

**GISELE INÊS TARASZKIEWICZ HARBAR WOWK**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR CHUMBO PROVENIENTE DA  
RECICLAGEM DE SUCATAS DE BATERIAS EM ÁREA DE VÁRZEA NO  
MUNICÍPIO DE PAULA FREITAS (PR)**

**Dissertação apresentada como  
requisito parcial à obtenção do grau de  
Mestre em Agronomia, pelo Curso de  
Pós-Graduação em Agronomia – Área  
de Concentração Ciência do Solo, do  
Setor de Ciências Agrárias da  
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas  
Melo**

**CURITIBA  
2003**

Wowk, Gisele Inês Taraszkiewicz Harbar

Avaliação da contaminação do solo por chumbo proveniente da reciclagem de sucatas de baterias em área de várzea no município de Paula Freitas (PR) / Gisele Inês Taraszkiewicz Harbar Wowk - Curitiba, 2003.

ix, 76 f.

Orientador: Vander de Freitas Melo.

Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

1. Solos – Teor de chumbo – Paula Freitas, PR. 2. Solos - Poluição – Paula Freitas, PR.  
3. Solos – Teor de metal pesado – Paula Freitas, PR. 4. Minerais de argila. I. Título.

CDU 631.416.84(816.22)



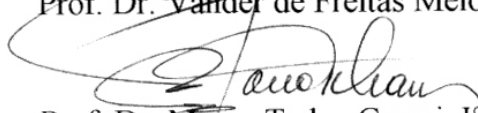
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA: CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO)  
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-350-5648  
E-mail: [pgcisol@ufpr.br](mailto:pgcisol@ufpr.br)

## P A R E C E R

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candidata **GISELE INÊS TARASZKIEWICZ HARBAR WOWK**, sob o título "**Avaliação da contaminação do solo por chumbo proveniente da reciclagem de sucatas de baterias em área de várzea no município de Paula Freitas (PR)**", para obtenção do grau de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e argüido a candidata, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação, com o conceito "**B**", completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", em Curitiba aos 28 de novembro de 2003.

  
Prof. Dr. Vander de Freitas Melol, Presidente.

  
Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, Iº Examinador.

  
Prof. Dr. Valmiqui Costa Lima, IIº Examinador.



Dedico este trabalho, com amor e carinho,

Aos meus pais, Dyonísio Taraszkiewicz e Edilia Taraszkiewicz, que com sacrifícios deram formação superior aos seus quatro filhos, apesar de não terem tido as mesmas oportunidades na vida. Agradeço pela formação de cidadã, dado pelo exemplo de trabalho, dignidade, respeito, fé, esperança e caridade.

Ao meu marido Luiz Antonio Harbar Wowk que financiou e apoiou de várias formas a conclusão deste trabalho, agüentando muito mau humor.

Aos meus filhos Karin Taraszkiewicz Wowk e Rafael Taraszkiewicz Wowk, pelas ausências, pela falta de jantar na mesa, entre tantas outras coisas...

## AGRADECIMENTOS

A DEUS nosso pai, a oportunidade que tive de poder evoluir espiritualmente com esta VIDA.

Ao povo brasileiro e à Universidade Federal do Paraná, a oportunidade de cursar a Graduação em Engenharia Agrônoma e este Programa de Mestrado gratuitamente.

Ao meu Orientador, Professor Vander de Freitas Melo pela paciência, sabedoria e amizade.

Ao Professor Valmiqui da Costa Lima pelas maravilhosas aulas e aos incentivos nas horas de crises.

Ao Professor Marco Tadeu Grassi pelos ensinamentos.

Aos Professores, Emerson Carneiro Camargo, Vander de Freitas Melo, Marco Aurélio de Mello Machado, Valmiqui da Costa Lima, Cleverson V. Andreoli, Marcos L. P. Sousa, Luiz Antonio Corrêa Lucchesi, pelos ensinamentos para obtenção dos créditos requisitados no programa de mestrado.

Aos Professores, José Manoel dos Reis Neto, Antonio Carlos Vargas Motta, Carlos Bruno Reissmann, Luiz Cláudio de P. Souza, pelos esclarecimentos e atenção dispensada.

À Luciane Lemos do Prado, do Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR da UFPR, e ao doutorando Fernando Fabríz Sodré pelo auxílio.

À minha amiga, Engenheira Agrônoma Elma de Lima Roman , pelo incentivo em participar do programa de mestrado, e pelas dicas muito proveitosas.

Ao meu colega de mestrado, Geógrafo André Ghidin, pelo apoio e amizade.

Ao mestrando Adonai Cintra, por estar sempre disposto a ajudar.

À Maria Aparecida de Carvalho dos Santos, técnica do Laboratório de Mineralogia dos Solos pela presteza e amizade.

A Gerson Novicki, secretário do curso de p s-gradua o pela camaradagem e informa es prestadas.

Aos colegas, funcionários, técnicos de laboratório que fizeram parte desta fase da minha vida.

*O mais grave é que a humanidade enfrenta o risco do colapso do equilíbrio entre nossa espécie e o resto da vida no planeta. Paradoxalmente estamos no limiar da degeneração do ecossistema e da degradação da qualidade da vida humana no preciso momento em que o conhecimento e as ciências podem fornecer a criatividade e a tecnologia necessárias para tomar ações reparadoras, redescobrimo-se a harmonia entre a natureza e a humanidade. Faltam apenas a vontade social e política.*

Ubiratan D'Ambrosio.

*Artigo 207 – Todos tem direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Estado, aos Municípios e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as gerações presentes e futuras, garantindo-se a proteção dos ecossistemas e o uso racional dos recursos ambientais.*

Constituição do Estado do Paraná.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>ABSTRAT</b> .....	.ix
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	.1
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	.4
2.1 CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS DESENVOLVIDOS SOB CLIMA SUBTROPICAL E TROPICAL ÚMIDO.....	.4
2.1.1 Caulinita.....	.4
2.1.2 Hematita e Goethita.....	.5
2.1.3 Gibbsita.....	.8
2.2 SOLOS DE VÁRZEA.....	.8
2.3 O CHUMBO.....	10
2.4 INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MINERALÓGICAS DOS SOLOS NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS PESADOS.....	15
2.5 BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SISTEMA SOLO-PLANTA PARA DIFERENTES CULTURAS.....	18
2.6 VULNERABILIDADE DOS SOLOS BRASILEIROS À POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS.....	20
2.7 MÉTODO DE EXTRAÇÃO FRACIONADA DE METAIS PESADOS.....	21
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	23
3.1 LOCAL DE ESTUDO E COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO.....	23
3.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	30
3.2.1 Preparo das Amostras para Separação das Frações Areia, Silte e Argila.....	30
3.2.2 Identificação de Minerais por Difractometria de Raios-X (DRX).....	31
3.2.3 Extração dos Óxidos de Alumínio e Ferro de Baixa Cristalinidade.....	33
3.2.4 Extração de Óxidos de Ferro mais Cristalinos.....	33
3.2.5 Eliminação da Caulinita e Gibbsita e Concentração do Óxido de Ferro (Hematita e Goethita).....	34
3.2.6 Quantificação Mineralógica por Análise Térmica.....	35
3.2.7 Cálculos Mineralógicos para os Óxidos de Ferro, Gibbsita e Caulinita a partir dos Difractogramas de Raios-X.....	36
3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	39
3.4 ANÁLISE QUÍMICA PARA CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS.....	40
3.5 DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE CHUMBO.....	40
3.6 FRACIONAMENTO DE CHUMBO NOS DIFERENTES CONSTITUINTES DO SOLO.....	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	44
4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SOLOS.....	44
4.1.1 Características Químicas.....	44
4.1.2 Análise Granulométrica.....	46
4.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	47
4.2.1 Extração de Óxidos de Ferro e Alumínio Amorfos e Óxidos de Ferro Cristalinos.....	47
4.2.2 Composição Mineralógica da Fração Argila.....	50
4.2.3 Características Cristalográficas dos Minerais.....	53
4.2.4 Características da Caulinita e da Gibbsita.....	56
4.3 TEORES DE Pb TOTAL E OBTIDOS NAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS E SELETIVAS NAS AMOSTRAS DE SOLO.....	58
4.3.1 Pb Total.....	58
4.3.2 Pb nas Extrações Sequenciais e Seletivas.....	59
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	64
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	66



