

Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em garrafas plásticas de 2l fechadas hermeticamente. A amostragem de água foi realizada em maio de 2014, seguindo as recomendações da Embrapa (EMBRAPA, 2011a).

### 3.4. Análises Físicas e Químicas

A Análise Granulométrica (teores de argila, silte e areia), Condutividade Elétrica (CE), determinações do pH em água, cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K), hidrogênio + alumínio (H+Al), sódio (Na) e Carbono Orgânico (CO) seguiram as metodologias analíticas indicadas pela Embrapa (EMBRAPA, 2011b). Todas as análises de caracterização de solo foram realizadas nos Laboratórios de Física do Solo e de Química do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal do Ceará.

A Análise Granulométrica foi realizada pelo método da pipeta (GEE e BAUDER, 1986), com dispersão de 20 g de TFSA por NaOH ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ). As areias foram separadas em peneira de 0,053 mm diâmetro de malha e, então, fracionadas segundo a classificação granulométrica do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA). A fração silte e argila foram separados por sedimentação, conforme a Lei de Stokes (GEE e OR, 2002).

A Condutividade Elétrica foi obtida em extrato solo/água 1:1, utilizando condutivímetro (EMBRAPA, 2011b). O pH foi determinado em água, na relação 1:2,5 (solo: líquido), utilizando-se um potenciômetro de bancada.

O  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram extraídos através de solução de acetato de amônio ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ , pH=7,0), em seguida, o extrato foi filtrado com papel filtro faixa azul e, em seguida, foi feita a determinação por espectrofotometria de absorção atômica.

O P disponível foi extraído através da solução extratora Mehlich-1, também conhecida como solução dupla ácida ou de Carolina do Norte ( $\text{HCl } 0,05 \text{ mol.l}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol.l}^{-1}$ ), em seguida, o extrato foi filtrado com papel filtro faixa azul e, em seguida, foi feita a determinação por fotolorimetria, utilizando filtro vermelho de comprimento de onda 660 nm. Os teores de  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  foram determinados após extração por solução de acetato de

amônio (1 mol.l<sup>-1</sup>, pH=7,0). Posteriormente, o extrato foi filtrado com papel filtro faixa azul e então foi feita a determinação por fotometria de chama.

A acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>) foi realizada através de extração via acetato de cálcio (1 mol.l<sup>-1</sup>, pH=7,0) e determinada por titulometria em solução de NaOH 0,0606 mol.l<sup>-1</sup>. O carbono orgânico foi determinado através da oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0,0667 mol.l<sup>-1</sup>) em meio sulfúrico. O excesso de dicromato, após a oxidação, foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O 0,1 mol.l<sup>-1</sup> na presença do indicador difenilamina e estimado o teor de carbono orgânico. A Tabela 1 apresenta as características físico-químicas das áreas avaliadas neste estudo.

**Tabela 1** - Caracterização física e química das amostras de solo nas camadas de 0 - 20 cm e 60 - 80 cm das áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.

Características	Camada (cm)	A1	A2	A3	A4	A5	MN1	MN2	MN3
pH	0 – 20	7,73	7,91	6,69	7,54	7,63	6,27	5,03	5,94
	60 – 80	7,69	7,60	7,02	7,80	7,09	6,16	6,04	6,58
Na (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0 – 20	0,66	1,87	0,45	1,86	0,71	0,11	0,14	0,09
	60 – 80	0,49	4,51	0,26	2,4	0,56	0,4	1,35	1,63
K (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0 – 20	0,18	0,30	0,26	0,21	0,23	0,25	0,13	0,10
	60 – 80	0,10	0,27	0,12	0,13	0,25	0,42	0,24	0,29
Ca (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0 – 20	2,80	6,06	0,52	4,33	3,67	3,92	0,12	0,66
	60 – 80	1,64	5,92	0,15	3,76	4,50	3,28	0,55	1,60
Mg (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0 – 20	8,55	7,64	0,68	4,57	4,22	4,56	0,29	0,59
	60 – 80	9,11	9,02	0,47	3,48	4,31	9,69	2,47	5,91
H + Al (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0 – 20	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00	1,57	1,90	1,03
	60 – 80	0,00	0,00	0,53	0,00	0,33	1,30	1,27	0,50
Al (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0 – 20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00
	60 – 80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Carbono Orgânico (CO) (g.kg <sup>-1</sup> )	0 – 20	9,92	15,47	9,56	8,36	8,75	8,26	7,72	7,49
	60 – 80	3,66	5,80	1,82	3,23	5,35	3,27	4,06	3,64
P (mg.dm <sup>-3</sup> )	0 – 20	39,21	15,82	6,53	25,91	44,34	5,98	3,15	11,95
	60 – 80	40,09	9,68	4,69	37,48	42,00	1,97	1,84	10,69
CTC <sub>T</sub> (cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0 – 20	12,20	15,86	2,55	10,96	8,82	10,41	2,59	2,46
	60 – 80	11,34	19,72	1,53	9,78	9,95	14,85	5,69	9,73
CE (dS.m <sup>-1</sup> )	0 – 20	0,61	0,82	0,48	1,04	0,93	0,19	0,20	0,10
	60 – 80	0,45	0,68	0,26	0,89	0,44	0,35	0,80	0,54
Areia (g.kg <sup>-1</sup> )	0 – 20	619,83	434,66	835,00	389,16	429,00	595,53	854,00	844,20
	60 – 80	757,66	397,66	858,33	459,33	348,16	442,50	722,36	734,53
Silte (g.kg <sup>-1</sup> )	0 – 20	319,30	418,26	135,53	538,56	499,13	276,90	97,70	110,90
	60 – 80	194,80	409,60	83,53	460,93	543,90	324,23	44,56	125,76
Argila (g.kg <sup>-1</sup> )	0 – 20	60,86	147,06	29,46	72,26	71,86	127,56	48,30	44,90
	60 – 80	47,53	192,73	58,13	79,73	107,93	233,26	233,06	139,70

Onde: A1: Área 1, A2: Área 2, A3: Área 3, A4: Área 4, A5: Área 5, MN1: Mata Nativa 1, MN2: Mata Nativa 2 e MN3: Mata Nativa 3.



### 3.5. Análise de Metais Pesados no solo

#### 3.5.1. Método de extração e fracionamento

Depois das amostras de solo serem secas ao ar e passadas através de peneira inox de 2 mm de malha, foi tomada uma alíquota desse material, macerada em almofariz de ágata e passada em peneira de 0,053 mm de abertura (ABNT n° 70) para a análise dos metais pesados. Em seguida foi realizada a digestão das amostras de solo das áreas avaliadas, bem como das amostras de referência certificadas pelo NIST (NIST SRM 2709 San Joaquin Soil) segundo o método 3051 A (USEPA, 1998). As amostras de referência do NIST possuem valores tabelados dos teores semitotais de metais pesados que permitem a comparação com os resultados encontrados experimentalmente afim de certificar o sucesso da extração desses metais.

A digestão foi realizada procedendo-se as extrações dos teores semitotais (TS) de As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. As amostras de solo (0,5g) foram colocadas em tubos de Teflon, adicionando-se 9 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado (67%) e 3 ml de HCl concentrado (37%) e levadas ao micro-ondas (Mars Xpress). O tempo de reação foi de 10 minutos (175° C±5°C). Em seguida, as amostras ficaram sob resfriamento por 30 minutos no micro-ondas para serem filtradas com papel de filtro quantitativo faixa azul e, então, recolhido em balões volumétricos de 50 ml, sendo completado o volume com água destilada. As amostras foram armazenadas em frascos plásticos na geladeira, para posterior leitura por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES) e por espectrofotometria de absorção atômica, no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica e no Laboratório de Elementos-Traço, ambos do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV). As análises foram realizadas em triplicata e para cada bateria com 15 amostras foram estabelecidas 3 provas em branco. Em seguida foi calculado o limite de detecção.

O fracionamento dos metais pesados foi obtido a partir de 4 extrações em sequência, extraíndo elementos ligados à fração trocável, fração ligada a carbonatos, fração oxídica e fração orgânica, obtidos seguindo a metodologia de Tessier et al (1979). A fração residual foi obtida a partir da diferença entre os teores semitotais e a soma das frações anteriores. Após a adição de 1g de solo em tubos de centrifuga de 50 ml foram obtidas as seguintes frações:

Fração Trocável (F1): foram adicionados 8 ml de MgCl<sub>2</sub> 1 mol.l<sup>-1</sup>, pH = 7,0, agitando por 1 h a 200 rpm. Após o tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm

durante 30 minutos e o sobrenadante, filtrado em papel de filtro quantitativo faixa azul Watman n° 42, sendo recolhido em seguida.

Fração Carbonática (F2): foram adicionados 8 ml de NaOAc 1 mol.l<sup>-1</sup> ajustado a pH 5 com ácido acético (HOAc) agitando por 5 h a 200 rpm. As amostras foram centrifugadas a 10000 rpm durante 30 minutos e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, sendo recolhido em seguida.

Fração Oxídica (F3): para a extração dos elementos ligados à fração oxídica foram adicionados, 20 ml de NH<sub>2</sub>OH.HCl a 0,04 mol.l<sup>-1</sup> em HOAc a 25% (v/v) com pH=2,0. A mistura foi aquecida a 96±2° C com agitação ocasional por 6 horas. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm durante 30 minutos e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, sendo recolhido em seguida.

Fração Orgânica (F4): foram adicionados 3 ml de HNO<sub>3</sub> a 0,02 mol.l<sup>-1</sup> e 5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% com pH ajustado para 2 com HNO<sub>3</sub> e a mistura foi aquecida a 85±2° C por 2h com agitação ocasional. Uma segunda alíquota de 3 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (HNO<sub>3</sub> com pH=2,0) foi adicionada e a amostra foi aquecida novamente a 85±2° C por 3h com agitação intermitente. Após o esfriamento foi adicionado 5 ml de NH<sub>4</sub>OAc (3,2 mol.l<sup>-1</sup>) em HNO<sub>3</sub> a 20% (v/v) e a amostra foi diluída a 20 ml e agitada por 30 minutos continuamente. A adição de NH<sub>4</sub>OAc foi realizada para prevenir a adsorção de metais extraídos para os sedimentos oxidados. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm durante 30 minutos e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, sendo recolhido em seguida.

Após cada extração, as frações trocáveis, carbonáticas, orgânicas e oxídicas foram lavadas com 8 ml de água destilada, agitadas manualmente e, em seguida, centrifugadas a 10000 rpm por 30 minutos e os sobrenadantes descartados.

Fração Residual (Res): para a obtenção dos elementos na fração residual, foi calculada a diferença entre o teor semitotal e a soma das frações anteriores:

$$\text{Res} = \text{TS} - (\text{F1} + \text{F2} + \text{F3} + \text{F4}).$$

Com relação às águas de irrigação e de dreno, as amostras coletadas foram filtradas com papel filtro faixa azul e, em seguida, foi feita a determinação dos metais pesados.

### 3.5.2. Método analítico usado para a determinação dos metais pesados

A determinação dos teores dos elementos nas amostras de solo, nas águas de irrigação e nas águas de dreno foi efetuada por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os procedimentos operacionais do equipamento seguiram a recomendação do fabricante.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados segundo Paye et al. (2010) a partir das seguintes expressões:

$$LD = 3 \sigma (tg.\alpha^{-1})$$

$$LQ = LD * FD$$

Onde:  $\sigma$  - desvio padrão de 10 leituras do branco;

$tg \alpha$  – inclinação da curva de calibração;

FD – Fator de diluição das amostras após a digestão.

### 3.6. Avaliação da qualidade da água

As técnicas analíticas para a caracterização das amostras de água seguiram as normas do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012) e as análises foram realizadas em triplicata. Todas as análises de caracterização foram realizadas no Laboratório de Química do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal do Ceará.

O pH foi determinado utilizando-se um potenciômetro de bancada. A determinação da CE foi realizada através do uso de condutivímetro com célula de medição tipo pipeta. A determinação de  $Na^+$  e  $K^+$  foi realizada utilizando fotômetro de chama em amostras previamente filtradas com papel quantitativo faixa azul.

A determinação dos teores de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica. A determinação de P foi realizada por fotolorimetria, utilizando filtro vermelho de comprimento de onda 660 nm. O teor de cloreto foi determinado por titulometria com  $AgNO_3$ . A determinação de bicarbonatos foi realizada por titulação com  $H_2SO_4$  a 0,01N.

A determinação dos metais pesados (As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foi realizada em espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica e no Laboratório de Elementos-Traço do Departamento de Solos da UFV.

### *3.7. Análise estatística*

#### *3.7.1 Teste de Média*

Os resultados analíticos foram submetidos a testes de normalidade pelos softwares: ASSISTAT 7.7 e XLSTAT 2014.4.05. Após a normalização os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de *Scott-Knott* ao nível de 5% de probabilidade de confiança ( $P < 0,05$ ) utilizando o programa estatístico ASSISTAT 7.7.

#### *3.7.2 Análise Multivariada*

Os resultados analíticos das análises de solo foram avaliados por análises de Correlação de Pearson ao nível de 5% de probabilidade de confiança ( $P < 0,05$ ). Da mesma forma, foram utilizados também modelos multivariados como a análise fatorial, favorecendo a compreensão da distribuição geral dos dados. A Correlação de Pearson foi também utilizada para assegurar que as variáveis possuíssem correlações mínimas suficientes, desse modo justificando seu uso na matriz de dados na análise fatorial. Na análise fatorial, os fatores com autovalores maiores que 1,0 e com variância acumulada acima de 70% foram extraídos por componentes principais, e os eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax, método de rotação ortogonal dos fatores proposto por Kaiser (1958), permitindo assim uma melhor interpretação da variância dos dados. Consideraram-se significativas as cargas fatoriais acima de 0,60. Os valores originais foram inicialmente padronizados para, posteriormente, compor as variáveis utilizadas nas análises multivariadas. Para a construção do banco de dados foi utilizado o software Microsoft Office Excel® (2013) e as análises estatísticas foram realizadas no programa Statistica 7.0.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Materiais de Referência

Para atestar a qualidade das análises e o sucesso na extração dos metais, os resultados das amostras de referência certificadas (NIST SRM 2709 San Joaquin Soil) foram comparados com os teores médios (tabelados) indicados pelo NIST (2010) para o método SW 846 3050B, já que sua execução é semelhante ao EPA SW 3051A, que foi o método realizado neste estudo, possibilitando assim a comparação dos resultados (MINAS GERAIS, 2013).

Os valores recuperados na amostra certificada pelo NIST (NIST SRM 2709 San Joaquin soil) se encontram na Tabela 2. A recuperação dos elementos variou de 70,28 a 137,72%. Os resultados encontram-se na faixa recomendada para todos os elementos avaliados, garantindo, dessa forma, o sucesso na extração dos metais avaliados (NIST, 2010). Apesar do sucesso na extração do arsênio (As) da amostra de referência, não foi detectada a presença desse elemento em nenhuma das áreas do Perímetro Irrigado. Esse resultado está de acordo com Cunha et al. (2014a) que, avaliando teores semitotais de metais pesados no Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, concluíram que os teores de As nas áreas agrícolas da região ficaram abaixo do Limite de Detecção, onde os mesmos atribuem tal fato à pobreza do material de origem nesses solos.

**Tabela 2** - Faixa de concentração e teor médio de metais pesados certificados (NIST SRM 2709 San Joaquin soil) pela U.S. Department of Commerce, utilizados nas análises das áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.

Elemento	VC (NIST)	VCM (NIST)	VD	R
	-----mg.kg <sup>-1</sup> -----			(%)
As	6,4 – 10	8,2	9,41	114,75
Cr	46 – 67	56,5	39,71	70,28
Cu	24 – 28	26	24,16	92,93
Fe	22000 – 26000	24000	21470,65	89,46
Mn	380 – 450	415	419,71	101,13
Ni	59 – 71	65	50,44	77,60
Pb	8,1 – 10	9,05	12,46	137,72
Zn	69 – 87	78	78,62	100,80

VC – Faixa de variação dos valores certificados (NIST 2709); VCM - Valor Certificado Médio (NIST 2709); VD – Valor Determinado no presente estudo (NIST 2709); R = (valor recuperado médio/valor certificado médio) x 100

Segundo Oliveira (1999), solos desenvolvidos a partir de gnaisses, como é o caso da maior parte dos solos da Bacia do Curu, são pobres em metais pesados e apresentam menor potencial de disponibilidade de metais que solos basálticos, o que pode justificar o baixo teor de alguns metais, entre eles o As, nessa região.