## RESUMO

Foram coletadas amostras de solo de várzea em cinco perfis e em quatro profundidades (0-10, 10-20, 20-40 e 40-80 cm) para identificar e quantificar os minerais da fração argila, determinar as diferentes formas de chumbo (Pb) e avaliar o potencial de contaminação ocasionado por efluentes de uma empresa recicladora de sucatas de baterias, no município de Paula Freitas – PR. Também foram coletadas amostras testemunhas em solo sob mata e classificados como LATOSSOLO VERMELHO Distrófico húmico. Os solos de várzea foram classificados como GLEISSOLO MELÂNICO Distrófico típico (perfis P<sub>1</sub> e P<sub>3</sub>), GLEISSOLO MELÂNICO Alumínico típico (perfis P<sub>2</sub> e P<sub>5</sub>) e ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico típico (perfil P<sub>4</sub>). Após tratamentos específicos a fração argila foi analisada por difratometria de Raios-X (DRX), análise termodiferencial (ATD), análise termogravimétrica diferencial (ATGD) e métodos de extrações químicas (oxalato de amônio (OA) – extração de óxidos de alumínio e ferro amorfos e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) – extração de óxidos de ferro cristalinos). As características cristalográficas da hematita (Hm), goethita (Gt), gibbsita (Gb) e caulinita (Ct) foram determinadas por DRX (distância interplanar, relação Gt/(Gt+Hm), diâmetro médio do cristal, superfície específica, substituição isomórfica e índice de cristalinidade). Para avaliar o comportamento do Pb no solo foram realizadas a digestão total e extração fracionada seqüencial do metal determinando-se as formas Pb – solúvel, Pb – trocável, Pb – ligado à matéria orgânica, Pb – ligado aos óxidos de alumínio, Pb – ligado aos óxidos de ferro e Pb – residual. Os solos de várzea apresentaram alto potencial adsorptivo de metais em decorrência dos elevados teores de matéria orgânica e argila. A fração argila é constituída principalmente por caulinita, com menor participação dos óxidos de Fe e Al e quantidades traços de vermiculita com Al hidroxilado entre camadas (VHE). Os teores de óxidos de ferro cristalinos (Hm e Gt) para os perfis P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub> foram baixos, em função da natureza do material de origem e as condições de redução e remoção de ferro da várzea. Os maiores teores de óxidos de Fe e Al amorfos dos solos da várzea em relação à testemunha foram atribuídos ao efeito negativo da matéria orgânica e do excesso de água na cristalização destes óxidos. Devido a alta superfície específica, estes minerais foram os mais importantes na adsorção de Pb nos solos contaminados da várzea (P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub>). O método de extração seletiva e seqüencial mostrou-se eficiente na estimativa das formas de Pb no solo. Todos os solos da várzea apresentaram teores de Pb bem superiores aos encontrados no solo sob mata (testemunha), evidenciando a contaminação ambiental em decorrência da atividade industrial na área. Maiores riscos ambientais estão associados a presença de altos teores de Pb na solução do solo ou adsorvidas de forma não específica na CTC de minerais, principalmente aqueles do tipo 2:1, como a VHE. Desta forma o solo do perfil P<sub>2</sub> possui o maior potencial de contaminação do nível hidrostático pois apresentou o maior teor de Pb total (2.399,6 µg cm<sup>-3</sup>), associado com elevado teor do metal na forma trocável (adsorção não específica).

**Palavras-chave:** caulinita, óxidos de Fe e Al, adsorção específica, extração fracionada seqüencial.

## ABSTRACT

Samples of plain soil were collected in five profiles and in four different levels of depth (0-10, 10-20, 20-40 e 40-80 cm) in order to identify and quantify the minerals of clay fraction, to determine the different forms of lead (Pb) and to evaluate the potentiality of contamination caused by effluents from a recycling company of batteries in Paula Freitas – PR. Witness samples were also collected in soil under wood and were classified as humic dystrofic RED LATOSOL. The plain soils were classified as MELANIC GLEYSOIL dystrofic typical (profiles P<sub>1</sub> and P<sub>3</sub>), MELANIC GLEYSOIL Alluminium typical (profiles P<sub>2</sub> and P<sub>5</sub>) and HAPLIC ORGANOSOIL Sapric typical (profile P<sub>4</sub>). After some specific treatments, the clay fraction was analysed by diffractometry of X-ray (DRX), thermo diferencial analysis (ATD), thermogravimetric analysis (ATGD) and by methods of chemical extractions (ammonium oxalate (AO) – extraction of amorphous oxides of aluminum and Iron and dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) – extraction of crystalline oxides of iron). The crystallographic characteristics of hematite (Hm), goethite (Gt), gibbsite (Gb) and kaolinite (Ct) were determined by DRX (interplanar distance, relation Gt/(Gt+Hm), medium diameter of crystal, specific surface, isomorphous substitution and crystallinity index). In order to evaluate the behaviour of the Pb in the soil, the total digestion and sequential fractionated extraction of metal determining the forms Pb – soluble, Pb – changeable, Pb – linked to organic matter, Pb - linked to the aluminum oxides, Pb – linked to Iron oxides and Pb residual were carried out. The plain soils presented high adsorptive potential of metals due to high levels of organic matter and clay. The clay fraction is constituted mainly by kaolinite, with lower participation of Fe and Al oxides and trace quantities of vermiculite with hydroxi Al between the layers (VHE). The levels of oxides of crystalline Iron (Hm and Gt) for P<sub>1</sub> to P<sub>5</sub> profiles were low, due to the nature of the original material and the conditions of reduction and removal of Iron from the plain soil. The highest levels of Fe oxides and amorphous Al of the plain soils in relation to the witness were assigned to the negative effect of organic matter and of the excess of water in the crystallization of these oxides. Due to the high specific surface, these minerals were the most important in the adsorption of Pb in the contaminated plain soils (P<sub>1</sub> to P<sub>5</sub>). The method of sequential and selective extraction proved efficient in the estimation of the Pb forms in the soil. All the plain soils presented Pb levels much superior than the ones found in the soil under the forest (witness), indicating an environmental contamination due to the industrial activity in the area. Higher environmental risks are associated with the presence of high levels of Pb in the solution of the soil or adsorbed in non-specific form in the mineral CTC, mainly those from type 2:1, like the VHE. In this way, the soil of profile P<sub>2</sub> has the greatest potential of contamination of hydrostatic level, because it presented the highest level of total Pb (2.399,6 µg cm<sup>-3</sup>), associated with the high level of the metal in the changeable form (non-specific adsorption).