Para todas as áreas, todos os outros elementos e em ambas as profundidades estudadas, foram evidenciados teores semitotais acima do Limite de Detecção obtido nas análises por ICP-OES (Tabela 3).

**Tabela 3** - Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) obtidos por ICP – OES a partir das análises dos teores semitotais das áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.

Elemento	LD	LQ
	mg.kg <sup>-1</sup>	
Cr	0,01	0,53
Cu	0,01	0,86
Fe	0,39	39,24
Mn	0,06	6,46
Ni	0,01	0,01
Pb	0,02	1,59
Zn	0,03	3,15

#### 4.2 Teores semitotais e fracionados de metais pesados nas amostras de solo

Os resultados mostraram que, para a maioria dos metais, como Cr (Figura 1), Cu (Figura 3), Fe (Figura 5), Mn (Figura 7), Ni (Figura 9) e Zn (Figura 11), foram encontrados em áreas cultivadas (A1, A2, A4 e A5) teores de metais pesados maiores, estatisticamente, às áreas nativas MN2 e MN3, o que pode ser devido, entre outros fatores, à diferença textural entre esses solos, já que apresentam menor teor de areia (FERNANDEZ et al., 2007). O teor mais elevado de metais na área MN1, em relação à maior parte das áreas, também pode estar relacionada com a diferença textural entre elas, já que esta área se destaca nos teores de silte e argila. A área A3 possui o solo com maior teor de areia e menor teor de argila dentre as áreas agrícolas, em ambas as profundidades, o que justifica o baixo teor de metais, comparando-se com os outros solos, pois, mesmo que haja adição de metais por atividades antrópicas, grande parte pode estar sofrendo lixiviação. As áreas agrícolas também apresentam menor altitude em relação às áreas de mata, o que pode favorecer o maior acúmulo de metais nessas áreas.

Fatores como o material de origem, o relevo, a mineralogia, textura e os processos pedogenéticos que formaram esses solos também podem contribuir significativamente para um elevado teor desses elementos no solo, já que, direta ou indiretamente, podem favorecer a retenção ou a mobilidade desses elementos no solo (PALUMBO et al., 2000).

Outro atributo que pode interferir na mobilidade de metais pesados é o pH (Tabela 1). O pH foi maior nas áreas cultivadas, para ambas as profundidades, variando de 6,69 a 7,91; já nas áreas de mata, esses valores foram inferiores (5,03 a 6,58). É possível que, nas áreas cultivadas, esses níveis de pH ocorram devido à adição de esterco, já que, segundo os agricultores, essas áreas não foram submetidas à calagem. Segundo Silva et al. (2012), a adubação orgânica utilizando esterco pode promover aumento do pH, por um possível efeito alcalino desse esterco. Outra possível causa de elevação do pH são as águas de irrigação. Como relatado posteriormente, é possível que estas tenham, de fato, promovido aumento nos níveis de pH dos solos irrigados. O pH é um dos principais fatores que favorecem a adsorção de elementos no solo (CHAVES e TITO, 2011). De acordo com Casagrande et al (2008), quando há aumento de pH, íons de hidrogênio são liberados do complexo coloidal, favorecendo a adsorção de metais nas superfícies.

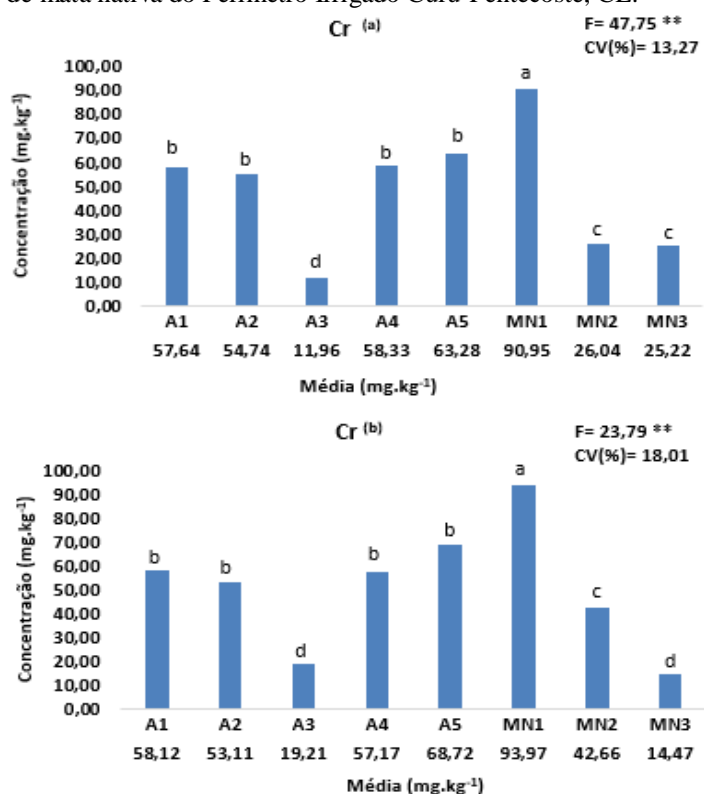
Os valores encontrados sugerem que a faixa de pH dos solos cultivados está, então, favorecendo a retenção desses elementos, já que o aumento do pH do solo promove maior aumento das cargas negativas na superfície dos colóides e, conseqüentemente, aumentando a adsorção. Resultados semelhantes foram descritos por outros pesquisadores em diversos tipos de solo (CORNU et al., 2003; CASAGRANDE et al., 2004). Outro fator são os ácidos orgânicos, pois estes podem formar complexos organometálicos estáveis com Fe e Al, em uma ampla faixa de pH (4,0–7,0) (SPOSITO, 2008).

#### *4.2.1 Cromo (Cr)*

As análises dos teores semitotais indicaram teores de Cr variando de 11,96 a 63,28 mg.kg<sup>-1</sup> na profundidade de 0 – 20 cm e 19,21 a 68,72 mg.kg<sup>-1</sup> na profundidade de 60 – 80 cm, nas áreas cultivadas, enquanto nas áreas de mata nativa esses valores foram de 25,22 a 90,95 mg.kg<sup>-1</sup> e 14,47 a 93,97 mg.kg<sup>-1</sup> nas profundidades de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, respectivamente (Figura 1).

O maior teor de Cr foi observado na área de mata nativa 1 (MN1), para ambas as profundidades avaliadas, sendo que esta foi a única área que apresentou teores acima do valor de prevenção ( $75 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) adotado e indicado pelo CONAMA (2009). Os valores encontrados nessa área são bem divergentes das outras áreas de mata que apresentaram teor bem inferior de Cr. Vale ressaltar que, para todos os elementos e em ambas as profundidades avaliadas, a área MN1 apresentou, predominantemente, maiores teores de metais pesados em relação às áreas agrícolas e áreas de mata nativa avaliadas. Os resultados para as áreas de mata encontrados são semelhantes aos de Biondi et al. (2011), que encontraram teores médios de  $25,68 \text{ mg.kg}^{-1}$  (em Neossolos Flúvicos) e  $90,25 \text{ mg.kg}^{-1}$  (em Neossolos Litólicos) de Pernambuco, sem influência antrópica, indicando a influência do material de origem no teor natural desse metal em solos da região.

**Figura 1-** Teores semitotais de Cromo (Cr) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1 MN2: Mata Nativa 2; MN3: Mata Nativa 3 e CV (%): Coeficiente de Variação. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott (P<0,05). \*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Entre as áreas de cultivo não houve diferença estatística, exceto para a área A3, comprovadamente a área de cultivo com maior teor de areia em ambas as profundidades, o que deve explicar o menor teor de metais nesse solo. Esse raciocínio também é válido para as

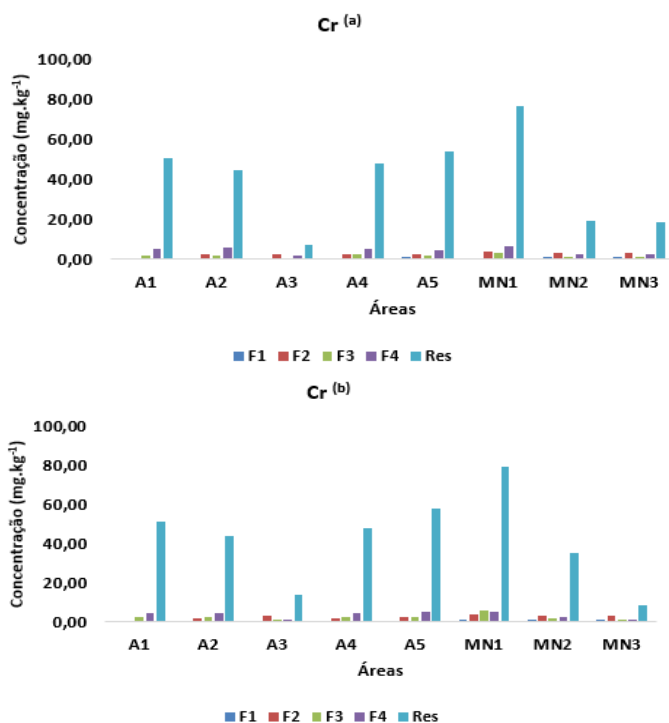


outras áreas de mata que, semelhantemente à área A3, apresentaram acima de 80% do seu solo na fração areia (0-20 cm).

As análises de fracionamento indicaram maior teor de Cr na fração residual, em todas as áreas e profundidades avaliadas (Figura 2), indicando que a maior parte desse metal apresenta baixa mobilidade e disponibilidade. Resultados semelhantes também foram encontrados em outros estudos (ELZINGA e CIRMO, 2010; BIANCHIN, 2011), sendo que na fração residual o Cr pode apresentar mais de 80% do Cr total (KABATA-PENDIAS, 2011).

A baixa mobilidade do Cr no ambiente é devido a tendência desse metal em formar compostos coordenados, complexos e quelatos, conferindo-lhe elevada estabilidade (ELZINGA e CIRMO, 2010).

**Figura 2** – Fracionamento de Cromo (Cr) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1; MN2: Mata Nativa 2 e MN3: Mata Nativa 3. F1: Fração trocável; F2: Fração carbonática; F3: Fração oxidica; F4: Fração orgânica; Res: Fração Residual.

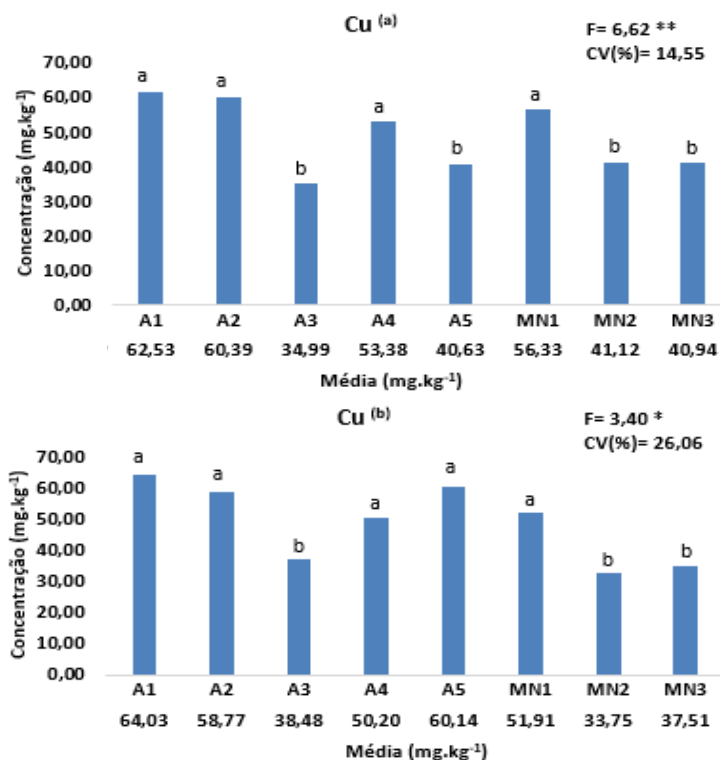
Em níveis de pH mais elevado, o principal fator de imobilização deste elemento passa a ser a precipitação, predominando a valores de pH maior que 5,0 (ALCÂNTARA et al., 2000). O  $\text{Cr}^{3+}$  também apresenta tendência em formar complexos com a matéria orgânica e ser adsorvido a óxidos, entretanto, o aumento do pH pode favorecer a substituição do  $\text{Fe}^{3+}$  pelo  $\text{Cr}^{3+}$  nas redes cristalinas dos minerais, podendo também formar precipitados insolúveis como o  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (McBRIDE, 1994). Segundo Franco (2008), há formação de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  na faixa de

pH entre 6,0 e 11, sendo este, provavelmente, um dos fatores mais importantes na imobilização de Cr na maior parte das áreas estudadas.

#### 4.2.2 Cobre (Cu)

Com relação ao Cu, os teores semitotais variaram, para a camada de 0 – 20 cm, de 34,99 a 62,53 mg.kg<sup>-1</sup>, enquanto que na profundidade de 60 – 80 cm os valores ficaram entre 38,48 e 64,03 mg.kg<sup>-1</sup>, nas áreas cultivadas; já nas áreas de mata nativa esses valores foram de 40,94 a 56,33 mg.kg<sup>-1</sup> (0 – 20 cm) e 33,75 a 51,91 mg.kg<sup>-1</sup> (60 – 80 cm). A área A1 apresentou teor um pouco acima do valor de prevenção (60 mg.kg<sup>-1</sup>) adotado pelo CONAMA (CONAMA, 2009) em ambas as profundidades e as áreas A2 e A5 levemente acima desse valor nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, respectivamente (Figura 3). Os maiores teores de Cu foram verificados nas áreas A1, A2, A4 e MN1 para a profundidade de 0 – 20 cm e A1, A2, A4, A5 e MN1 para a camada de 60 – 80 cm.

**Figura 3** - Teores semitotais de Cobre (Cu) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1 MN2: Mata Nativa 2; MN3: Mata Nativa 3 e CV (%): Coeficiente de Variação. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott (P<0,05). \*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. \*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

A área MN3 indicou teores semitotais de Cu inferior às áreas A1, A2, A4 e A5, sendo, possivelmente, resultado das diferenças texturais entre essas áreas. A área A3 indicou teor semelhante às áreas MN2 e MN3, indicando que os metais presentes em A3 são de origem natural ou, mesmo que estejam sendo adicionados ao solo, podem estar sendo perdidos por lixiviação devido ao elevado teor de areia. Apesar de um possível incremento de Cu e outros metais pesados pelo uso de insumos agrícolas é importante, porém, destacar que não foram avaliados, neste estudo, a presença de metais nos insumos utilizados, bem como, não há indicativo da presença de metais na bula dos agrotóxicos utilizados pelos agricultores.

O Cu apresenta baixa mobilidade no solo devido à interação com a matéria orgânica (COSTA, 2009), porém, caso esteja presente na solução do solo, pode ser absorvido pelas plantas e resultar em fitotoxicidade ou mesmo ser lixiviado para camadas subsuperficiais.

Na solução do solo, sob baixas concentrações, o Cu pode ser imobilizado, devido à ação dos ácidos húmicos (McBRIDE, 1989) mas, uma vez atingida a capacidade de retenção dos metais pelo solo, estes podem ser solubilizados e lixivados até a lençol freático (MATTIAS et al., 2004). De acordo com o fracionamento, o maior teor de Cu (0 – 20 cm), está na fração residual (Res) e na fração orgânica (F4) (Figura 4).