**Key-words:** kaolinite, Fe and Al oxides, specific adsorption, sequential fractionated extraction.

## 1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento do descarte de metais pesados no meio ambiente, ou mesmo o seu uso indevido na agricultura e sua inevitável transferência para a cadeia alimentar, representam um importante problema ambiental com riscos muitas vezes desconhecidos. O conteúdo de chumbo nos solos é inerente ao material de origem. Entretanto, devido à deposição atmosférica e incorporação de resíduos contendo chumbo, muitos solos são enriquecidos com este metal (ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992; PIERANGELI, 1999).

As atividades de mineração, industrialização e reciclagem de metais pesados são perigosas fontes poluidoras do meio ambiente, principalmente quando seus efluentes são lançados ou depositados sem tratamento no solo ou lagoas sem impermeabilização, proteção ou contenção. Neste sentido, as baterias de chumbo são consideradas resíduos perigosos pela legislação nacional e internacional. Existe insalubridade em grau máximo para os setores de fundição, modelagem das grades e misturador de óxido de chumbo. No processo de aproveitamento do chumbo são utilizados fornos que fundem este material, originando resíduos sólidos (escórias), efluentes líquidos e atmosféricos. As emissões dos efluentes gasosas normalmente são lançadas diretamente para a atmosfera através de chaminés sem filtros, favorecem a contaminação das águas subterrâneas e superficiais, principalmente em ambientes de várzea devido ao elevado nível hidrostático. Já os efluentes líquidos oriundos do processo, quando lançados diretamente no solo, contaminam o próprio solo, a vegetação, águas superficiais e a população vizinha (ALMEIDA *et al.*, 1983; PARRY, 1990; ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

Os minerais secundários são formados pela desintegração e alteração dos minerais primários por meio do intemperismo. Estes constituem quase a totalidade da fração mais fina do solo (fração argila) e são encontrados sob a forma de minerais silicatados e também óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio, com grande importância sobre as reações físico-químicas que ocorrem no solo. São características dos minerais da fração argila: estado coloidal com presença de cargas elétricas de superfície que possibilitam a adsorção de íons, promovem a retenção de água, apresentam plasticidade e pegajosidade, são suscetíveis a processos de dispersão e floculação, exibem dureza e tenacidade no estado seco,

variam de volume conforme a umidade e desempenham importante papel na cor e agregação dos solos (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982; FONTES *et al.*, 2001; MELO *et al.*, 2001b).

Outro importante constituinte da fração sólida do solo é a matéria orgânica, que é representada por resíduos animais e vegetais em estado diverso de decomposição. Apesar do seu teor ser relativamente baixo nos solos minerais típicos (30 a 50 g kg<sup>-1</sup>), apresenta grande influência nas propriedades do solo e por extensão no crescimento e desenvolvimento das plantas. A matéria orgânica do solo pode ser dividida em dois grupos de materiais: tecidos originais e parcialmente decompostos que podem ainda ser identificados; e material decomposto, transformado biologicamente, que se apresenta em estado coloidal, normalmente de coloração marrom a preta, com presença de alta densidade de carga superficial, genericamente chamada de fração húmica (ácido fúlvico, ácido húmico e húmica). As principais funções da matéria orgânica no solo são: fonte de nutrientes para as plantas; alta capacidade de retenção de íons e água; alta superfície específica e alto poder tampão e de quelação (MADRID; DIAZ-BARRIENTOS; 1992; HARTE; NAIDU, 1995).

Os minerais secundários e a matéria orgânica, por meio de cargas elétricas de superfície e do reduzido tamanho das partículas, além de propiciarem condições favoráveis ao crescimento vegetal, desempenham importante papel na retenção de resíduos tóxicos adicionados ao solo, restringindo ou limitando a chegada desses contaminantes ao nível hidrostático. Esse efeito benéfico do solo como "filtro" de contaminantes é função da quantidade e qualidade da fração argila (minerais secundários) e da fração húmica da matéria orgânica. Com base principalmente nesses critérios, pode-se definir o conceito de classes de vulnerabilidade de solo, onde aquelas com menor capacidades adsorptiva são mais vulneráveis a acidentes ambientais, com entrada de íons e/ou moléculas tóxicas, com maior potencial de contaminação de águas subterrâneas. As interações dos metais pesados com as partículas coloidais do solo são das mais distintas e com diferentes graus de complexidade envolvendo reações tais como adsorção, dessorção, complexação, troca com a fase sólida, dissolução, precipitação e oxiredução dos metais envolvidos. O conhecimento das reações e da cinética envolvidas nesses processos é de vital importância no controle das concentrações de metais pesados e de suas

mobilidades nos solos para que se tenha uma boa capacidade preditiva de sua toxicidade para plantas, de sua entrada na cadeia trófica humana e de seu potencial de contaminação de aquíferos, rios, lagos e mares (FARRAH; PICKERING; 1978; LOGAN; CHANEY, 1983; COBERT; LYNCH, 1985; ELLIOTT *et al.*, 1986; NILSSON; GRENNFELT, 1988; ALLOWAY; 1990).

Os objetivos do presente trabalho foram determinar as diferentes formas de Pb em solos de várzea do entorno de uma empresa de reciclagem de baterias, no município de Paula Freitas – PR, identificar e quantificar os minerais da fração argila destes solos e avaliar o potencial de poluição do meio ambiente.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS DESENVOLVIDOS SOB CLIMA SUBTROPICAL E TROPICAL ÚMIDO

A caulinita é o principal mineral dos solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos com presença quase obrigatória de óxidos de ferro e alumínio (JUO, 1980; CURI; FRANZMEIER, 1984; SINGH; GILKES, 1992a; MELO *et al.*, 2001a). Normalmente tais óxidos determinam a cor e influenciam a estrutura e reações de troca iônica dos solos. Em adição a seus efeitos nas propriedades físico-químicas dos solos, os óxidos de ferro e alumínio são indicadores de ambientes pedogenéticos (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982; SCHWERTMANN, 1985).

#### 2.1.1 Caulinita

A caulinita é um argilo-mineral do tipo 1:1, com estrutura filossilicatada, formado pelo empilhamento regular de lâminas de tetraedros de Si e octaedros de Al (mineral dioctaedral). As unidades básicas 1:1 são ligadas por pontes de hidrogênio entre o oxigênio basal dos tetraedros e as oxidrilas da camada octaédrica (DIXON, 1989).

Através de microscopia eletrônica de transmissão, MELO *et al.* (2001a) observaram que a caulinita de diferentes classes de solos do Brasil apresentou limitado crescimento na direção (c) em detrimento da direção (a) e (b), predominando as formas alongadas e arredondadas e subarredondadas com baixa ocorrência de partículas hexagonais, característica de caulinita padrão encontrada em minas de caulim. Comportamento semelhante foi observado por outros autores (SINGH; GILKES, 1992; KER, 1995). Nas condições dos solos, sob interferência de outros minerais, matéria orgânica e íons que não fazem parte da estrutura do mineral, resulta na formação de partículas com formas diferentes da hexagonal (MELO *et al.*, 2001a). Por este motivo, os autores observaram que a caulinita dos horizontes subsuperficiais também apresentam menor valor de superfície específica, confirmando que quanto menor for a interferência de partículas orgânicas e minerais, maior será o crescimento do mineral. Estes mesmos autores relataram que a

caulinita de solo mais jovem apresentou menor tamanho de cristais, baixo índice de cristalinidade e menor temperatura de desidroxilação (análise térmica diferencial).