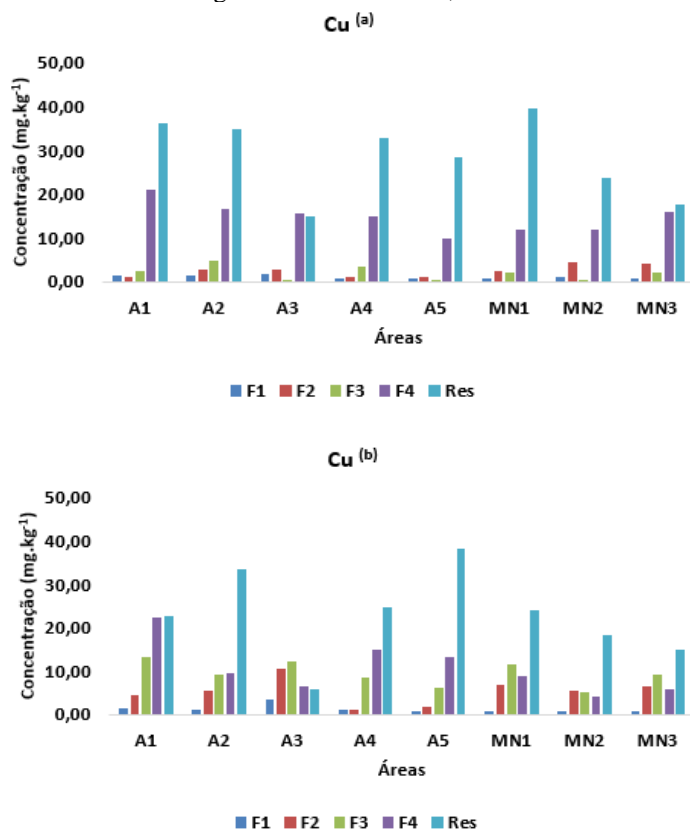
Esse resultado está de acordo com outros estudos que indicam que uma das principais associações do Cu no solo se dá com a matéria orgânica, porém podendo ser encontrado também na fração residual (NASCIMENTO e FONTES, 2004; SILVEIRA et al., 2006). A matéria orgânica possui sítios coordenadores que podem complexar metais pesados, sendo que essa associação se dá por meio de complexos de esfera interna, reduzindo a disponibilidade de metais e evitando toxidez às plantas (KOMÁREK et al., 2008). Essa tendência em formar complexos estáveis com materiais orgânicos se deve à interação com os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos presentes nessa fração através do compartilhamento de elétrons (MAHANTA e BHATTACHARYYA, 2011).

A aplicação continuada de agrotóxicos pode causar a contaminação do solo com cobre (KOMÁREK et al., 2008), porém a formação de complexos entre Cu e a matéria orgânica pode ser um fator positivo já que, diminuindo a disponibilidade, reduzem-se também possíveis problemas de fitotoxicidade.

Já na profundidade de 60 – 80 cm, além das frações residual (Res) e orgânica (F4), é evidente maior participação da fração oxídica (F3) na retenção de Cu, principalmente nas áreas de mata. É possível que haja grande concentração de óxidos nessa camada, já que os

óxidos, assim como a matéria orgânica, são responsáveis pela intensidade da adsorção específica de Cu (SILVEIRA e ALLEONI, 2003). Outro fator é o maior teor de argila presente nessas áreas e nessa profundidade, em relação à sua camada superficial, o que pode favorecer a adsorção dos metais nas frações citadas.

**Figura 4** - Fracionamento de Cobre (Cu) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1; MN2: Mata Nativa 2 e MN3: Mata Nativa 3; F1: Fração trocável; F2: Fração carbonática; F3: Fração oxidica; F4: Fração orgânica; Res: Fração Residual.

#### 4.2.3 Ferro (Fe)

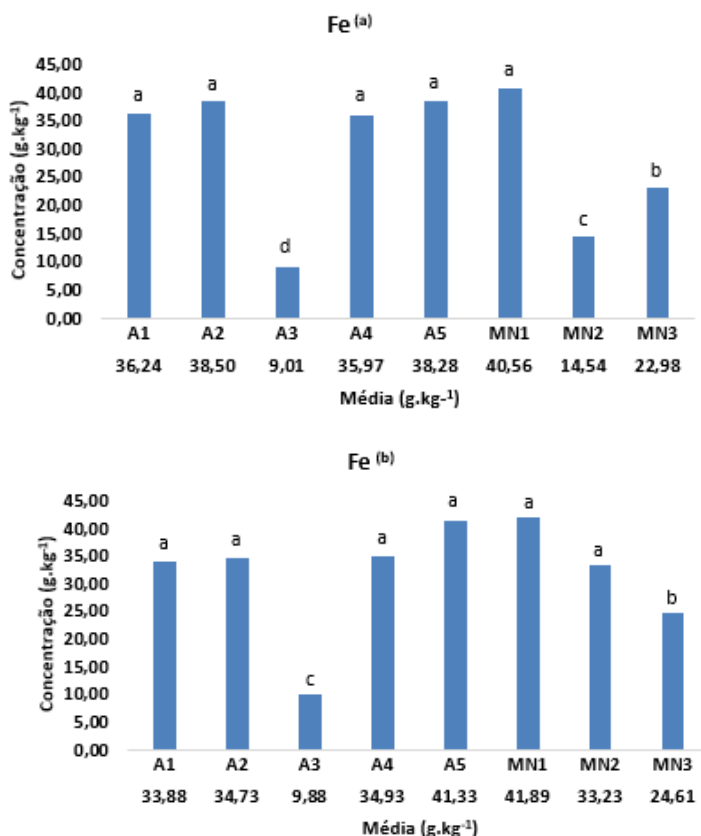
O Fe foi, dentre os metais avaliados, um dos de maior teor neste estudo. Os teores semitotais variaram de 9,01 a 38,50 g.kg<sup>-1</sup> (0 – 20 cm) e 9,88 a 41,33 g.kg<sup>-1</sup> (60 – 80 cm), nas áreas cultivadas, enquanto que nas áreas de mata nativa esses valores variaram de 14,54 a 40,56 g.kg<sup>-1</sup> (0 – 20 cm) e de 24,61 a 41,89 g.kg<sup>-1</sup> (60 – 80 cm) (Figura 5).

Os maiores teores de Fe foram encontrados nas áreas A1, A2, A4, A5 e MN1 para a camada de 0 – 20 cm, não havendo diferença estatística; já na camada de 60 – 80 cm, os

resultados foram estatisticamente semelhantes entre as áreas de maior teor de Fe (A1, A2, A4, A5, MN1 e MN2).

Resultados semelhantes foram descritos por Biondi et al. (2011) em Neossolos Flúvicos e Litólicos de Pernambuco (23,36 a 42,13 g.kg<sup>-1</sup>) atribuindo esses teores ao material de origem sendo, provavelmente, o maior responsável pelo teor de Fe também nas áreas do Perímetro Irrigado Curu – Pentecoste.

**Figura 5** - Teores semitotais de Ferro (Fe) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1 MN2: Mata Nativa 2; MN3: Mata Nativa 3 e CV (%): Coeficiente de Variação. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott (P<0,05). \*\*Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Os resultados encontrados em quase todas as áreas se aproxima da concentração média mundial de Fe nos solos, que é de 40 g.kg<sup>-1</sup> (BOWEN, 1979). No Brasil, de acordo com Melfi et al. (1979), solos com horizontes relativamente pobres em Fe (ou seja, teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 50 g.kg<sup>-1</sup>) ocupam 36,2% do território brasileiro; horizontes com teores de Fe variando entre 50 e 250 g.kg<sup>-1</sup> representam 58,8% da superfície, enquanto os de maior concentração (com mais de 250 g.kg<sup>-1</sup> de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), apenas 5%.

O Fe é um dos principais constituintes do solo, já que é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (COX, 1997), o que justifica seus elevados teores, comparado aos outros elementos. Segundo Biondi et al. (2011), a falta de valores orientadores de Fe em solos, definidos por órgãos ambientais, deve-se ao fato desse elemento, assim como o Mn, ocorrer naturalmente no solo devido à sua abundância e intensa dinâmica que possui diversos estados de oxidação no solo e cuja especiação é dependente do pH e potencial de oxirredução.

Desse modo, é importante atentar para as condições a que esses solos estão submetidos. Os solos agrícolas avaliados se encontram, predominantemente, em regiões de baixada, próximos ao leito do Rio Curu e estão sob irrigação periódica desde a implantação das culturas. Essa situação pode indicar a ocorrência de ciclos de umedecimento e secagem, podendo levar à redução de elementos como Fe e Mn, aumentando a disponibilidade de metais no solo (KHODAVERDILOO et al., 2012); outra situação é uma possível elevação dos níveis do lençol freático, podendo ocasionar a ascensão de metais pesados de camadas mais profundas para camadas superficiais. Essas situações podem, de fato, contribuir para o incremento no teor de metais pesados nessas áreas.

A fração com maior teor de Fe foi a residual, bem superior às outras frações avaliadas em todas as áreas e para ambas as profundidades, indicando que a maior parte desse elemento apresenta baixa disponibilidade no solo (Figura 6).

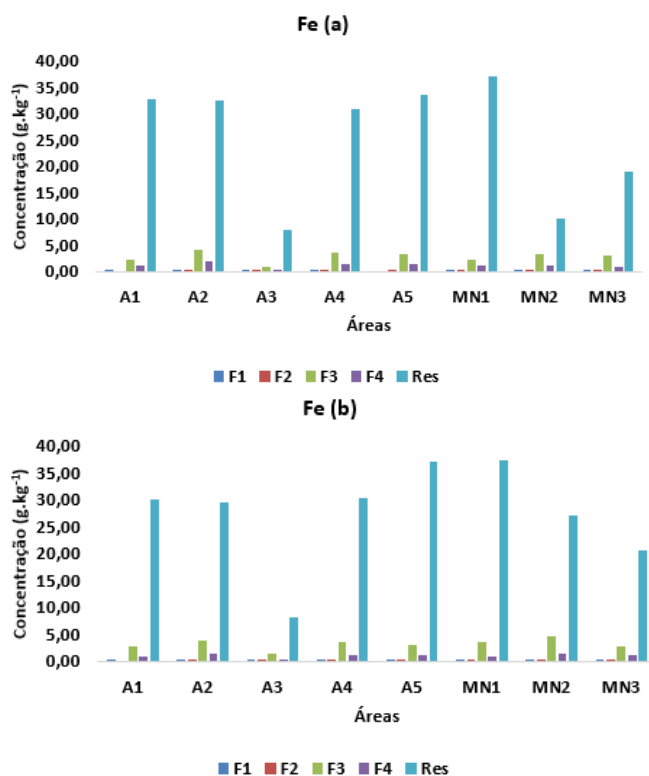
Os teores de Fe na fração residual indicam que a maior parte desse metal pode estar presente dentro da rede cristalina de minerais primários, apresentando reduzida solubilidade e evidenciando pouca relevância em estudos ambientais. Segundo Yu et al. (1997) o Fe pode estar presente em silicatos, já que estes também apresentam habilidade em adsorver especificamente íons metálicos. Isso ocorre devido a grupos Al – OH e Si – OH, presentes nas extremidades das lâminas dos silicatos e que apresentam propriedades similares aos grupos OH da superfície dos óxidos, apresentando capacidade de adsorver íons de forma específica.

A predominância de Fe na fração residual também indica que a maior parte deste elemento pode estar presente na forma de óxidos de Fe bem cristalizados e outros minerais mais resistentes (SILVA e VITTI, 2008), desta forma, não sendo solubilizado nas extrações anteriores. Segundo McBride (1994) a maioria dos cátions metálicos apresenta baixa mobilidade nos solos devido à forte adsorção nos minerais e na matéria orgânica.

O pH certamente é outro fator que está influenciando na adsorção dos metais avaliados. Amaral Sobrinho et al. (2009) afirmam que a solubilidade para metais trivalentes (como Fe<sup>3+</sup>

e  $\text{Al}^{3+}$ ) diminuem 1000 vezes a cada unidade de pH elevada e em metais divalentes (como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) cerca de 100 vezes. Essa afirmação indica que o aumento de pH nas áreas agrícolas, quando comparados com as áreas nativas, está favorecendo a retenção e, conseqüentemente, a redução da disponibilidade destes elementos em frações de menor mobilidade.

**Figura 6** - Fracionamento de Ferro (Fe) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1; MN2: Mata Nativa 2 e MN3: Mata Nativa 3. F1: Fração trocável; F2: Fração carbonática; F3: Fração oxidica; F4: Fração orgânica; Res: Fração Residual.

#### 4.2.4 Manganês (Mn)

O Mn também apresentou, comparativamente aos outros metais, elevados teores, variando nas áreas cultivadas de 68,13 a 702,63  $\text{mg.kg}^{-1}$  (0 – 20 cm) e 39,21 a 678,81  $\text{mg.kg}^{-1}$  (60 – 80 cm), enquanto que nas áreas de mata nativa esses valores foram de 122,38 a 705,97  $\text{mg.kg}^{-1}$  (0 – 20 cm) e 87,07 a 735,14  $\text{mg.kg}^{-1}$  (60 – 80 cm) (Figura 7).

As áreas agrícolas A1, A2 e A4 apresentaram teor de Mn maior na camada mais superficial (em relação à camada subsuperficial) sendo, possivelmente, um indicativo de adição desse elemento pelos insumos agrícolas utilizados nessas áreas ou mesmo de eventuais

alterações do potencial redox que levam ao acúmulo de Mn na superfície. Entretanto, o maior teor de Mn, verificado em MN1, pode indicar contribuição da fração argila nos teores desse metal na região. Os menores teores na camada de 0 – 20 cm foram em A3 e MN2, áreas que não divergem estatisticamente entre si.

De forma semelhante ao que ocorre com o Fe e outros metais sujeitos à redução, o uso da irrigação e, uma possível elevação do lençol freático nas áreas irrigadas, podem, devido aos ciclos de umedecimento e secagem, alterar o potencial de oxirredução do Mn, levando à sua maior mobilização e, conseqüentemente, maior disponibilização (KHODAVERDILOO et al., 2012). Esse fenômeno é um dos fatores mais importantes no controle das propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos irrigados (HAN et al., 2001), sendo que a redistribuição de metais em diferentes frações do solo sob irrigação, em condições semiáridas, ainda é carente de estudos.

De acordo com Khodaverdilloo et al. (2012), sob condições saturadas, devido ao baixo potencial redox no solo, óxidos de Fe e Mn são reduzidos em condições anaeróbicas e, como consequência, metais pesados são liberados e redistribuídos entre os componentes da fase sólida. É possível que, nas áreas avaliadas, parte do teor semitotal da maioria dos metais pesados nas áreas agrícolas, frente a maior parte das áreas nativas, também seja não apenas devido à textura do solo, mas também proveniente da redistribuição de metais para frações quantificáveis, proporcionando, assim, maiores teores de metais nas áreas irrigadas de maior percentual de solo na fração silte e argila.

Segundo Si et al (2006), os ciclos de umedecimento e secagem, juntamente com a temperatura e as propriedades do solo, podem ainda influenciar o tipo e a velocidade de diferentes reações entre o solo e os metais. Segundo esses pesquisadores, temperaturas elevadas podem aumentar a velocidade das reações, já os ciclos de umedecimento e secagem podem forçar a ocorrência dessas reações. Tais reações podem levar a alterações quanto à disponibilidade desses elementos no solo.

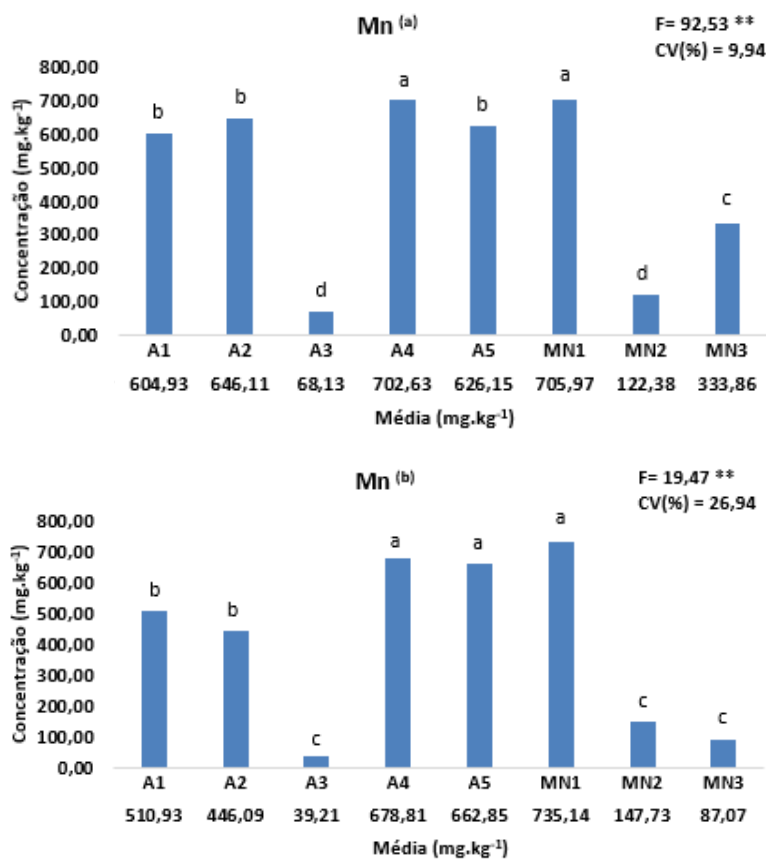
Na camada subsuperficial, A4, A5 e MN1 apresentaram os maiores teores e as áreas A3, MN2 e MN3 os menores teores de Mn. Silva (2010) avaliando diversos solos cultivados e nativos em solos de Petrolina (PE) também encontrou resultados divergentes, onde em algumas áreas agrícolas o Mn foi superior à área nativa e, em outras, inferior. Cunha et al. (2014a), avaliando a presença de metais pesados em áreas agrícolas de Pentecoste, também encontraram, nessas áreas, teor de Mn superior à área de mata nativa, indicando que esses



resultados podem estar relacionados à formação de óxidos, devido ao intemperismo intenso, e às atividades agrícolas.