A baixa cristalinidade da caulinita é atribuída ao alto grau de desordem estrutural do mineral (HUGHES; BROWN, 1979). A desordem na estrutura da caulinita pode ser provocada pela presença de resíduos de minerais do tipo 2:1, ou pela presença de ferro na camada octaédrica, substituindo em pequena escala o Al (MELO *et al.*, 2001a). Adicionalmente sobre o efeito do ferro na redução da cristalinidade da caulinita, KER *et al.* (1995) comentaram que o alto teor do elemento na solução do solo retarda a cristalização da caulinita.

A presença do ferro na estrutura da caulinita, além de reduzir o grau de cristalinidade do mineral, também aumenta a área superficial do mesmo (HERBILLON *et al.*, 1976). Isso ocorre devido às variações na distância interplanar do cristal da caulinita, em razão do maior raio atômico do ferro, o qual promove aumento no espaço interplanar na direção d(060) (MELO *et al.*, 2001a).

Como resultado a caulinita com menor tamanho e grau de cristalinidade apresenta maior capacidade de adsorção de íons, destacando-se os metais pesados.

### 2.1.2 Hematita e Goethita

Em razão de coexistirem freqüentemente em muitos solos, a distribuição da goethita e hematita nos solos é bastante variável. Os principais fatores que favorecem a formação da goethita em relação a hematita no solo, são os menores teores de ferro no material de origem, as baixas temperaturas, o maior grau de umidade e teor de matéria orgânica e valores de pH mais baixos (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Neste aspecto, para temperaturas médias anuais do ar menores que 15°C, umidade em excesso (precipitação menos evapotranspiração) acima de 1000 mm, e teor de carbono orgânico acima de 3%, a goethita foi o único óxido de ferro formado. Já as condições de clima quente e úmido favorecem a intemperização do solo e maior mineralização da matéria orgânica, promovendo maior liberação e menor complexação do ferro, sendo possível então a formação de ferrihidrita, precursora essencial da hematita (SCHWERTMANN, 1988). Segundo ALMEIDA

(1979), dentre todas as condições que interferem na formação do par hematita/goethita, o principal fator é o teor de ferro do material de origem.

A quantidade de óxidos de ferro no solo depende diretamente do material de origem e do grau de intemperismo dos minerais. Desta forma, solos derivados de rochas básicas altamente intemperizados possuem altos teores de óxidos ferro, encontrando-se principalmente na forma de hematita (SINGH; GILKES, 1992).

A hematita e a goethita, abundantes em solos muito intemperizados, apresentam características cristalográficas distintas, como nível de substituição isomórfica (SI) de ferro por alumínio na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral. Essas características são influenciadas pelo material de origem, estágio de intemperismo e condições biopedoclimáticas (MELO *et al.*, 2001b).

FITZPATRICK; SCHWERTMANN (1982) observaram que a goethita de solos apresentou variados graus de substituições isomórficas com valores variando de 0 a 320 mmol mol<sup>-1</sup>. Já a hematita segundo SCHWERTMANN; TAYLOR (1989), pode chegar apenas a 160 mmol mol<sup>-1</sup>. MELO *et al.* (2001b) encontraram valores de substituição isomórfica na goethita aproximadamente três vezes maior que na hematita. Alto nível de substituição isomórfica promove uma redução pronunciada no tamanho de cristais aumentando a superfície específica do mineral e sua capacidade adsortiva.

A substituição isomórfica tem sido correlacionada com as condições ambientais, sendo que a substituição de ferro por alumínio na goethita é maior em solos mais intemperizados e ácidos, com maior atividade do alumínio em solução (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982).

BARBOSA *et al.* (1991) estudaram as propriedades mineralógicas e químicas de um Latossolo Câmbico, desenvolvido de rocha pelítica, do grupo Bambuí, em Minas Gerais e concluíram que o teor de alumínio isomorficamente substituído na goethita cresce da base para o topo do perfil, apresentando no topo, praticamente o dobro de alumínio estrutural, atribuindo-se a maior atividade do alumínio na superfície.

A presença de alumínio na estrutura da goethita dificulta a cristalização do mineral, diminuindo dessa forma o seu grau de cristalinidade. A largura a meia altura (LMH) da reflexão (111) da goethita pode ser usada como indicativo do grau de cristalinidade do mineral, estando os menores valores de LMH (111) associados à



goethita de maior grau de cristalinidade, ou seja, menor presença de alumínio na estrutura (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982).

Os valores de LMH das reflexões (110) e (111) da goethita indicam o hábito de crescimento do mineral, onde LMH (110) maior que LMH (111) sugere um crescimento preferencial dos cristais ao longo do eixo *c*, freqüentemente observado em goethita de ambientes hidromórficos (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985) e em goethitas sintetizadas em meio alcalino (SCHULZE, 1989). Em solos bem drenados verifica-se geralmente LMH (110) menor que (111), indicando cristais isométricos (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985).

Outra maneira de se obter informações sobre o crescimento dos cristais é através dos valores do diâmetro médio geométrico do mineral (DMC). AMARASIRIWARDENA *et al.* (1988) observaram que a goethita com DMC na reflexão (111) menor que (110) apresenta formato acicular, com maior comprimento na direção do eixo Z. NETTO (1996), trabalhando com Latossolos e Podzólicos de diferentes regiões do Brasil, encontraram DMC (111) menor que (110) e valores semelhantes entre DMC (111) e DMC (130), sugerindo formato aproximadamente isodimensional para a goethita. O formato isodimensional da goethita também foi observado por MELO *et al.* (2001b). Já para a hematita, NETTO (1996) encontrou valores de DMC (110) maiores que DMC (104), sugerindo a forma de placa. A espessura da placa da hematita cresce na direção do eixo Z, de modo que a espessura corresponde a DMC (001), que é igual a  $DMC (104) \times \cos 38,3^\circ$  (NETTO; FONTES, 1995). Como o diâmetro da placa corresponde à DMC (110), NETTO (1996) encontrou valor da relação diâmetro/espessura maior que a relação DMC (110)/DMC (104), evidenciando formato achatado da hematita.

Em determinadas situações não se verifica relação direta entre DMC e SI na goethita (MOLLER; KLAMT, 1982), pois existem grandes variações de fatores pedogenéticos nos solos, o que dificulta o isolamento do efeito do alumínio na estrutura do mineral sobre o tamanho de partículas (NETTO, 1996).

### 2.1.3 Gibbsita

Dos óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio existentes na natureza, a gibbsita (Gb) é a mais comum no solo. A gibbsita é formada pela união de octaedros de alumínio, de forma que os átomos de alumínio ficam no interior da estrutura com uma camada de hidroxila na parte superior e outra na inferior (HSU, 1989). A ligação entre camadas adjacentes de hidroxila (crescimento na direção c) é feita por pontes de hidrogênio. O crescimento do cristal da gibbsita ocorre preferencialmente na direção dos eixos X e Y, com limitado crescimento na direção Z, apresentando quando bem cristalizado, formato de placas hexagonais, podendo também ser encontrada na forma prismática devido ao hábito de crescimento da gibbsita, que pode variar em função do ambiente de formação (HSU, 1989).

MESQUITA FILHO; TORRENT (1993) encontraram formato subarredondado com diâmetro de aproximadamente 75nm em gibbsitas de solos do Cerrado Brasileiro. NETTO (1996) dividiu o DMC da gibbsita na direção (110) pelo DMC (002) (corresponde a altura do mineral) e encontrou valores do diâmetro e altura semelhante (relação por volta de 0,7), sugerindo o formato prismático. MELO *et al.* (2001b) estudando diferentes classes de solos do Brasil, observaram por meio de técnicas de microscopia eletrônica, a forma de placas retangulares para a gibbsita da fração argila.

NETTO, 1996; MELO *et al.* (2001b) encontraram valores para o DMC da gibbsita maior que o DMC dos óxidos de ferro. Além do tamanho dos óxidos de ferro e alumínio na fração argila do solo, a forma do mineral determina a quantidade de área exposta disponível para as reações de troca iônica, como a adsorção de metais pesados.

## 2.2 SOLOS DE VÁRZEA

São solos aluviais e/ou hidromórficos, geralmente planos e ricos em matéria orgânica, com fertilidade variada, sujeitos a inundações temporárias e apresentando umidade excessiva (ALMEIDA, *et al.*, 1983).

A várzea é considerada área de preservação permanente, protegida por Lei Federal nº 4.771, de 15 de setembro de 1965, do Código Florestal, em seu artigo 2º, inciso a:

...

*“Art 2º - Consideram-se de preservação permanente, pelo só efeito desta Lei, as florestas e demais formas de vegetação natural situadas:*

*a) ao longo dos rios ou de qualquer curso d’água desde o seu nível mais alto em faixa marginal cuja largura mínima seja: (grifo nosso).*

*1) de 30 (trinta) metros para os cursos d’água de menos de 10 (dez) metros de largura;*

*2) de 50 (cinquenta) metros para os cursos d’água que tenham de 10 (dez) metros a 50 (cinquenta) metros de largura...”*

...

Portanto, a várzea começa na margem do rio e vai até a cota da maior enchente deste. Na época das cheias a água do rio atinge e se espalha pela várzea, podendo chegar a seu nível mais alto, sendo esta a área de preservação permanente, que é local próprio para o rio extravasar o seu leito em épocas de cheias.

As áreas de várzea apresentam solo do tipo aluvial ou hidromórfico por toda a sua extensão plana, coberta em parte pela vegetação típica de várzea, os quais formam o Ecossistema Ripário. A expressão “área ripária” ou “área ciliar”, tem sido utilizada por alguns autores para caracterizar tanto a porção do terreno que inclui a ribanceira do rio propriamente dita, como também a planície de inundação, com suas condições edáficas próprias, e a vegetação que aí ocorre (a mata ripária ou ciliar). O conjunto da área, da mata e da vegetação associada, o piso florestal e as interações com o meio, poderia ser chamado de Ecossistema Ripário.

As áreas ripárias são sistemas que funcionam como reguladores do fluxo de água, sedimentos e nutrientes entre os terrenos mais altos da bacia hidrográfica e do ecossistema aquático. Desta forma, atuam como filtro, ou como um “sistema tampão”, o qual se encontra situado justamente entre as partes mais altas da bacia hidrográfica, desenvolvida pelo homem para a agricultura e urbanização, e a rede de drenagem desta, onde se encontra o recurso natural mais importante do ponto de vista do suporte da vida, que é a água (COBERT; LYNCH, 1985).

Sem perturbação, a evolução do ecossistema ripário se dá na direção da adequação entre forma e função. A várzea ou planície de inundação, segundo MACIEL FILHO (1997), é definida como o leito maior do rio por consequência do alagamento de seu leito depois que o rio atinge algum nível base de erosão. O leito menor é o canal por onde correm normalmente as águas, as quais, nas épocas de cheia extravasam cobrindo a várzea.

A várzea enxuga o excesso das águas pluviais e com a contínua exploração tende a romper o equilíbrio existente com o regime hidrológico, e a primeira consequência disso é que as enchentes futuras poderão atingir áreas que atualmente são protegidas por esta planície de inundação.

A área ripária desempenha sua função hidrológica através das seguintes formas principais (STEINBLUMS *et al.*, 1984; PLATTS *et al.*, 1987). Como estabilizador dessa área crítica, que são as ribanceiras do rio e pelo desenvolvimento e manutenção de um emaranhado radicular. Também funciona como tampão e filtro entre os terrenos mais altos e o Ecossistema aquático, participa do controle do ciclo de nutrientes, através de ação tanto no escoamento superficial, quanto na absorção de nutrientes do escoramento subsuperficial pela vegetação ciliar. Pela diminuição e filtragem do escoamento superficial impede ou dificulta o carreamento de sedimentos para o sistema aquático, contribuindo, desta forma, para a manutenção da qualidade da água. Pela sua integração com a superfície da água, proporciona cobertura e alimentação para peixes e outros componentes da fauna aquática. Intercepta e absorve radiação solar, contribuindo para a estabilidade térmica dos pequenos cursos d'água.

Portanto, faz-se necessária a preservação das áreas de várzeas, segundo as leis vigentes, para que não seja comprometida a qualidade da água, pela erosão dos solos das partes altas da bacia, ou por agentes poluentes.

### 2.3 O CHUMBO

O chumbo é um elemento metálico sólido cinza azulado conhecido a séculos como potencialmente tóxico. Seu símbolo químico é Pb, número atômico é 82, massa atômica 207,21 g mol<sup>-1</sup>. Ele ocorre naturalmente nos solos e é inerente ao material de origem ocorrendo em níveis muito baixos, não oferecendo maiores riscos

quando os solos são usados sob condições naturais. Porém, o enriquecimento dos solos com este elemento através de fontes antrópicas, tais como uso de insumos agrícolas com teores elevados de chumbo, deposições atmosféricas, mineração e resíduos industriais, têm causado sérias preocupações devido à sua elevada toxicidade aos seres humanos e animais, mesmo em baixas concentrações (PIERANGELI, 1999).

É dúctil e maleável com ponto de fusão de 327,4°C e ebulição 1.525°C. É solúvel em ácido nítrico e ácidos orgânicos tais como ácido acético, cítrico e outros presentes em alimentos. O chumbo é produzido a partir de minérios tais como: a cerrusita ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) e galena ( $\text{PbS}$ ), sendo este último a mais importante fonte de Pb (RONDÓ *et al.*, 2000).

Dentre uma lista de 275 substâncias tóxicas consideradas prioritárias para controle nos EUA, o chumbo está entre as que representam maior risco à população, principalmente crianças (ATSDR, 1997). A absorção do chumbo pode ocorrer por via digestiva face à penetração de poeiras grossas na sujidade dos dedos levados à boca pelas crianças; em bebidas ou alimentos contaminados; também ocorre pela via respiratória face às partículas finas de poeira suspensas no ar, fumaça e gases. A absorção do chumbo pelo organismo, é diferenciada entre crianças e adultos, sendo mais absorvida por crianças (CHANEY; RYAN, 1994).