Apesar da possibilidade de adição de Mn pelo uso de insumos agrícolas nesses solos, é importante lembrar que grande parte do Mn normalmente está associado ao material de origem (KABATA-PENDIAS, 2011), apresentando, portanto, influência natural na geoquímica dos solos.

**Figura 7-** Teores semitotais de Manganês (Mn) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



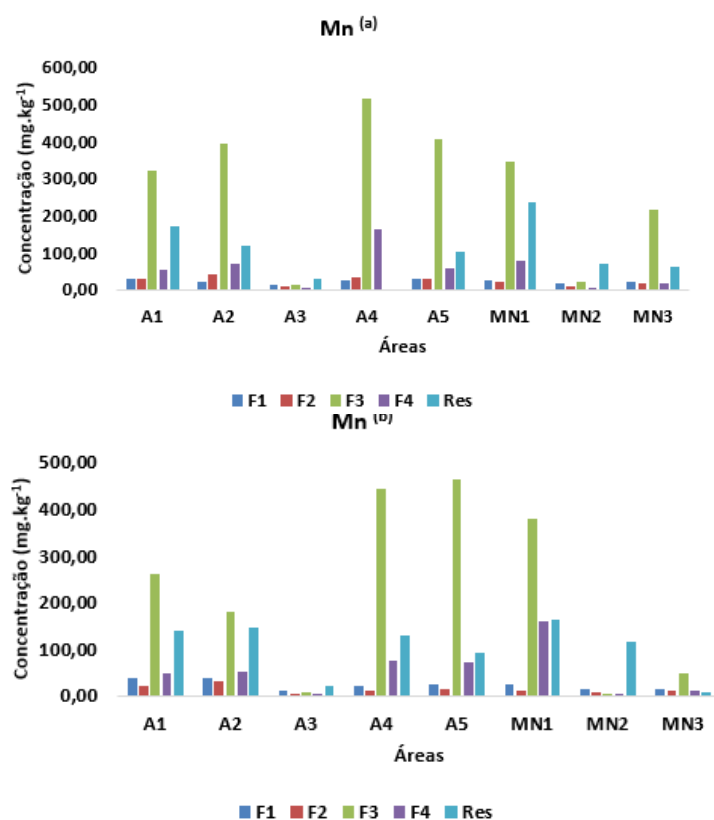
Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1 MN2: Mata Nativa 2; MN3: Mata Nativa 3 e CV (%): Coeficiente de Variação. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott (P<0,05). \*\*Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

A análise de fracionamento mostrou que a fração oxídica (F3) foi a que registrou maior teor de Mn para as áreas A1, A2, A4, A5, MN1 e MN3, para ambas as profundidades (Figura 8). A predominância de Mn nessa fração pode ser esperada, já que este elemento também é um dos constituintes naturais dos óxidos (ALLOWAY, 2013). Também foram verificados teores significativos de Mn na fração orgânica e residual de algumas áreas.

Os óxidos de manganês possuem uma química bastante complexa em função de diversos fatores como, por exemplo, seus vários estados de oxidação, que envolvem Mn<sup>2+</sup>,

Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup>, onde o íon Mn<sup>2+</sup> normalmente está adsorvido no complexo de troca ou mesmo na solução do solo, já o Mn<sup>3+</sup> na forma de óxido de alta reatividade (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o Mn<sup>4+</sup> como óxido insolúvel, inaproveitável às plantas (BATISTA e BATISTA, 1981). A solubilidade do Mn é afetada pelo pH, potencial redox e complexação (LINDSAY, 1979), onde sua atividade diminui com o aumento do pH sendo, por isso, aceitável afirmar que grande parte do Mn nos solos avaliados possui baixa disponibilidade e, conseqüentemente, oferece menor risco de contaminação para as culturas já que, o maior teor de Mn se encontra em frações de menor disponibilidade.

**Figura 8** - Fracionamento de Manganês (Mn) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1; MN2: Mata Nativa 2 e MN3: Mata Nativa 3. F1: Fração trocável; F2: Fração carbonática; F3: Fração oxídica; F4: Fração orgânica; Res: Fração Residual.

A área A4 (0 – 20 cm) não apresentou valor residual de Mn. A soma das 4 primeiras frações foi superior ao teor semitotal, indicando ausência da fração residual. Um dos fatores que pode ter contribuído para isso são possíveis problemas de seletividade da análise de fracionamento. Diversos trabalhos relatam problemas durante os procedimentos de extração sequencial que, eventualmente, podem vir a ocorrer durante as análises como, por exemplo, a

não seletividade dos extratores e possíveis redistribuições do metal entre fases (SHAN e CHEN, 1993; AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Mossop e Davidson (2003), comparando procedimentos de extração sequencial, também encontraram valores divergentes entre a soma das fases do fracionamento e os teores semitotais de diversos metais, onde evidenciaram recuperação de até 155% para o Mn, 148% para Fe e até 150% para Zn. Neste estudo é possível que parte do Mn tenha sido incorporado da fração residual para outras frações ou mesmo que não esteja presente nessa fração.

#### 4.2.5 Níquel (Ni)

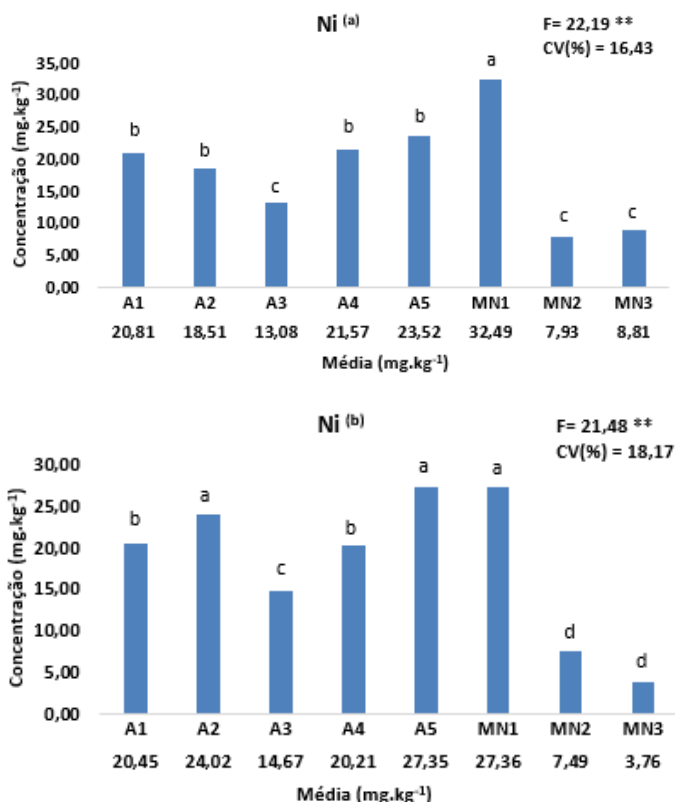
As áreas avaliadas indicaram, de um modo geral, baixos teores semitotais de Ni no solo, com o Ni variando de 13,08 a 23,52 mg.kg<sup>-1</sup> na profundidade de 0 – 20 cm e 14,67 a 27,35 mg.kg<sup>-1</sup> na profundidade de 60 – 80 cm nas áreas cultivadas, enquanto que nas áreas de mata nativa esses valores foram de 7,93 a 32,49 mg.kg<sup>-1</sup> e 3,76 a 27,36 mg.kg<sup>-1</sup> nas profundidades de 0 – 20 e 60 – 80 cm respectivamente (Figura 9).

Na camada de 0 – 20 cm foi observado maior teor de Ni no solo nativo MN1, seguido pelas áreas cultivadas A1, A2, A4 e A5. Já na camada de 60 – 80 cm os maiores teores de Ni foram observados nas áreas A2, A5 e MN1. Apenas a área MN1 (0 – 20 cm) apresentou teor maior que o valor de prevenção (30 mg.kg<sup>-1</sup>) estipulado pelo CONAMA (CONAMA, 2009).

O teor de Ni nos solos tem forte dependência com o material de origem, sendo que, em regiões áridas e semiáridas geralmente o teor deste elemento é alto onde, na superfície do solo, ocorre devido a processos de formação e por atividades antropogênicas (KABATA-PENDIAS, 2011). Desse modo, é importante considerar o teor elevado presente na área MN1 como indicador natural deste elemento, ou mesmo, semelhantemente a outros metais, pode ser resultado da textura mais argilosa nessa área. É possível também que esteja ocorrendo influência antrópica, visto que nas áreas A1, A2, A4 e A5 o teor de Ni foi, estatisticamente, superior às áreas MN2 e MN3. McGrath (2013), afirma ainda que o Ni pode ser incorporado ao solo através do uso de fertilizantes fosfatados, podendo estes conter até 300 mg.kg<sup>-1</sup> de Ni.

O fracionamento de Ni, diferente dos elementos até aqui discutidos, indicou distribuição irregular nas frações avaliadas na camada superficial (Figura 10), com exceção das áreas A1, A5 e MN1, onde maior parte está presente na fração residual. Também foi verificada presença desse elemento na fração trocável (F1) e carbonática (F2), porém fica evidente ainda a participação da fração oxídica (F3) e orgânica (F4) na retenção do metal.

**Figura 9** - Teores semitotais de Níquel (Ni) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.

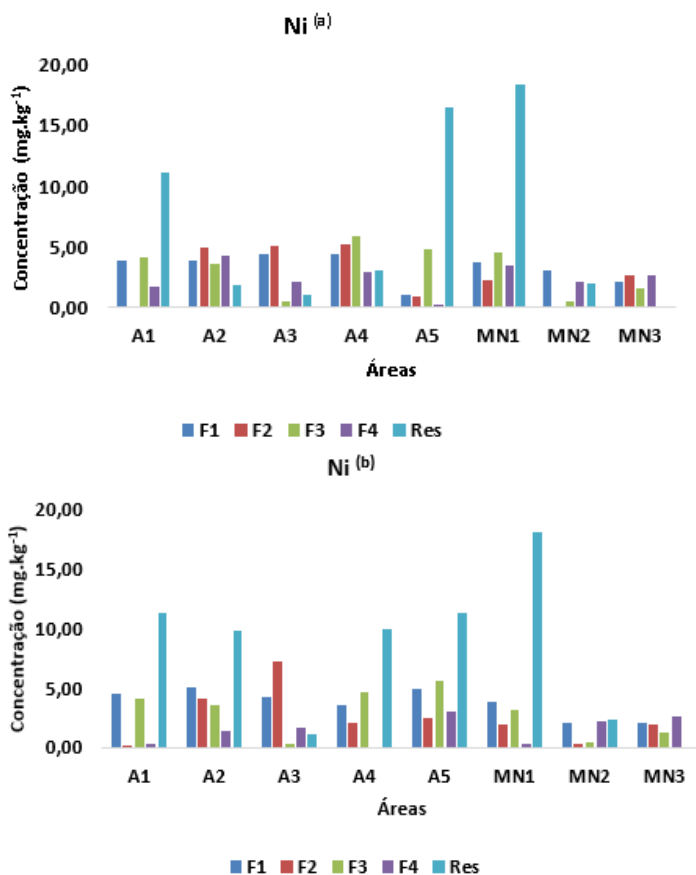


Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1 MN2: Mata Nativa 2; MN3: Mata Nativa 3 e CV (%): Coeficiente de Variação. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott ( $P < 0,05$ ). **\*\***Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Na camada subsuperficial o Ni está presente, em maior concentração, na fração residual das áreas A1, A2, A4, A5 e MN1, indicando que a maior parte, provavelmente, é natural dos solos da região. Também foi verificada presença de Ni na fração trocável (F1) e oxídica (F3) da maior parte dos solos agrícolas, exceto no solo A3, onde ficou mais ligado à fração carbonática.

McGrath (2013) afirma que a reação do solo apresenta influência elevada na adsorção de Ni, onde este se precipita facilmente na superfície dos óxidos. Em solos ácidos predomina a ligação a sulfatos, enquanto que em solos mais alcalinos (até pH 8,0) predomina na forma de carbonatos e complexos orgânicos. Stevenson (1991) destaca que esses complexos ocorrem em grande parte com os ácidos fúlvicos e húmicos, formando combinações insolúveis com o ácido húmico e solúveis com o ácido fúlvico.

**Figura 10** – Fracionamento de Níquel (Ni) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1; MN2: Mata Nativa 2 e MN3: Mata Nativa 3. F1: Fração trocável; F2: Fração carbonática; F3: Fração oxidica; F4: Fração orgânica; Res: Fração Residual.

Deve-se considerar ainda que parte do Ni presente na camada superficial pode estar, de alguma forma, sofrendo lixiviação nas áreas agrícolas, pela influência da irrigação, já que, depois do Cd, o Ni é considerado o metal pesado mais móvel no solo (ANTONIADIS e TSADILAS, 2007) ou mesmo que parte esteja sendo removido pelas culturas, já que em algumas áreas agrícolas foi observado menor teor na camada superficial.

De acordo com Uren (1992), o Ni, na solução do solo encontra-se principalmente na forma de aquocomplexo  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ , que é um complexo resultante da interação das moléculas de água com íons de metais de transição, comumente é representado apenas pelo cátion divalente  $Ni^{2+}$ , podendo, ainda, formar complexos como o  $NiSO_4$ , o  $NiOH^+$  e complexos orgânicos com ácido fúlvico e ácido cítrico.

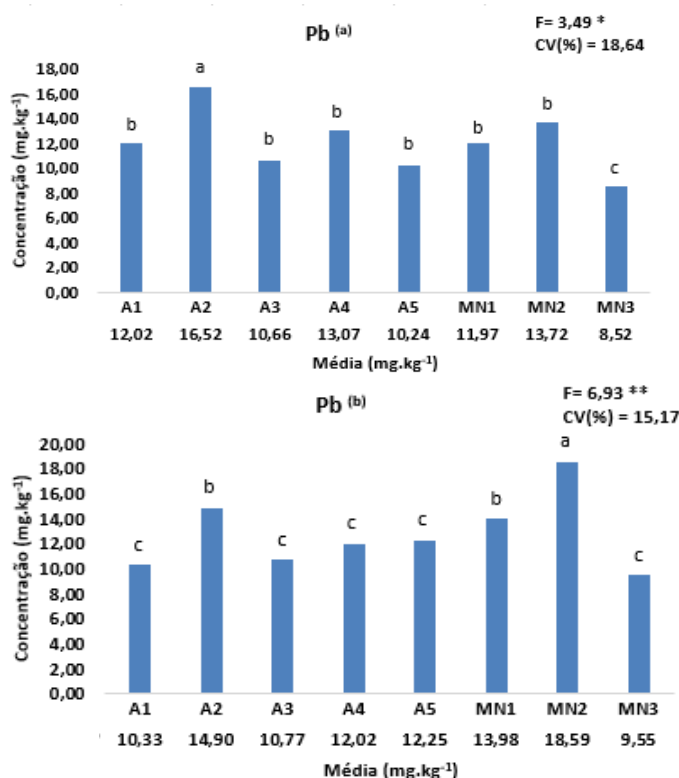
Na fase sólida do solo o Ni pode se ligar à fração inorgânica por meio dos óxidos de Fe e também complexado a matéria orgânica (KABATA-PENDIAS, 2011). Embora tenha sido

verificada presença de Ni em frações de maior mobilidade, deve-se considerar que nas condições encontradas esse elemento apresenta reduzida probabilidade de causar prejuízos ao ambiente, já que os valores são inferiores ao seu valor de prevenção (CONAMA, 2009).

#### 4.2.6 Chumbo (Pb)

Os resultados das análises indicaram teores semitotais de Pb variando de 10,24 a 16,52 mg.kg<sup>-1</sup> na profundidade de 0 – 20 cm e de 10,33 a 14,90 mg.kg<sup>-1</sup> na profundidade de 60 – 80 cm nas áreas cultivadas, enquanto que nas áreas de mata nativa esses valores ficaram entre 8,52 e 13,72 mg.kg<sup>-1</sup> na camada superficial e 9,55 a 18,59 mg.kg<sup>-1</sup> na camada subsuperficial (Figura 11).