O risco de exposição ao chumbo é mais elevado em crianças que em adolescentes/adultos, devido ao fato de apresentarem uma maior facilidade de absorção intestinal de metais pesados, e também devido ao aumento em 40 vezes da deposição de chumbo no sistema ósseo (OPAS/OMS, 1988).

A concentração média de chumbo na crosta terrestre é de aproximadamente  $16 \text{ mg kg}^{-1}$  (DAVIES, 1990), enquanto, nos solos, os teores se situam entre 10 e  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ . PÉREZ *et al.*, 1995; MELO, 1998, reportaram teores de Pb em diversas classes de solos brasileiros variando de 0,5 a  $36,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e de 25 a  $156 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Em latossolos, teores entre 24 e  $184 \text{ mg kg}^{-1}$  foram encontrados por CURI (1983); KER *et al.* (1993).

Quando um elemento químico, por exemplo, o chumbo, é lançado nos solos, ele interage com os componentes dos mesmos, podendo seguir vários destinos (e.g. ser adsorvido ou fixado nos colóides, formar precipitados, ser lixiviado ou absorvido

pelas plantas). Todos estes processos são bastantes complexos e são governados por vários atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos, além da concentração e características inerentes ao elemento. O equilíbrio do meio é profundamente alterado com a entrada de substâncias antrópicas, podendo resultar em uma maior mobilização de elementos potencialmente tóxicos. Uma vez liberado no ambiente, o chumbo tem um longo tempo de residência, quando comparado com a maioria dos produtos poluentes, tendendo a acumular nos solos e sedimentos, onde, devido à sua baixa solubilidade e relativa dificuldade para degradação microbiana, pode permanecer acessível para a cadeia alimentar e, conseqüentemente, para o homem, a qualquer tempo futuro (PIERANGELI, 1999).

Segundo CHLOPECKA *et al.* (1996), metais originados de diferentes fontes antrópicas são relativamente mais móveis e potencialmente mais fitodisponíveis que aqueles presentes no material de origem dos solos. Fontes antropogênicas são responsáveis pela adição de cerca de 1,16 milhões de toneladas de chumbo por ano em ecossistemas terrestres e aquáticos (NRIAGU, 1989). Dentre as principais fontes antropogênicas, destaca-se as atividades de mineração e fundição (ALLOWAY, 1990).

Horizontes superficiais dos solos têm grande afinidade para acumular chumbo proveniente de deposições atmosféricas ou de fontes industriais e agrícolas (ABREU *et al.*, 1998) devido principalmente à sua baixa solubilidade e forte adsorção ao solo. Como conseqüência, teores tão altos quanto  $3.916 \text{ mg kg}^{-1}$  em regiões agrícolas ou,  $135.000 \text{ mg kg}^{-1}$  em regiões de mineração e industriais foram reportados por KABATA-PENDIAS; PENDIAS (1992).

Os níveis de chumbo considerados tóxicos no solo variam de 100 a  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  (ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). Entretanto, não existem critérios estabelecidos para diferenciação destes níveis que levem em conta as características dos solos, tais como pH, CTC, conteúdo de matéria orgânica e mineralogia dos solos (COOK; HENDERSHOT, 1996).

De acordo com o trabalho desenvolvido pela CETESB (2001), foram estabelecidos critérios, valores e padrões como valores de referência para problemas de contaminação de solo e águas subterrâneas. Estes valores de referência foram obtidos à partir de estudos que se iniciaram em 1994, em diversas localidades do Estado de São Paulo. Estes estudos geraram dados mais específicos

sobre os solos e as águas subterrâneas, a fim se criar uma tabela de valores referenciais de qualidade, de alerta e intervenção, considerando as condições climáticas, do solo, hidrogeológicas e tecnológicas, para os principais contaminantes. O valor de referência (R) de qualidade indica a concentração natural de uma substância em solos ou em águas subterrâneas que não tenham sido impactados antropogenicamente. Para determinar os valores de qualidade foram considerados dois grupos de substâncias: as naturalmente ausentes no solo (geradas ou isoladas em processos industriais) e as naturalmente presentes no solo. Para determinar os limites adequados foram realizadas análises químicas em diversos solos do Estado. O valor de alerta (A), segundo o relatório, indica uma possível alteração de estado natural do solo, tendo um caráter preventivo, enquanto que o valor de intervenção (I), aponta o limite de contaminação das áreas e das águas subterrâneas, acima do qual existe risco potencial à saúde humana. Para o chumbo o valor de referência para solos é de  $17 \text{ mg kg}^{-1}$ , de alerta é de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os valores de intervenção para áreas agrícolas são de  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ , de  $350 \text{ mg kg}^{-1}$  para áreas residenciais e de  $1.200 \text{ mg kg}^{-1}$  para áreas industriais. No caso de contaminação de águas subterrâneas o valor de intervenção é de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Embora seja largamente reconhecido que os solos possuem uma grande capacidade para imobilizar chumbo, mudanças no ambiente, tais como, abaixamento do pH e presença de agentes complexantes podem remobilizá-lo, tornado suas concentrações bem acima dos níveis aceitáveis (AZIZIAN; NELSON, 1998).

Metais pesados existem nos solos em várias formas físico-químicas, tanto na fase sólida como na solução do solo. Entretanto, o conhecimento sobre a química e especiação do chumbo nos solos é ainda muito limitado. As reações que controlam a mobilidade e biodisponibilidade de chumbo no solo incluem adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e formação de complexos solúveis (McBRIDE, 1994). Dentre os fatores que são importantes para averiguar a mobilidade do chumbo nos solos estão: pH, textura, tipo de mineral de argila, teor de matéria orgânica e concentração e natureza dos cátions e ânions presentes no solo (LOGAN; CHANEY, 1983). FARRAH; PICKERING (1978) identificaram quatro possíveis mecanismos que poderiam ser responsáveis pela mobilização de metais pesados em solos: mudança na acidez, variação na força iônica do sistema, mudança do potencial redox e formação de complexos.

O chumbo na forma iônica  $Pb^{2+}$  é pouco móvel no solo, enquanto as formas orgânicas como Pb-tetraetila, trietila e dietila são extremamente móveis e chegam rapidamente às raízes das plantas (FAQUIN, 1994). Em faixas normais de pH dos solos, a espécie  $Pb^{2+}$  predomina na solução. Apenas para valores de pH superiores a 7,0 a forma  $PbOH^+$  torna-se importante (Tabela 1).

TABELA 1 - EFEITO DO pH SOBRE A ESPECIAÇÃO DE Pb EM SOLUÇÃO

ESPÉCIE	pH				
	4	5	6	7	8
	%				
$Pb^{2+}$	100	100	98	83	33
$PbOH^+$	-	-	2	17	66
$Pb(OH)_2^0$	-	-	-	-	1

FONTE: HARTER, 1983.