**Figura 11-** Teores semitotais de Chumbo (Pb) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1 MN2: Mata Nativa 2; MN3: Mata Nativa 3 e CV (%): Coeficiente de Variação. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott (P<0,05). \* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. \*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

A maior concentração, para a camada superficial, foi observada na área A2. Já na camada subsuperficial destaca-se a área MN2, seguida das áreas A2 e MN1, como as de maior teor de Pb.

Esses resultados são inferiores ao valor de prevenção ( $72 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) estabelecido pelo CONAMA (2009). Cunha et al. (2014a), avaliando teores semitotais de Pb no Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, encontraram teores ainda menores (média de  $2,35 \text{ mg.kg}^{-1}$  para a camada de 0 - 20 cm). Seus resultados indicaram taxa de recuperação de 47%. Segundo os mesmos, tal fato pode ser atribuído ao método utilizado, em bloco digestor aberto (USEPA 3050B), resultando em possíveis perdas por volatilização. No entanto, os valores encontrados neste estudo, para praticamente todas as áreas, estão dentro do intervalo de teor médio de Pb nos solos ( $10$  e  $30 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) (DAVIES, 1990).

O Pb apresentou teores semelhantes na sua distribuição entre as duas profundidades. Segundo Costa (2009) concentrações homogêneas com a profundidade podem ser resultado tanto da lixiviação como de atividades agrícolas.

Normalmente o Pb ocorre na forma iônica  $\text{Pb}^{2+}$ , sendo encontrado em silicatos substituindo o  $\text{K}^+$  ou em carbonatos, substituindo  $\text{Ca}^{2+}$ , já que apresenta características químicas semelhantes ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que determina habilidade em deslocar tais elementos (KABATA-PENDIAS, 2011).

As análises de fracionamento de Pb, semelhantemente às análises de Ni, indicaram distribuição irregular do metal entre as áreas, porém, na camada superficial, destaca-se a ligação preferencial de Pb por material orgânico para quase todas as áreas (Figura 12).

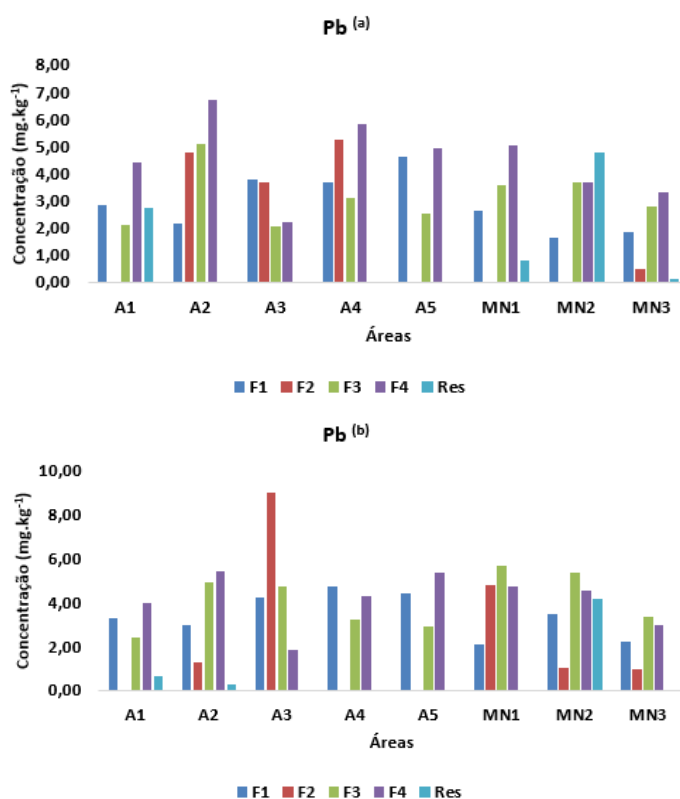
Esses resultados corroboram a afirmação de Alloway (2013) que afirma que o comportamento do Pb, em estudos de fracionamento, tende a predominar em frações orgânicas ou residuais. Na camada subsuperficial o maior teor de Pb nas áreas agrícolas se deu entre as frações trocável e orgânica, exceto na área A3 que, semelhantemente ao Ni, também apresentou maior teor na fração carbonática.

Apesar do Pb estar bem distribuído entre as frações, suas concentrações bem reduzidas em relação ao valor de prevenção do CONAMA (CONAMA, 2009), indicam, no atual contexto, baixo risco de poluição ambiental.

O Pb é considerado um dos metais de menor mobilidade no solo, podendo formar complexos com a matéria orgânica, ser quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxidos ou fosfato em condições de pH elevado (McBRIDE,

1994). Segundo Smith et al. (1995), o íon  $Pb^{2+}$  pode formar complexos de alta estabilidade com ligantes inorgânicos e orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos), podendo ainda reagir com carbonatos, sulfetos e fosfatos formando compostos de baixa solubilidade. O Pb também pode estar associado a minerais de argila e em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Essas informações corroboram os dados encontrados neste estudo, onde foram encontrados teores de Pb ligados à matéria orgânica, a carbonatos, em algumas áreas, aos óxidos e na fração trocável, mesmo que em concentrações baixas.

**Figura 12** - Fracionamento de Chumbo (Pb) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1; MN2: Mata Nativa 2 e MN3: Mata Nativa 3; F1: Fração trocável; F2: Fração carbonática; F3: Fração oxídica; F4: Fração orgânica; Res: Fração Residual.

Horizontes superficiais de solo podem acumular Pb oriundo de deposição atmosférica ou mesmo de atividades industriais e agrícolas. Apesar de ser um elemento de baixa solubilidade e mobilidade apresentando, portanto, absorção reduzida pelas plantas, deve-se haver prudência no uso de produtos que podem apresentar este elemento em sua composição pois o Pb permanece no ambiente por um longo período de tempo (DAVIES, 1990; KABATA-PENDIAS, 2011) e a contínua aplicação de produtos que o tenham em sua

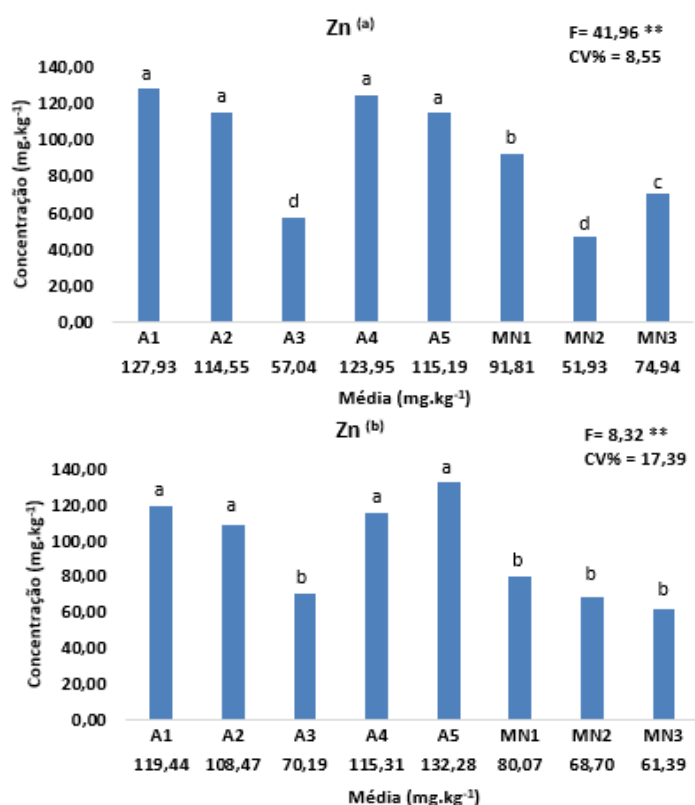


composição, mesmo que em baixas concentrações, pode levar à acumulação desse metal no solo ou mesmo atingir corpos hídricos e entrar na cadeia trófica.

#### 4.2.7 Zinco (Zn)

Os níveis de Zn variaram de 57,04 a 127,93 mg.kg<sup>-1</sup> (0 – 20 cm) e 70,19 a 132,28 mg.kg<sup>-1</sup> (60 – 80 cm), nas áreas cultivadas; já nas áreas de mata nativa esses valores foram de 51,93 a 91,81 mg.kg<sup>-1</sup> (0 – 20 cm) e 61,39 a 80,07 mg.kg<sup>-1</sup> (60 – 80 cm) (Figura 13). Os maiores teores de Zn, para ambas as profundidades avaliadas, foram observados nas áreas A1, A2, A4 e A5. Em solos de pH acima de 6,0, como no caso das áreas agrícolas aqui estudadas, é comum a adsorção de Zn em óxidos e aluminossilicatos, podendo também formar complexos com a matéria orgânica, resultando na redução de sua solubilidade (McBRIDE, 1994).

**Figura 13** - Teores semitotais de Zinco (Zn) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1 MN2: Mata Nativa 2; MN3: Mata Nativa 3 e CV (%): Coeficiente de Variação. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott (P<0,05). \*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Os maiores teores semitotais de Zn foram observados em áreas com maior valor de pH, para ambas as profundidades, ou seja, quase todas as áreas agrícolas (A1, A2, A4 e A5). Esses resultados estão de acordo com Casagrande et al. (2008) que afirmam que há uma forte dependência da adsorção de Zn em relação ao pH, independentemente da profundidade do solo, sendo que essa adsorção aumenta drasticamente com o aumento do pH, o que pode ter favorecido a maior concentração desse metal nessas áreas. Por outro lado, menores teores de Zn foram encontrados nos solos de mata nativa, em conformidade com Kabata-Pendias (2011), que afirma que em solos sem influência antrópica os teores de Zn variam de 20 a 110 mg.kg<sup>-1</sup>, com uma média de 90 mg.kg<sup>-1</sup>.

É possível que este elemento esteja sendo adicionado ao solo nas áreas agrícolas através da adubação orgânica ou como resíduo do NPK utilizado, sendo adsorvido nas partículas do solo e da matéria orgânica, já que, segundo Gonçalves Júnior et al (2012), a adição de NPK como fertilizante mineral proporciona aumento de metais pesados (Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) no solo. Entretanto, como relatado na análise de correlação de Pearson, é possível que o Zn presente nas áreas agrícolas seja, essencialmente, de origem litogênica, devido à sua correlação com outros metais.

De acordo com as análises de fracionamento, as maiores concentrações de Zn estão nas frações residual (Res) e oxídica (F3) na maioria dos solos e profundidades (Figura 14). Isso está de acordo com Hadlich e Ucha (2013) que, avaliando a disponibilidade de Zn em solos agrícolas que recebem adubação orgânica e fertilização mineral, verificaram que a maior parte do Zn está ligado a essas frações.

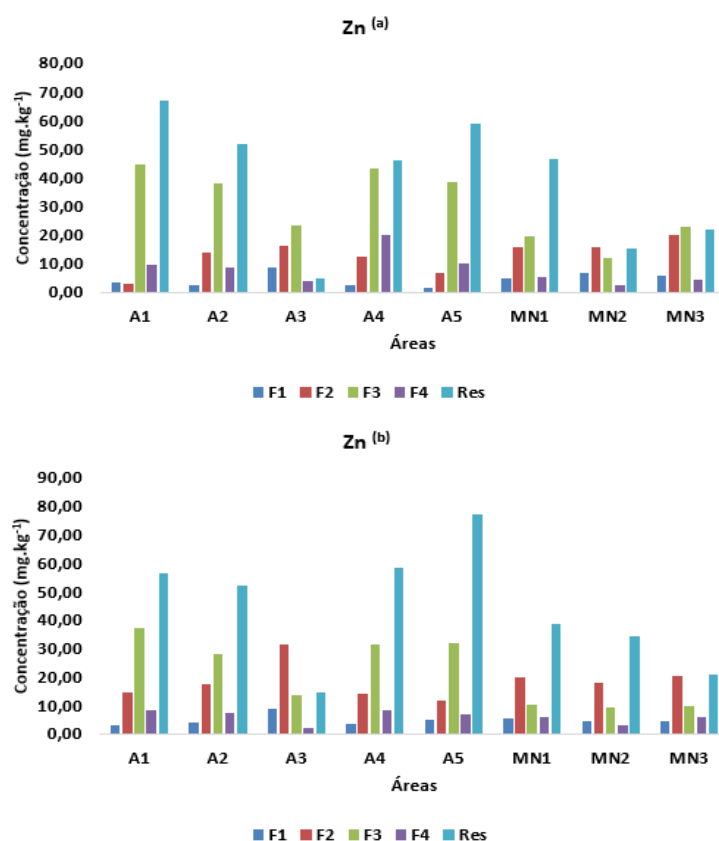
Segundo Domingues (2009), o Zn pode estar presente na solução do solo, complexado a compostos orgânicos solúveis, na forma trocável, retido em sítios da matéria orgânica, ocluso em sesquióxidos hidratados, precipitado, imobilizado em restos orgânicos e inorgânicos e nas redes cristalinas dos minerais primários e secundários.

Silveira et al. (2003) e Alleoni et al. (2004) avaliando a ação do pH e da força iônica na retenção e distribuição de Zn nas fases sólidas e em solução de solos e em biossólidos observaram que o Zn das amostras originais de solo esteve presente em frações de baixa mobilidade (residual e ligado aos óxidos de Fe). Segundo Moraghan e Mascagni (1991), acima de pH 5,5 o Zn é adsorvido preferencialmente em hidróxidos de Fe, Al e Mn. A predominância de Zn nessas frações é importante do ponto de vista ambiental já que os óxidos

de Fe e de Mn podem reter grandes quantidades de metais, desempenhando assim um papel fundamental no controle da mobilidade de metais pesados no meio (SILVEIRA et al., 2006).

De um modo geral, o teor de metais pesados superior para a maioria dos solos cultivados (A1, A2, A4 e A5) em relação a alguns solos nativos (MN2 e MN3) pode ser um indicador de adição de metais pesados nos solos da região provenientes do uso de insumos agrícolas. Entretanto, como já discutido anteriormente, não há indicação da presença desses metais na bula dos agrotóxicos utilizados, nem foi realizado neste estudo análise do teor de metais nos adubos e fertilizantes utilizados pelos agricultores. Outros fatores também essencialmente importantes e que podem estar, de fato, influenciando nos teores de metais das áreas agrícolas são a textura do solo, alterações no potencial de oxirredução pelos ciclos de umedecimento e secagem, a topografia do terreno (que pode favorecer o acúmulo de metais pesados, em áreas de baixada), bem como os processos geoquímicos a que esses solos foram submetidos.

**Figura 14** - Fracionamento de Zinco (Zn) nas camadas de 0 – 20 cm e 60 – 80 cm, em áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.



Onde: (a): Camada de 0 – 20 cm e (b): Camada de 60 – 80 cm; A1: Área 1; A2: Área 2; A3: Área 3; A4: Área 4; A5: Área 5; MN1: Mata Nativa 1; MN2: Mata Nativa 2 e MN3: Mata Nativa 3. F1: Fração trocável; F2: Fração carbonática; F3: Fração oxidica; F4: Fração orgânica; Res: Fração Residual.

A maior parte desses metais pesados em frações de baixa disponibilidade pode ser importante do ponto de vista ambiental já que desfavorece a absorção pelas plantas.

Essa baixa disponibilidade dos metais avaliados pode ser atribuída ao material de origem, onde no Perímetro Irrigado há ocorrência de sedimentos do terciário e dos depósitos quaternários que originaram os Neossolos Flúvicos, com solos derivados também de rochas do embasamento cristalino (representados por gnaisses e outros minerais) associados a rochas de composição predominantemente granítica até as sedimentares, tais como sedimentos arenoargilosos (CEARÁ, 2009). Essas características desses solos, bem como os resultados encontrados neste estudo, estão de acordo com Oliveira et al. (1999), que afirmam que solos desenvolvidos a partir de gnaiss e arenito com sedimentos do terciário apresentam menor potencial de disponibilidade de metais para as plantas.

Portanto, apesar da influência do material de origem, é possível afirmar que o contraste dos teores semitotais entre maior parte das áreas cultivadas e algumas áreas de mata nativa, evidenciado pelas diferenças significativas na análise de variância, pode ser devido, entre outros fatores, às diferenças quanto à textura desses solos, ao pH, a fenômenos envolvendo alterações no potencial de oxirredução, ao relevo das áreas e, possivelmente, a atividades antrópicas como a adição por insumos agrícolas.

#### *4.3 Análise de Correlação de Pearson*

O resultado da Análise de Correlação de Pearson demonstrou alta correlação entre as variáveis (Tabela 4). Quanto à granulometria, verificou-se correlação negativa entre a fração areia e todos os metais avaliados (especialmente Cr, Fe, Mn, Ni e Zn) e, também, entre areia e CE, CTC e a fração silte.

A correlação negativa entre a areia e os metais pesados indica que a fração areia não apresenta cargas suficientes para adsorver íons metálicos em suas partículas sendo, por isso, evidente menor teor de metais pesados nas áreas de maior teor de areia em sua composição.

A CTC apresentou correlação positiva com todos os metais, exceto o Pb. A CTC é uma propriedade evidente principalmente em minerais da fração argila e na matéria orgânica, permitindo que os metais fiquem retidos na superfície dos colóides, forma que é prontamente disponível para as plantas (SENWO e TAZISONG, 2004), o que justifica a correlação entre essas variáveis.

**Tabela 4** - Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores semitotais de metais e os atributos do solo das áreas cultivadas com coco e áreas de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE

	Cr	Cu	Fe mg.kg <sup>-1</sup>	Mn	Ni	Pb	Zn	pH	P mg.dm <sup>-3</sup>	CO g.kg <sup>-1</sup>	CE dS.m <sup>-1</sup>	CTC cmolc.dm <sup>-3</sup>	Argila	Silte	Areia	
Cr	1															
Cu	0,51*	1														
Fe	0,87*	0,51*	1													
Mn	0,87*	0,53*	0,85*	1												
Ni	0,86*	0,58*	0,68*	0,79*	1											
Pb	0,28	0,11	0,32	0,12	0,11	1										
Zn	0,61*	0,69*	0,74*	0,76*	0,66*	0,09	1									
pH	0,22	0,38	0,37	0,46	0,38	-0,08	0,71*	1								
P	0,29	0,41	0,42	0,53*	0,36	-0,25	0,77*	0,65*	1							
CO	0,07	0,19	0,17	0,24	0,12	0,09	0,25	0,17	0,08	1						
CE	0,17	0,11	0,35	0,30	0,19	0,19	0,53*	0,61*	0,41	0,32	1					
CTC	0,60*	0,51*	0,69*	0,58*	0,54*	0,30	0,57*	0,48	0,21	0,22	0,37	1				
Argila	0,41	-0,08	0,48	0,17	0,14	0,58*	-0,01	-0,12	-0,35	-0,10	0,08	0,53*	1			
Silte	0,61*	0,37	0,69*	0,76*	0,67*	0,12	0,79*	0,56*	0,55*	0,30	0,63*	0,61*	0,17	1		
Areia	-0,68*	-0,30	-0,77*	-0,73*	-0,64*	-0,30	-0,70*	-0,45	-0,37	-0,23	-0,58*	-0,72*	-0,49	-0,94*	1	

Correlações de Pearson  $\geq |0,5|$  foram consideradas significantes para fins de interpretação \*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste  $t$ .

Foram verificadas também correlação positiva significativa entre Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn e CTC. É importante ressaltar que os metais citados têm muitas semelhanças físicas e químicas, já que são metais de transição e possuem número atômico semelhante, o que sugere que está havendo interação entre esses elementos ao invés de competição (COSTA, 2009). Segundo Dick et al. (2009), metais da primeira série de transição como Fe, Mn, Cr e Cu, podem formar complexos de esfera interna com os diversos grupos funcionais da matéria orgânica. Metais que possuem semelhança entre si podem também ser encontrados associados aos mesmos minérios e interagir de forma semelhante (CUNHA e NASCIMENTO, 2008; COSTA, 2009), sendo, por isso, provenientes do mesmo material parental.

A elevada correlação positiva significativa encontrada entre Fe e Mn tanto entre si como com outros metais (Cr, Cu, Ni e Zn) sugere afinidade geoquímica elevada entre esses elementos (KABATA-PENDIAS, 2011). O Fe e Mn são dois dos principais componentes de rocha e componentes estruturais de diversos minerais. Na forma de óxidos de Fe e Mn servem como mitigadores e adsorventes químicos para metais pesados em solos minerais, assim como a fração argila (COSTA, 2013). A correlação de Fe e Mn com outros metais pode estar relacionado à formação de óxidos secundários que têm alta capacidade de adsorver metais (BURAK et al., 2010).

Apesar da influência do material de origem na concentração dos metais avaliados, deve-se ressaltar que nas áreas agrícolas a irrigação pode também favorecer a lixiviação de metais, fato esse comprovado por Lamy et al. (2006), que avaliando a migração de metais pesados em solos submetidos à irrigação com água de esgoto, afirmaram que a interação entre metais favoreceu a migração destes para horizontes subsuperficiais. Embora a maior parte de metais nos solos agrícolas de Pentecoste esteja presente em frações de menor mobilidade, é possível que a irrigação esteja, de fato, favorecendo a lixiviação dos metais presentes na solução do solo, já que, principalmente, a irrigação por sulco caracteriza-se pelas elevadas perdas por percolação, fato esse agravado em solos de textura arenosa.

Foi verificada correlação do Zn com Cr, Cu, Fe, Mn e Ni. Isso também pode ser um indicativo de que o Zn represente um elemento de origem litogênica já que, segundo Alloway (2013), o teor total de Zn em solos é extremamente dependente da composição química do material de origem. É possível também que o mesmo possa estar sendo adicionado nas áreas agrícolas pelo uso dos insumos já que a análise dos teores semitotais mostrou concentrações de Zn em quase todas as áreas agrícolas superiores às áreas de mata

nativa. Pezzarossa et al. (1993), utilizando fertilizante fosfatado em hortaliças, encontraram aumento nos teores de Zn com o aumento das quantidades de adubo aplicado. Outra informação importante é a correlação positiva significativa entre Zn e P, indicando a associação existente entre esses elementos. Isso está de acordo com Kiekens (2013), que afirma que o Zn pode ocorrer complexado com fosfatos, contribuindo de forma significativa para o Zn total no solo.

A análise de correlação de Pearson indicou baixa correlação entre o carbono orgânico e a concentração dos metais pesados. Estudos indicam que isso pode ser devido ao baixo teor de matéria orgânica no solo e à baixa variabilidade entre as amostras de solo (COSTA, 2009; PIERANGELI et al., 2009; BIONDI et al., 2011). No Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste tal fato pode ser devido à baixa variabilidade nos teores de carbono orgânico entre as áreas avaliadas, dificultando o estabelecimento de um grau de dependência estatística linear entre essas variáveis. Outro fator é que os metais se ligam preferencialmente à fração húmica, que representa apenas uma parcela do carbono orgânico quantificado (FELIX, 2005; LOPES et al., 2006).

Um ponto importante a se destacar é a correlação positiva significativa encontrada entre P e pH e P com Mn e Zn. Embora haja grande influência de fatores naturais, essa informação pode indicar que esses metais também estão sendo adicionados nos solos agrícolas pelo uso de adubos e por resíduos através do fosfato do NPK, ou mesmo que sejam oriundos de eventuais transformações no solo resultantes de alterações no potencial redox. Guilherme et al. (2005) destacam que fertilizantes, esterco e agrotóxicos podem poluir o solo e sistemas aquáticos, já que estes podem conter diversos metais como Cr, Cu, Mn e Zn. Chen et al. (2008) também encontraram correlações positivas entre os teores de metais avaliados (Cd, Pb e Zn) e P em áreas agrícolas, atribuindo isso ao uso de fertilizantes fosfatados. A persistência do P nesses solos pode ser explicada por McBride (1994), que afirma que ânions como o fosfato se ligam tão fortemente aos minerais, formando precipitados insolúveis, que se comportam como elementos imóveis. É possível ainda que o P encontrado nas áreas agrícolas seja resultante de alterações no potencial de oxirredução. Segundo Velloso et al. (1993), em solos inundados os teores de P aumentam devido a: hidrólise de fosfatos de Fe e Al; liberação do P adsorvido por intercâmbio aniônico nas argilas ou nos hidróxidos de  $Fe^{3+}$  e de  $Al^{3+}$ ; e redução do  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  com liberação do fósforo adsorvido e fixado pelo  $Fe^{3+}$ . A correlação entre P e CE pode estar

relacionada a variação das características físico-químicas, mineralógicas e texturais do solo (VALENTE et al., 2012).

McBride e Spiers (2001) relatam ainda que um aumento expressivo do teor de metais pesados nos solos pode levar décadas. Ainda segundo esses pesquisadores, o tipo de insumo e a dose aplicada devem ser levados em consideração quando se pretende calcular a carga de metais que está sendo adicionada no solo. Deve-se considerar também o tempo de uso da terra. As áreas A1, A4 e A5 são as áreas de maior tempo de uso agrícola e as que possuem maior teor de fósforo, o que pode indicar forte influência do manejo do solo na caracterização desses solos já que, segundo os agricultores, fertilizantes, adubos e agrotóxicos são aplicados desde a implantação das culturas. Mendes et al. (2010) também atribuem ao tempo de cultivo o incremento de Mn, Ni, Pb e Cu na camada superficial.

Com exceção do Zn, a CE não apresentou correlação significativa com os teores de metais nas áreas avaliadas. Os resultados encontrados aqui são semelhantes aos de Cunha et al. (2014b), que não verificaram correlação significativa entre metais e atributos relacionados à salinidade (entre elas, a CE) em diversos Perímetro Irrigados do Estado do Ceará. Esses pesquisadores afirmam ainda que não foram constatadas diferenças significativas entre estes atributos e o teor de metais pesados nos solos do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste sugerindo que, nestes solos, esses fatores são independentes, podendo ser devido à falta de heterogeneidade dos solos das partes mais baixas ou, também, devido ao conteúdo de metais pesados deste perímetro estarem relacionados, principalmente, pela geologia da área (material de origem).

A correlação positiva entre pH e Zn indica que o aumento do pH e a consequente geração de cargas negativas nas partículas do solo favoreceu a adsorção desse elemento. O aumento do pH no solo eleva os níveis da CTC, favorecendo a formação de complexos com a matéria orgânica, levando à redução da disponibilidade dos metais pesados às plantas e diminuindo sua mobilidade no solo (SILVEIRA et al., 2003). O pH do solo está relacionado com o teor de bases trocáveis no solo. De forma semelhante, a CE está relacionada com a concentração de íons presentes na solução do solo, que aumenta proporcionalmente ao crescimento dos teores de nutrientes trocáveis (BRANDÃO et al., 2011), o que justifica a correlação positiva entre essas variáveis, já que ambas aumentam com o incremento de nutrientes no solo.



#### 4.4 Análise Fatorial por Componentes Principais

A análise fatorial por componentes principais permitiu extrair três fatores com autovalores maiores que 1, indicando influência de algumas variáveis. Os fatores acumulados explicaram 75,46% da variância total dos dados e foram consideradas cargas fatoriais representativas aquelas em que o valor em módulo fosse maior ou igual a 0,60 (Tabela 5).

O fator 1 explicou 49,86% da variação total dos dados, indicando influência principalmente de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, silte e areia. Esses resultados indicam que o teor de metais pesados no solo pode variar, entre outros fatores, em função da textura, sendo que a composição mineralógica da fração argila pode estar estritamente relacionada aos processos de sorção dos metais pesados, fato esse comprovado por Vendrame et al. (2007) que verificaram, por análises de componentes principais, que as frações mais finas do solo são influenciadas pela mineralogia. Essa ideia foi comprovada pela aproximação dos autovetores (cargas fatoriais) da fração argila com os da caulinita, gibsitita e Fe. De acordo com Klamt e Van Reeuwijk (2000), a correlação existente entre a fração silte e metais pesados deve-se, possivelmente, à presença de óxidos de Fe e Mn associados a minerais de argila, formando agregados do tamanho de silte. Dessa forma, os grupos funcionais presentes nos minerais exercem papel fundamental na adsorção de metais pesados no solo.

As elevadas cargas fatoriais positivas na maioria dos metais podem indicar associação entre esses elementos, principalmente na forma de óxidos de Fe e Mn, podendo também indicar elevada afinidade geoquímica, conforme a classificação proposta por Goldschmidt (1958). Segundo Cunha et al. (2014b), a alta correlação entre metais pesados no primeiro fator indica ocorrência associada desses elementos no material de origem.

No fator 2 foram observadas elevadas cargas fatoriais para Pb e para a fração argila. Esses resultados podem indicar, como já discutido anteriormente, a adsorção desse metal por colóides inorgânicos do solo, dentre os quais se incluem os minerais de argila silicatados (McBRIDE, 1989).

É possível também que a ausência de cargas fatoriais significativas para outros metais no fator 2 seja um indicador de que o Pb não está associado aos outros metais avaliados. Sendo assim, é possível que esse elemento seja proveniente de atividades antrópicas ou mesmo que ocorra de forma isolada no solo.

**Tabela 5** - Eixos fatoriais extraídos para atributos do solo e metais pesados das áreas cultivadas com coco e de mata nativa do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE, com as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e variância acumulada.

Variável	Eixos Fatoriais <sup>(1)</sup>		
	Fator 1	Fator 2	Fator 3
	Cargas Fatoriais <sup>(2)</sup>		
Cr	0,91	0,31	0,01
Cu	0,73	-0,18	0,08
Fe	0,82	0,35	0,27
Mn	0,88	0,08	0,28
Ni	0,89	0,06	0,09
Pb	0,07	0,75	0,08
Zn	0,75	-0,14	0,57
pH	0,36	-0,25	0,72
P	0,49	-0,52	0,52
CO	0,02	0,04	0,49
CE	0,06	0,13	0,90
CTC	0,59	0,43	0,37
Argila	0,16	0,91	-0,03
Silte	0,62	0,14	0,66
Areia	-0,60	-0,43	-0,57
Autovalores	7,48	2,37	1,47
Variância Total (%)	49,86	15,77	9,83
Variância Acumulada (%)	49,86	65,63	75,46

(1) Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax.

(2) Cargas fatoriais  $\geq |0,60|$  foram consideradas significativas para fins de interpretação.

No fator 3 foram observadas cargas fatoriais positivas para silte, CE e pH. Cargas fatoriais positivas para CE e pH podem indicar influência da salinidade no pH do solo. Isso pode ser explicado pelo crescimento dos teores de bases trocáveis (BRANDÃO et al., 2011), especialmente nas áreas agrícolas, que pode levar ao aumento do pH e também da salinidade no solo. Ainda com relação às áreas agrícolas, deve-se levar em conta a qualidade da água de irrigação dessas áreas, já que essas águas podem favorecer a adição de sais como carbonatos, bicarbonatos e sais de ácidos fracos inorgânicos, podendo, por consequência, elevar o pH e a salinidade do solo (VALDEZ-AGUILAR e REED, 2010; PIVELI, 2014).

#### 4.5 Análise de Água de Irrigação

Os resultados encontrados na avaliação das águas de irrigação e nas águas de dreno do Perímetro Irrigado apresentaram resultados semelhantes em relação a diversas variáveis. É fundamental ressaltar que o monitoramento periódico da qualidade dessas águas não

deve ser negligenciado, afim de evitar eventuais problemas de salinização, de impermeabilidade do solo, entre outros problemas relacionados à qualidade da água e a uma possível drenagem imperfeita. A tabela 6 indica a caracterização da água utilizada no Perímetro Irrigado.

**Tabela 6** - Concentração média de pH, condutividade elétrica (CE), potássio (K), fósforo (P), sódio (Na), cloreto (Cl<sup>-</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub>), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e razão de adsorção de sódio (RAS) em águas de irrigação e de dreno do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.

Amostra	Fonte	pH	CE dS.m <sup>-1</sup>	K -----mg.l <sup>-1</sup> -----	P	Na	Cl	HCO <sub>3</sub>	Ca	Mg	RAS
			-----mmol <sub>e</sub> .l <sup>-1</sup> -----								
A1	Sup	7,95	0,82	0,33	0	4,51	5,90	2,48	0,67	2,05	3,87
	Dreno	7,13	0,95	0,24	0,04	4,90	6,60	3,58	1,29	2,39	3,61
A2	Sup	7,76	1,09	0,57	0,04	6,17	8,60	2,86	0,90	2,78	4,55
	Dreno	7,28	1,17	0,18	0,04	6,65	9,10	3,66	1,70	2,66	4,51
A4	Sup	7,71	1,09	0,14	0,03	6,52	7,70	3,96	0,87	2,69	4,89
	Dreno	7,25	0,97	0,52	0,54	4,52	7	2,34	1,26	2,38	3,35
A5	Sup	7,92	1,07	0,15	0,09	6,17	7,30	3,67	1,01	2,59	4,59
	Dreno	7,22	0,95	0,5	0,56	4,43	7,10	2,37	1,26	2,36	3,29

Onde: A1: Área 1, A2: Área 2, A3: Área 3, A4: Área 4, A5: Área 5 e Sup: Superfície.