De acordo com AZIZIAN; NELSON (1998), o Pb forma hidróxidos e inúmeras espécies de hydroxi-polinucleados, além de formar um grande número de compostos com cloretos, sulfatos, sulfitos e fosfatos. SANTILLAN-MEDRANO; JURINAK (1975) encontraram que, em solos calcários,  $PbCO_3$  provavelmente controla a solubilidade de Pb, enquanto que em solos não calcários, a solubilidade parece ser controlada por  $Pb(OH)_{2(s)}$ ,  $Pb_3(PO_4)_{2(s)}$ ,  $Pb_4O(PO_4)_{2(s)}$  e  $Pb_5(PO_4)_3OH_{(s)}$ . KALBASI *et al.* (1995), medindo a atividade de  $Pb^{2+}$  em 11 solos contaminados com arsenato de Pb, dividiram os solos em dois grupos, ambos contendo solos calcários: um grupo em que a atividade era consistente com a solubilidade controlada por Pb - fosfatos e outro em que a atividade foi consistente com a solubilidade controlada por  $Pb(OH)_2$ .

Em solos bem aerados, o intemperismo de compostos solúveis de Pb resulta na formação de compostos mais estáveis, tais como,  $PbCO_3$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ,  $Pb_5(PO_4)_3OH$  ou  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  (SANTILLAN-MEDRANO; JURINAK, 1975; LINDSAY, 1979). Estes compostos têm solubilidade dependente de pH, por exemplo,  $Pb(OH)_2$  poderia manter uma concentração de  $Pb^{2+}$  de cerca de  $300 \text{ g L}^{-1}$  em solução, a pH 4,0, e apenas  $0,0003 \text{ g L}^{-1}$ , a pH 7,0 (COOK; HENDERSHOT, 1996).

Ainda que a solubilidade e a mobilidade de Pb seja geralmente baixa, em alguns ambientes sua concentração é tão alta a ponto de colocar em risco a saúde



humana, principalmente em locais próximos a mineração e indústrias que usam chumbo.

#### 2.4 INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MINERALÓGICAS DOS SOLOS NA RETENÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS PESADOS

Os solos são constituídos por quatro componentes principais: matéria mineral, matéria orgânica, água e ar. A água e o ar ocupam os espaços existentes entre os materiais sólidos. Estes espaços dependem estritamente do arranjo dos nutrientes minerais e orgânicos, ou seja, dependem da estruturação do solo. A água contém substâncias dissolvidas (solutos) que podem ser nutrientes para o crescimento das plantas e poluentes, e recebe o nome de solução do solo. O espaço poroso é dividido em macro e microporos, sendo que após uma chuva intensa todos os poros do solo ficam saturados com água. Após algumas horas, a água existente nos macroporos é drenada, alimentando os corpos subterrâneos de água, por isto é chamada de água de drenagem.

Estudos sobre o comportamento de metais pesados no solo têm concluído que a retenção destes elementos neste meio depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, de propriedades da fase líquida e das espécies metálicas presentes na solução do solo (SPOSITO, 1984; YUAN; LAVKULICH, 1997).

Devido a sua elevada capacidade de reter íons e moléculas, o solo pode funcionar como um excelente meio adsorvente para os metais pesados, caracterizando sua capacidade de retenção, que varia de modo inverso com a mobilidade desses metais. Segundo KORTE *et al.* (1976) caracterizando-se o potencial adsorvedor do solo, dá-se um passo significativo para a estimativa da migração de solutos no perfil e do potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Muitos trabalhos avaliaram a adsorção de metais pesados por argilas silicatadas, óxidos ou compostos orgânicos utilizando sistemas puros. Nestes trabalhos, a adsorção tem sido descrita como resultado de dois mecanismos: adsorção não específica, onde os íons interagem eletrostaticamente com a

superfície dos colóides e adsorção específica, que é o resultado da complexação ou interações com caráter covalente dos íons com as cargas superficiais (McKENZIE, 1980; YONG *et al.*, 1990; SPARK *et al.*, 1995).

Os argilominerais, principalmente a caulinita (Ct), os óxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al), como a goethita (Gt), a hematita (Hm) e a gibbsita (Gb), e a matéria orgânica representam a fase sólida dos principais solos brasileiros, com uma grande variedade de sítios de adsorção. A caulinita apresenta três planos morfológicos externos que expõe diferentes grupamentos funcionais OH de superfície (SPOSITO, 1984; FONTES *et al.*, 2001) que são importantes sítios de adsorção para os metais pesados.

Os óxidos de ferro e alumínio, designação genérica para óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos, são componentes do solo que desempenham importante papel na imobilização dos metais pesados (ELLIOTT *et al.*, 1986; HSU, 1989; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Esses óxidos são constituintes importantes nos solos tropicais (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983; FONTES; WEED, 1996; MELO *et al.*, 2001b) e suas atividades, extrapolam em muito as quantidades presentes nos solos (SHUMAN, 1977). Os metais pesados podem ser adsorvidos eletrostaticamente na superfície dos óxidos ou podem ser adsorvidos especificamente, formando ligações parcialmente covalentes com os oxigênios da estrutura do mineral (FONTES *et al.*, 2001).

Desta forma, percebe-se que a composição mineralógica influencia sobremaneira a retenção de metais pelo solo. Em solos tropicais, devido à sua constituição predominantemente oxídica, a adsorção de metais pesados é bastante intensa, pois os óxidos de Fe e Al manifestam fortes interações com os metais pesados (SHUMAN, 1977; NAIDU *et al.*, 1998), ocorrendo tanto interações específicas como não específicas. GOMES (1996), estudando a adsorção de metais em um Latossolo Vermelho-Amarelo, encontrou que  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  foram adsorvidos de ambas as formas, mas o Cr foi adsorvido em grande parte de forma específica.

A matéria orgânica tem efeitos pronunciados nas reações químicas do solo e é de grande importância na retenção e mobilidade dos metais pesados no solo. A formação de complexos orgânicos com metais através da quelação ou seqüestro é um dos mais importantes mecanismos de ligação que ocorrem nos horizontes

superficiais dos solos. A quelação pode tornar o metal mais ou menos solúvel. Segundo ELLIS; KNEZEK (1977) onde os quelatos são insolúveis, a quelação torna os metais não disponíveis para as plantas. De modo inverso espera-se maior toxicidade para as plantas e mobilidade no perfil do solo em situações onde o quelato formado seja solúvel. A matéria orgânica possui grande capacidade de adsorver inespecificamente, devido à sua elevada CTC, e também especificamente, formando complexos e quelatos. São os grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes em grande número na estrutura de ácidos húmicos e fúlvicos os maiores responsáveis pela capacidade adsorptiva da matéria orgânica (MADRID; DIAZ-BARRIENTOS, 1992; HARTEK; NAIDU, 1995).

O valor de pH tem forte influência na adsorção e mobilidade de metais pesados (KING, 1988), afetando a concentração dos metais na solução do solo. ELLIOTT *et al.* (1986) postulam que, em condições ácidas, o fenômeno de adsorção é mais importante no controle da biodisponibilidade de metais, enquanto que reações de solubilidade ou precipitação e complexação têm maior influência em condições neutras ou alcalinas. Ainda segundo SCHWERTMANN; TAYLOR (1989), o pH de máxima adsorção está relacionado com a constante do primeiro produto de hidrólise dos metais. Assim, espécies hidrolizadas são mais adsorvidas que íons livres.

Propriedades como força iônica do meio e pH, principalmente em solos oxídicos e caulíníticos, modificam a superfície de carga dos colóides, regulando a magnitude com que esses processos se dão no solo (MSAKY; CALVET, 1990; NAIDU *et al.*, 1998). Por se tratarem de colóides de carga variável, a qual se manifesta a partir da interação com íons determinantes de potencial ( $H^+$  e  $OH^-$ ), essas frações minerais desenvolvem excesso de carga negativa à medida que o pH se eleva acima do Ponto de Carga Zero (PCZ), o que se constitui em um fenômeno importante para a retenção de metais pesados no solo (NAIDU *et al.*, 1994).