Uma observação importante é que de 2012 a 2014 foi verificada redução média dos índices pluviométricos, em torno de 43,5%, em relação à média histórica para a Região do Curu (FUNCEME, 2014), o que, segundo os agricultores, afetou bastante o Perímetro Irrigado, podendo, inclusive, ter interferido na qualidade das águas de irrigação, através de um possível aumento da concentração de sais nos corpos hídricos, sendo estes, em seguida, transportados para o sistema solo-planta.

O pH, para todas as áreas, apresentou caráter levemente alcalino, para ambas as fontes, sendo o pH de água superficial ligeiramente superior ao das águas de drenagem.

Essa alcalinidade pode ser devido à presença de bicarbonatos já que estes são, juntamente com os carbonatos e os hidróxidos, alguns dos principais componentes da alcalinidade em águas. Outros sais de ácidos fracos inorgânicos como boratos, silicatos, fosfatos, ou de ácidos orgânicos como sais de ácido húmico e ácido acético também conferem alcalinidade às águas, mas seus efeitos normalmente são desconsiderados devido à baixa representatividade (PIVELI, 2014). De acordo com Maia et al. (2001), o carbonato e bicarbonato são os principais responsáveis pelo equilíbrio que governa o pH da água de irrigação, podendo levar ao aumento do pH do solo com os anos de cultivo. Sendo assim, nas áreas agrícolas avaliadas, é possível que a água de irrigação esteja, de algum modo, contribuindo para o aumento do pH do solo, através da adição de sais como o bicarbonato.

É importante destacar que o pH pode interferir no desenvolvimento das culturas. Solos de pH ácido podem levar à toxidez das plantas por  $\text{Al}^{3+}$  e solos de pH alcalino podem levar à toxidez por excesso de  $\text{Na}^+$ , sendo o ideal, para a maioria das culturas pH entre 5,5 e 6,5.

A CE das amostras de água variou de 0,82 a 1,17  $\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$ . Já a Razão de Adsorção de Sódio (RAS) variou de 3,29 a 4,89. Essa faixa de valores demonstra, de acordo com a classificação indicada por Ayers e Westcot (1999), baseada nos conceitos desenvolvidos pelo US Salinity Laboratory, que há risco moderado na diminuição da infiltração de água, devido ao efeito dispersante do Na no solo, podendo também apresentar possíveis problemas de salinidade, dessa forma, favorecendo a redução do potencial osmótico da solução do solo, diminuindo a disponibilidade de água e acentuando a toxicidade de certos íons às plantas (BERNARDO, 2008).

Ainda segundo a classificação citada por Ayers e Westcot (1999), essas amostras de água apresentam grau de restrição para uso ‘moderado’ tanto para  $\text{Na}^+$  (3 - 9  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) quanto para  $\text{Cl}^-$  (4 - 10  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Sob esse ponto de vista deve-se haver cautela na utilização dessas águas na irrigação, já que o  $\text{Na}^+$  apresenta efeitos nocivos no solo por destruir agregados coloidais, desfazendo a estrutura do solo e provocando um decréscimo da permeabilidade. Acumulando-se no solo, pode levar à destruição da textura e do complexo argilo-húmico, impedindo a associação de outros elementos como o Ca, Mg, K, entre outros. Com relação ao  $\text{Cl}^-$ , sua presença pode ser resultante da dissolução de sais durante o curso hídrico, entretanto, sua origem antropogênica geralmente é relacionada a despejos domésticos ou industriais (SPERLING, 2005). A presença de  $\text{Cl}^-$  em águas de irrigação pode fazer com que os cultivos sejam afetados, com grande frequência, por clorose foliar, gerando necrose na borda das folhas. Por ser um ânion, dificilmente é retido no complexo de troca, deslocando-se facilmente com a água no solo, sendo absorvido pelas raízes (EMBRAPA, 2010).

As amostras de água indicam níveis adequados para pH (6 - 8,4), Ca + Mg (< 5  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) e dentro da faixa comum para águas de irrigação para K /P (0 - 2  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), porém apresentam restrição moderada para  $\text{HCO}_3^-$  (1,5 - 8,5  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) em todas as amostras de água (AYERS e WESTCOT, 1999).

Águas com presença de  $\text{HCO}_3^-$  também podem levar à sodificação do solo, além de diminuir a concentração de Ca e Mg no solo devido à precipitação desses, prejudicando a estrutura do solo. Devido à sua maior solubilidade, quando comparado com  $\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  de cálcio ou magnésio, a formação de carbonato e/ou bicarbonato de sódio contribui para o

aumento do pH do solo, principalmente em solos com baixo poder tampão, como os solos arenosos, podendo, com isso, diminuir a disponibilidade de nutrientes no solo, principalmente os micronutrientes (VALDEZ-AGUILAR e REED, 2010).

Para o P, segundo os critérios da Resolução CONAMA nº 375 (CONAMA, 2005), as águas superficiais apresentaram concentrações dentro do limite máximo permitido para corpos d'água Classe Tipo II ( $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ), ambiente este caracterizado como lótico, ou seja, com água corrente. Já para as águas de dreno, o ambiente foi caracterizado como ambiente intermediário entre lótico e lêntico, ou seja, apresenta massa de água com tempo de residência entre 2 e 40 dias, levando a conclusão de que os teores de P foram elevados em algumas áreas (A4 e A5), já que, para esse ambiente, os valores foram maiores que o limite permitido ( $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Nas áreas A1, A4 e A5, a concentração de P na água drenada foi superior à concentração de P da água de superfície. Esses resultados evidenciam sua mobilidade em função da irrigação. Segundo Costa (2009), uma das consequências da transferência de P em profundidade pode ser a contaminação de águas subsuperficiais. Os resultados também podem indicar que a utilização de fertilizantes fosfatados e agrotóxicos podem estar favorecendo o aumento da concentração de P nessas águas, ou mesmo que esse P encontrado é um componente natural desses solos e resultante da decomposição da matéria orgânica.

O P é uma variável de qualidade da água importante pois quando em excesso, em um curso d'água, pode possibilitar crescimento de micro e macrorganismos aquáticos fotossintéticos em grandes quantidades, desencadeando processos de eutrofização (SPERLING, 2005; LUCAS et al., 2010). Danelon et al. (2012), avaliando a qualidade de água na bacia hidrográfica do Córrego Terra Branca (MG), também encontraram concentração de P superior aos limites estabelecidos pelo CONAMA (CONAMA, 2005), indicando como possível explicação o fato dos agricultores da região utilizarem fertilizantes na adubação das culturas, sendo carregados com os particulados para as águas do córrego. No entanto, segundo a CETESB (CETESB, 2009), o P pode estar presente em águas de fontes naturais, como rios e lagos devido, principalmente, às descargas de esgotos sanitários, porém também pode ser encontrado em alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, agrotóxicos e químicas em geral. Águas drenadas de áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de P em águas naturais.

A análise dos teores de metais nas águas de irrigação e de dreno, segundo a Resolução CONAMA nº 375 (CONAMA, 2005) indicou concentração dentro dos limites

aceitáveis para: As (<0,033 mg.l<sup>-1</sup>), Cr (<0,050 mg.l<sup>-1</sup>), Pb (<0,033 mg.l<sup>-1</sup>) e Zn (<5,00 mg.l<sup>-1</sup>). Entretanto, foram encontradas concentrações acima dos limites estabelecidos para: Cu (0,013 mg.l<sup>-1</sup>), em todas as áreas, e Mn (0,50 mg.l<sup>-1</sup>) na água de dreno A1 (Tabela 7).

Para o Cu, é possível que esse elemento possa ser de origem natural, proveniente do transporte de sedimentos em suspensão na água dos canais de irrigação, já que os resultados encontrados em ambos os tipos de fonte foram semelhantes. De acordo com a CETESB (CETESB, 2014), as principais formas solúveis de Cu encontradas na água são Cu<sup>2+</sup>, Cu (HCO<sub>3</sub>) e Cu (OH)<sub>2</sub>.

Segundo Piveli (2014), a ocorrência de Mn em águas é rara, apresentando-se nos estados de oxidação de Mn<sup>2+</sup> (forma mais solúvel) e Mn<sup>4+</sup> (forma menos solúvel), porém a água drenada da área A1 apresentou concentração acima do limite estabelecido. De acordo com Mello e Perez (2009), em condições redutoras e em solos de drenagem ineficiente, o Mn pode ser reduzido, provocando toxidez ou mobilização desse metal. Sendo assim, a atividade de Mn<sup>2+</sup> pode ser elevada na solução do solo e sedimentos inundados. Dessa forma, possíveis alterações no potencial redox através dos ciclos de umedecimento e secagem provocados pela irrigação ou mesmo uma possível ascensão do lençol freático podem ter levado a alterações na mobilidade e solubilidade do Mn nessa área.

Atividades urbanas e industriais também podem influenciar na poluição por metais, pela deposição do material particulado em áreas agrícolas. Silva et al. (2013), por exemplo, encontraram em água de irrigação valores bem acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 375 (CONAMA, 2005) para Fe, Mn, Pb e Zn, indicando que isso pode estar relacionado à deposição do material particulado atmosférico, acentuado por emissões veiculares próximas às áreas de cultivo.

**Tabela 7** - Teores médios de arsênio (As), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em águas de irrigação do Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, CE.

Amostra	Fonte	As	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
mg.L <sup>-1</sup>							
A1	Sup	0,003	0,002	0,021	ND	0,019	ND
	Dreno	ND	0,001	0,021	0,526	0,023	ND
A2	Sup	0,008	0,002	0,020	ND	0,019	ND
	Dreno	0,018	0,002	0,022	ND	0,015	ND
A4	Sup	ND	0,002	0,024	ND	0,012	0,249
	Dreno	0,011	0,002	0,018	ND	0,014	ND
A5	Sup	0,013	0,002	0,018	ND	0,014	ND
	Dreno	0,012	0,002	0,019	ND	0,014	ND

Onde: A1: Área 1, A2: Área 2, A3: Área 3, A4: Área 4 e A5: Área 5; ND: Não Detectado; Sup: Superfície.

Os resultados encontrados neste estudo indicam a necessidade de monitoramento periódico desses corpos d'água, afim de promover o conhecimento do seu estado e garantir a qualidade das águas de irrigação, considerando inclusive os efeitos tóxicos e bioacumulativos dos metais pesados avaliados.

## 5 CONCLUSÕES

1. Embora haja possibilidade da presença de metais pesados oriundos do uso de agrotóxicos, adubos e fertilizantes, não é possível afirmar que, de fato, esteja ocorrendo esse fenômeno nas áreas agrícolas avaliadas.
2. A predominância da maior parte dos metais avaliados nas áreas A1, A2, A4, A5 e MN1 pode estar primordialmente relacionado a um conjunto de fatores como o pH, a textura desses solos, o relevo e alterações no potencial redox pelos ciclos de umedecimento e secagem provenientes da irrigação (nas áreas agrícolas), neste caso, levando à disponibilização e redistribuição de metais pesados em frações quantificáveis.
3. A maior parte dos metais detectados estão, predominantemente, em frações de maior estabilidade (fração oxídica, orgânica e residual), apresentando persistência e condições de baixa disponibilidade e mobilidade.
4. A água utilizada na irrigação contribui com os teores de metais pesados nas áreas avaliadas, especificamente no caso do Cu. Entretanto, é essencial o monitoramento periódico das águas utilizadas para irrigação, afim de garantir o conhecimento da qualidade dessas águas.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, A.M.; IQBAL, J.; KHAN, M.A.; SHAH, M.H. Health risk assessment and multivariate apportionment of trace metals in wild leafy vegetables from Lesser Himalayas, Pakistan. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 92, p. 237–244, 2013.
- ABDEL-HALEEM, A.S.; SCROON, A.; EL-BAHI, S.M.; ZOHNY, E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v.55, p.569-573, 2001.
- ACKAY, H.; OGUZ, A.; KARAPIRE, C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. **Water Research**, v. 37, p.813-822, 2003.
- ACOSTA. J.A.; JANSEN, B.; KALBITZ, K.; FAZ, A.; MARTÍNEZ, S.M. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. **Chemosphere**, v. 85, p. 1318-1324, 2011.
- ALCÂNTARA, M. A. K.; AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A. **Comportamento do cromo no ambiente**. PUC-SP/Biologia Ambiental, v.2, n.1, p. 82 – 128, 2000.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils**. New York: Springer, 614p, 2013.
- ALLEONI, L. R. F.; SILVEIRA, M. L. A.; CHANG, A. C. Sequential fractionation of sewage sludge and metal salt-amended Oxisols. In: SUSTAINABLE LAND APPLICATION CONFERENCE, Lake Buena Vista, 2004. **Abstracts**. Lake Buena Vista, University of Florida, 2004. p. 81.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M.; LÃ, O.R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo: Aplicações**. SBCS, Viçosa, MG, p. 249-312, 2009.
- ANDRADE, E. M. A irrigação e suas implicações sobre o capital natural em regiões áridas e semiáridas: uma revisão. **Revista CERES**, Viçosa, v. 56, n. 4, p. 390-398, 2009.
- ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C.D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 22, p. 2375–2380, 2007.
- ANVISA; UFPR. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação**. ANVISA. Brasília, 11 de abril de 2012.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 22nd ed. Washington: American Public Health Association; 2012, 1360 pp.
- AYDIN, I.; AYDIN, F.; SAYDUT, A.; BAKIRDERE, E. G.; HAMAMCI, C. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). **Microchemical Journal**, 96 P. 247–251, 2010.



AYERS, R.S.; WESTCOT, D.W. **A qualidade da água na agricultura**. Trad. H. R. Gheyi, J. F. de Medeiros e F. A. V. Damasceno. Campina Grande: UFPB, 1999. 153p. (Estudos FAO: Irrigação e Drenagem, 29. Revisado).

BATISTA, L.F.; BATISTA, R.A.B. Efeito do cálcio e do pH do solo na absorção de manganês, ferro e fósforo e na produção de milho (*Zea Mays* L.). **Revista Agropecuária Técnica**, v.2, n.1, 1981.

BERNARDO, S. **Manual de irrigação**. 6. ed. Viçosa: UFV, 2008. 625 p.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agroecossistemas com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). Impacto ambiental do uso Agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: **Embrapa**, p 259-268, 2000.

BIANCHIN, L. **Atributos químicos e especiação de cromo em solo com aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento de campo**. Tese de Doutorado. 114p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – Rio Grande do Sul. 2011.

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

BOWEN, H. J. M. 1979. **Environmental chemistry of the elements**. Academic Press, London, 1979.

BRANDÃO, Z.N.; ZONTA, J.H.; MEDEIROS, J.C.; SANA, R.S.; FERREIRA, G.B. Condutividade elétrica aparente e sua correlação com o pH em solos no cerrado de Goiás. In: **Agricultura de Precisão: um novo olhar**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2011.p. 162 - 167.

BURAK, D.L.; FONTES, M.P.F.; SANTOS, N.T.; MONTEIRO, L.V.S.; MARTINS, E.S.; BECQUER, T. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma**, v.160, p.131 –142, 2010.

CAMPOS, M.C.C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. **Revista Ambientia**. v. 6, n. 3, 2010.

CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; GUIMARÃES GUILHERME, L.R.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.4, p.361-367, abr. 2005.

CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; ARNONE, A.D. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 35, n. 15-16, p. 2087-2095, 2004.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R.; MOUTA, E. R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 43, n. 01, p. 131-139, 2008.

CASSAL, V.B.; AZEVEDO, L.F.; FERREIRA, R.P.; SILVA, D.G.; SIMÃO, R.S. Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.18, n.1, 2014.

CEARÁ. Assembleia Legislativa. **Caderno regional da bacia do Curu / Conselho de Altos Estudos e Assuntos Estratégicos**, Assembleia Legislativa do Estado do Ceará. Eudoro Walter de Santana (Coordenador). – Fortaleza: INESP, 2009. 113p.

CHAVES, L.H.G.; TITO, G.A. Cadmium and copper adsorption on bentonite: effects of pH and particle size. **Revista Ciência Agronômica**, v. 42, n. 2, p. 278-284, 2011.

CHEN, W.; KRAGE, N.; WU, L. Arsenic, cadmium and lead in California cropland soils: role of phosphate and micronutrient fertilizers. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.37, p. 689-695, 2008.

CLAPP, R.; HOWE, G.; LEFEVRE, M. J. **Environmental and occupational causes of cancer: A review of recent scientific literature**. Amherst: University of Massachusetts, 2005.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2009. 43p.

\_\_\_\_\_. **Ficha de Informação Toxicológica: Cobre**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cobre.pdf>>. Acessado em: 05 de Dezembro de 2014.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas”, **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Disponível: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2014.

\_\_\_\_\_. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”, **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: <09 de Dezembro de 2014>

CORNU, S.; BREEZE, D.; SAADA, A.; BARANGER, P. The influence of pH, electrolyte type, and surface coating on arsenic (V) adsorption onto kaolinites. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, p. 1127-1132, 2003.

COSTA, C. N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. Tese de Doutorado. 126p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

COSTA, W.P.L.B. **Alterações na fertilidade do solo e teores de metais pesados em solos cultivados com videira**. Dissertação de Mestrado. 80p. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2009.

COSTA, W.P.L.B. **Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: Valores de referência de qualidade e relações geopedológicas**. Tese de Doutorado. 121p. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

CUNHA, C.S.M.; HERNANDEZ, F.F.F.; SILVA, F.N.; ESCOBAR, M.E.O.; MAGALHÃES, D.R.; ANJOS, D.C. Quantificação de metais pesados em solos afetados por sais referentes a quatro perímetros irrigados no Ceará. In: **II Inovagri International Meeting**, 2014a, Fortaleza. II Inovagri, 2014a, v.2, p. 3569-3578.

CUNHA, C.S.M.; HERNANDEZ, F.F.F.; SILVA, F.N.; ESCOBAR, M.E.O.; MAGALHÃES, D.R.; ANJOS, D.C. Relação entre solos afetados por sais e concentração de metais pesados em quatro Perímetros Irrigados no Ceará. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, p. S80-S85, 2014b.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A. Silicon effects on metal tolerance and structural changes in maize (*Zea mays* L.) grown on a cadmium and zinc enriched soil. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 164, 2008.

COX, P.A. The elements on earth. **Oxford University Press**, Oxford, p. 105-280, 1997.

DANELON, J.R.B.; LUZ NETTO, F.M.; RODRIGUES, S.C. Análise do nível de fosforo total, nitrogênio amoniacal e cloretos nas águas do Córrego Terra Branca no município de Uberlândia (MG). **Revista Geonorte**, Edição Especial, v.1, n.4, p.412 – 421, 2012.

DAVIES, B.E. Lead. In: B.J. ALLOWAY (ed.) **Heavy Metals in Soils**. John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 177-196. 1990.

DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo: Aplicações**. SBCS, Viçosa, MG, p. 69-129, 2009.

DNOCS. Departamento Nacional de Obras Contra as Secas. **Projetos: Perímetro Irrigado Curu - Pentecoste**. Disponível em: <[Http://www.dnocs.gov.br/~dnocs/doc/canais/perimetros\\_irrigados/ce/curu\\_pentecoste.html](http://www.dnocs.gov.br/~dnocs/doc/canais/perimetros_irrigados/ce/curu_pentecoste.html)>. Acessado em: 30/11/2013.

DOMINGUES, T.C.G. **Teores de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação**. Dissertação de Mestrado. 75p. Campinas, SP, 2009.

ELZINGA, E. J.; CIRMO, A. Application of sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy to determine the speciation of chromium in Northern New Jersey marsh soils developed in chromite ore processing residue (COPR), **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 183, p. 145-154, 2010.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Agroindústria Tropical. **Dados climatológicos: Estação de Pentecoste**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2001. 14p. Boletim Agrometeorológico, 26.

\_\_\_\_\_. **Qualidade da água de irrigação**. 1.ed. Cruz das Almas, 2010. 227p.

\_\_\_\_\_. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. 1.ed. Colombo, 2011a. 67p.

\_\_\_\_\_. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2011b. 230p.

\_\_\_\_\_. Centro Nacional de Pesquisa do Solo. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2013. 353 p.

FELIX, F. F. **Comportamento do cobre aplicado no solo por calda bordalesa**. Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 85p, 2005.

FERNANDEZ, R.O.; CERVERA, J.V.G.; VANDERLINDEN, K.; BOJOLLO, R.C.; FERNÁNDEZ, P.G. Temporal and Spatial Monitoring of the pH and Heavy Metals in a Soil Polluted by Mine Spill. Post Cleaning Effects. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 178, p. 229-243, 2007.

FRANCO, D. V. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente**. 160f. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

FUNCEME. **Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos**. Disponível em: <<http://www.funceme.br/app/calendario/produto/regioes/media/anual>>. Acessado em: 03 de Dezembro de 2014.

GARCÍA, E. G.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison, **American Society of Agronomy**, Soil Science Society of America, 1986. p. 383-411.

GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H. & TOPP, G.C., eds. Methods of soil analysis. Physical methods. Madison, **Soil Science Society of America**, 2002. Part 4. p. 255-293.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, London, v. 21, n. 6 – 7, p. 451-467, 2002.

GOLDSCHMIDT, V.M. **Geochemistry**. London, Oxford University Press, 425p. 1958.

GONÇALVES JÚNIOR, A.C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G.F.; NACKE, H.; STREY, L.; MONTOVANI, P.A.B. Efeito da aplicação de biossólido na disponibilidade de nutrientes e metais pesados no milho. **Revista de estudos ambientais**, v.14, n.3, p. 77-87, 2012.

GRAFF, L. **Os agrotóxicos e o meio ambiente: uma abordagem a partir do direito humano à alimentação adequada**. Dissertação de Mestrado. 122f. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. Elementos-Traço em solos e sistemas aquáticos. In: **Tópicos em Ciência do Solo**, v.4, p.345-390, 2005.

HADLICH, G.M.; UCHA, J.M. Extração EDTA e fracionamento sequencial de cobre e de zinco em solos adubados com dejetos de suínos e fertilizantes minerais. **Cadernos de Geociências**, v. 10, n. 1, p.45-52, 2013.

HAN, F. X.; BANIN, A.; TRIPLETT, G. B. Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying cycle soil moisture regime. **Soil Science**, v. 166, p.18–28, 2001.

HATJE, V.; PAYNE, T.E.; HILL, D.M.; MCORIST, G.; BIRCH, G.F.; SZYMCZAK, R. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. **Environment International**. v. 29, p. 619–629, 2003.

HOENIG, M. Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and traps. **Talanta**, Amsterdam, v. 54, n. 6, p. 1021-1038, 2001.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 534p.

KAISER, H.F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, v. 23, p.187–200, 1958.

KHODAVERDILOO, H.; RAHMANIAN, M.; REZAPOURS.; DASHTAKI, S.G.; HADI, H.; HAN, F.X. Effect of Wetting-Drying Cycles on Redistribution of Lead in Some Semi-Arid Zone Soils Spiked with a Lead Salt. **Pedosphere**, v. 22, n. 3, p. 304–313, 2012.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils**. New York: Springer, 614p, 2013.

KLAMT, E.; VAN REEUWIJK, L.P. Evaluation of morfological, physical and chemical characteristics of ferralsols and related soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 24, p. 573-587, 2000.

KOMÁREK, M.; SZÁKOVÁ, J.; ROHOSKOVÁ, M.; JAVORSKÁ, H.; CHARSTNY, V.; BALÍK, J. Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from the Czech Republic. **Geoderma**, Amsterdam, v.147, p. 16–22, 2008.

LAMY, I.; OORT, F.; DERÉ, C.; BAIZE, D. Use of major and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. **European Journal of Soil Science**, Paris, v.57, p.731 –740, 2006.

LINDSAY, W. **Chemical equilibria in soils**. New York, Wiley Interscience, 449p. 1979.

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

LUCAS, A.A.T.; FOLEGATTI, M.V.; DUARTE, S.N. Qualidade da água em uma microbacia hidrográfica do Rio Piracicaba, SP. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.9, p.937–943, 2010.

LUO, L.; MA, Y.; ZHANG, S.; WEI, D.; ZHU, Y.G. An Inventory of trace elements inputs to agricultural soils in China. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2524-2530. 2009.

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

MAIA, C.E.; MORAIS, E.R.C.; OLIVEIRA, M. Estimativa de carbonato de cálcio aplicado via água de irrigação nas regiões da Chapada do Apodi e Baixo Açu, RN. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.1, p.71-75, 2001.

MARTINS, C.A.S.; NOGUEIRA, N.O.; RIBEIRO, P.H.; RIGO, M.M.; CANDIDO, A.O. A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.17, n.3-4, p.383-391, 2011.

MATTIAS, J.L.; MOREIRA, I.C.L.; CERETTA, C.A.; POCOJESKI, E.; GIROTTO, E.; TRETIN, E.E. **Lixiviação de cobre, zinco e manganês no solo sob aplicação de dejetos líquidos de suínos**. In: Fertbio 2004. 2004. Lages – SC.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soils Science**, v. 10, p.1-47, 1989.

\_\_\_\_\_. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 406p. 1994.

McBRIDE, M.B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP – MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.32, p. 139 – 156, 2001.

McGRATH, S.P. Chromium and nickel. In ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils**. New York: Springer, 614p, 2013.

MELFI, A.J.; PEDRO, G.; VOLKOFF, B. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, p.47-54, 1979.

MELLO, J.W.V.; PEREZ, D.V. Equilíbrio químico das reações no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo: Conceitos Básicos**. SBCS, Viçosa, MG, p. 151-249, 2009.

MENDES, A.M.S.; DUDA, G.P.; NASCIMENTO, C.W.A.; LIMA, J.A.G.; MEDEIROS, A.D.L. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.8, p.791 – 796, 2010.

MINAS GERAIS. Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Manual de Procedimentos Analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais**. 23p. 2013.

MORAGHAN, J.T.; MASCAGNI JR., H.J. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison: SSSA, 1991. p. 371-425.

MOSSOP, K.F.; DAVIDSON, C.M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. **Analytica Chimica Acta**, v.478, p.111–118, 2003.

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

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY. **NIST Special Publication 260-172. Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II**. 2010. Disponível em: <<http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-172.pdf>>. Acessado em: 20 de agosto de 2014.

NÚÑEZ, J.E.V.; AMARAL SOBRINHO, N.; MAZUR, N.M.B. Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. **Edafologia**, v. 13 (2), p. 73-85, 2006a.

NÚÑEZ, J.E.V.; AMARAL SOBRINHO, N.; MAZUR, N.M.B. Sistemas de preparo de solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsicum Annum L.*). **Ciência Rural**, v. 36(1), p. 113-119, 2006b.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M.; CRUZ, C.D.; HORN, H.A. Metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitoseqüência do triângulo mineiro, Estado de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, n.8, p.1451-1465, 1999.

PALUMBO, B.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; DAZZI, C.; HAUSER, S.; NERI, R.; WILSON, J. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. **Geoderma**, Amsterdam, v.95, p.247–266, 2000.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FERNANDES FILHO, E.I.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O.; MELO, S.B.; FRANCA, M.M. Valores de Referência de Qualidade para Metais Pesados em Solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:2041-2051, 2010.

PEDRON, F.; PETRUZZELLI, G.; BARBAFIERI, M.; TASSI, E. Strategies to use phytoextraction in very acidic soil contaminated by heavy metals. **Chemosphere**, v.75, p. 808–814, 2009.

PEREIRA, J.C.; SILVA, A.K.G.; NALINI JÚNIOR, H.A.; SILVA, E.P.; LENA, J.C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Química Nova**, vol. 30, n. 5, p.1249-1255, 2007.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003.

PEZZAROSSA, B.; PETRUZZELLI, G.; MALORGIOF, F.; TOGNONI, F. Effect of repeated phosphate fertilization on the heavy metal accumulation in soil and plants protected cultivation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.24, n.17/18, p.1307-2319, 1993.

PIERANGELI, M.A.P.; EGUCHI, E.S.; RUPPIN, R.F.; COSTA, R.B.F.; VIEIRA, D.F. Teores de As, Pb, Cd e Hg e fertilidade de solos da região do Vale do Alto Guaporé, sudoeste do estado de Mato Grosso. **Acta Amazônica**, v.39, p. 61 – 70, 2009.

PIVELI, R.P. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. Disponível em: <<http://www.leb.esalq.usp.br/disciplinas/Fernando/leb360/Fasciculo%206%20-%20Alcalinidade%20e%20Acidez.pdf>>. Acessado em: 27 de novembro de 2014.

REIS, C. F.; VILAS BOAS, M. A.; MERCANTE, E.; HERMES, E.; REISDORFER, M. Avaliação da qualidade da água para irrigação em Salto do Lontra – PR. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, vol. 8, n. 1, p. 069-078, 2011.

RIBEIRO, M.L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S.Y.; MARCHI, M.R.R. Contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos: avaliação preliminar. **Química Nova**. v.30, n. 3, São Paulo, 2007.

RUDD, T.; CAMPBELL, J.A. & LESTER, J.N. The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge. **Environmental Pollution**, New York, 50, p.225-242, 1988.

SANTOS, S.N.; ALLEONI, L.R.F. Reference Values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazonia. **Environmental, monitoring and assessment**, v. 185, n.7, p. 5737-5748, 2013.

SENWO Z.N., TAZISONG I.A. 2004. Metal contents in soils of Alabama. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.35, p.2837–2848, 2004.

SHAN, X.Q.; CHEN, B. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. **Analytical Chemistry**, v.65, p. 802-807, 1993.



SHUMAN, L.M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTUEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, K.M. (Eds.). **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison: SSSA, 1991.p.113-144.

SI, J.T.; TIAN B.G.; WANG, H.T. Effect of incubation temperature and wet-dry cycle on the availabilities of Cd, Pb and Zn in soil. **Journal of Environmental Sciences**. v.18, n. 6, pp. 1119 - 1123, 2006.

SILVA, D.J.; DEON, M.D.I; BASSOI, L.H.; SILVA, D.O.M.; SILVA, J.A. Alterações nas concentrações de cobre e manganês no solo em cultivo de videiras 'Syrah' submetidas à adubação orgânica e fertirrigação nitrogenada. **Fertbio**. Maceió, 2012.

SILVA, F.C.S.; ALMEIDA, A.M.; SILVEIRA, P.B.; NASCIMENTO, A.F.; HAZIN, C.A.; VALENTIM, E. Determinação de metais pesados em amostras de água usada para irrigação de hortaliças cultivadas em beira de estrada. **Scientia Plena**, v.9, n.8, 2013.

SILVA, J.P.S. **Fertilidade dos solos e metais pesados em cultivos de mangueira em Petrolina (PE)**. (Dissertação de Mestrado). 99p. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

SILVA, M.L.G. VITTI, G.C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**, v.31 n.6, São Paulo, 2008.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical Oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.46, p.529-536, 2003.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods - a modification for tropical soils. **Chemosphere**, v.64, n.6, p.1929-1938, 2006.

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

SMITH, L.A.; MEANS, J.L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C.C.; TIXIER, J.S.; BRAUNING, S.E.; GAVASKAR, A.R.; ROYER, M.D. **Remediation options for metal contaminated sites**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª ed. Editora da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG – Belo Horizonte, 2005.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2ª ed. New York, Oxford University Press, 2008. 344p.

STEVENSON, F.J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAM, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.) **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, p.145-186, 1991.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Vol. 51, p. 844-851.1979.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.** 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> Acessado em: 28 de Agosto de 2014.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.; 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. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry.**, v.51, p.135-151, 1993.

UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. **Advances in Agronomy.** New York, v.48, p.141-203. 1992.

VALDEZ-AGUILAR, L.A.; REED, D.W. Growth and nutrition of young bean plants under high alkalinity as affected by mixtures of ammonium, potassium, and sodium. **Journal of Plant Nutrition**, n.33, p.1472-1488, 2010.

VALENTE, D.M.S.; QUEIROZ, D.M.; PINTO, F.A.C.; SANTOS, N.T.; SANTOS, F.L. The relationship between apparent soil electrical conductivity and soil properties. **Revista Ciência Agrônômica**, v.43, n.4, Fortaleza, 2012.

VELLOSO, A.C.X., OLIVEIRA, C., LEAL, J.R., Processos redox em glei húmico do Estado do Rio de Janeiro: I. Variação das concentrações de Fe (II) e fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, n. 1, p. 27-34, 1993.

VENDRAME, P.R.S.; BRITO, O.R.; QUANTIN, C.; BECQUER, T. Disponibilidade de ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na região do Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, p. 859-864, 2007.

YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils.** New York: Oxford University Press, 505p, 1997.

ZOFFOLI, H.J.O.; AMARAL SOBRINHO, N.M.; ZONTA, E.; LUISI, M.V.; MARCON, G.; BECERRA, A.T. Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's Southern Region. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 2423-2437, 2013.