Ainda entre os fatores citados na literatura que interferem na retenção e mobilidade dos metais pesados estão o Eh, que é o potencial de oxiredução do meio (SIMS; PATRICK Jr., 1978) e o potencial iônico, que é a relação entre a valência e o raio iônico do metal (McBRIDE, 1994).

A existência de competição entre os metais por sítios de adsorção afeta a retenção e mobilidade dos metais pesados no solo. MILLER *et al.*, 1983; SCHMITT;

STICHER, 1986; FONTES *et al.* (2000) demonstraram que estudos de competição entre metais devem levar em consideração que as isotermas tradicionais Langmuir não conseguem explicar a adsorção de metais menos fortemente atraídos pelo solo e que modelos alternativos tem que ser buscados. Segundo McBRIDE (1994) os metais mais eletronegativos deveriam formar ligações covalentes mais fortes com os oxigênios da superfície dos minerais e a ordem de preferência poderia ser: Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr. Por outro lado, com base apenas na atração eletrostática, a ligação formada pelo metal com maior carga para raio iônico, o que daria: Ni > Mg > Cu > Co > Zn > Cd > Sr > Pb. Para solos brasileiros, GOMES *et al.* (2001), trabalhando com seis metais pesados e sete solos com diferentes mineralogias e teores de matéria orgânica, encontraram que os mais fortemente retidos eram Cr > Pb > Cu e que os mais fracamente retidos foram, de maneira geral, Cd > Zn > Ni. Esses resultados são muito importantes porque mostram que nenhuma das duas teorias consegue explicar bem as ordens, o que justifica a intensificação das pesquisas nessa área. De modo geral os dados da literatura têm demonstrado que os metais Pb, Cu e Cr são menos móveis enquanto que Zn, Ni, Mn e Cd são relativamente móveis apresentando maior risco de biodisponibilidade e contaminação de aquíferos (TYLER *et al.*, 1989; GOMES *et al.*, 2001).

## 2.5 BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NO SISTEMA SOLO-PLANTA PARA DIFERENTES CULTURAS

A disponibilidade de metais pesados para as plantas está relacionada com diversos fatores ligados ao solo, ao clima, à planta e à forma química dos elementos (ALLOWAY *et al.*, 1990).

Além do potencial de causar toxidez aos microorganismos (OBBARD; JONES, 1993), plantas (BARCELO; POSCHENRIEDER, 1990) e em animais (NEUMAN; DOLLHOPF, 1992), uma vez absorvidos, depositados nas superficiais de plantas, ou até mesmo ingerido pelos animais diretamente do solo, os metais pesados podem fazer parte da cadeia alimentar humana. Em altas concentrações ou acumulados ao longo do tempo nos organismos, os metais pesados podem causar diversos distúrbios ao metabolismo. Relatos de casos de contaminação humana por metais pesados no passado no Japão e na Inglaterra são citados por ALLOWAY

(1990). Aspectos toxicológicos da contaminação por metais pesados em animais e seres humanos são abordados pelo mesmo autor. A sintomatologia da intoxicação por chumbo é polimorfa e de intensidade variada de acordo com a predisposição do indivíduo. A intoxicação pode ser aguda ou crônica, que é o saturnismo. São relatados os seguintes sintomas de intoxicação: irritabilidade e agressividade, indisposição, dores de cabeça, convulsões, fadiga, sangramento gengival, dores abdominais, náuseas, fraqueza muscular, perda de memória, insônia, pesadelos, acidente vascular inespecífico, alterações de inteligência, osteoporose, doenças renais, anemias e problemas de coagulação.

Nas plantas, os metais pesados podem, freqüentemente, acumular-se em quantidades consideráveis nos tecidos, e inclusive excederem os níveis de tolerância do organismo humano e animal, antes de prejudicarem a produção ou causarem efeitos fitotóxicos visíveis. Embora a diferente toxicidade dos metais pesados para as plantas possa variar com o genótipo e as condições experimentais, são mais tóxicos para as plantas superiores e microorganismos o Hg, Cu, Ni, Pb, Co e Cd (KABATA – PENDIAS; PENDIAS, 1992). Existe grande variabilidade entre espécies de planta quanto à absorção de metais pesados (KORCAK, 1989; XUE; HARRISON, 1991). Contudo, mais importante que o total absorvido, é o acúmulo de metais pesados em partes da planta que serão consumidas diretamente por animais e pelo homem. Como regra geral, o conteúdo de metais pesados decresce na ordem folhas > raízes de reserva > tubérculos > sementes e frutos. O acúmulo de metais pesados nas partes comestíveis de plantas afeta direta e indiretamente o homem, sendo o efeito direto causado pela ingestão dos metais em plantas contaminadas e o indireto pelo consumo de animais previamente contaminados (EGREJA FILHO, 2000). Uma grande preocupação com relação ao consumo de alimentos contaminados por metais pesados deve-se ao efeito acumulativo destes no organismo, provocando intoxicação por ingestão prolongada, mesmo quando os teores ingeridos são baixos.

Nas plantas, níveis excessivos de chumbo inibem a extensão radicular e interferem na divisão celular e na densidade dos pêlos radiculares, mas o principal efeito é sobre a alongação das células das raízes (BALIGAR *et. al.*, 1998). Segundo o mesmo autor, concentrações de chumbo maiores de  $55\text{mg kg}^{-1}$  reduzem significativamente a massa das raízes.

Com o objetivo de reduzir a biodisponibilidade de metais no solo tem sido recomendado a utilização de insumos com baixos teores de metais, a calagem (ALBASEL; COTTENIE, 1985), o recobrimento do solo contaminado (GEIGER *et al.*, 1993) e o pousio do solo por períodos de tempo suficiente para que ocorra a passagem dos metais para fases não biodisponíveis (BRAMS; ANTHONY, 1988). Objetivando estudar melhor essa última alternativa, GOMES (1996), registrou redução na solubilidade dos metais estudados ao longo do tempo, no entanto, a redução foi menos intensa para valores menores de pH.

## 2.6 VULNERABILIDADE DOS SOLOS BRASILEIROS À POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS

Pode-se observar a importância relativa com que metais pesados são colocados na caracterização dos diversos poluentes e contaminantes que atuam nos solos. Essa importância se torna ainda maior para um país com a extensão territorial do Brasil e com a enorme variabilidade de solos existentes.

O efeito da poluição do solo no meio ambiente é determinado principalmente pela quantidade e natureza das cargas contaminantes e a habilidade do solo em tamponar os poluentes envolvidos. A habilidade inerente do solo de armazenar e transformar contaminantes muda quando suas funções físicas, químicas e biológicas são alteradas (BATJES; BRIDGES, 1993).

Para a maioria dos solos brasileiros, em se tratando da poluição causada por metais pesados, a matéria orgânica, a caulinita e os óxidos de ferro e alumínio é que determinam a capacidade tamponante do solo. Quando os solos estão contaminados por metais pesados esses tamponantes podem atuar no sentido de diminuir a mobilidade desses poluentes, o que caracteriza o conceito de barreiras geoquímicas. Em termos gerais, carga crítica pode ser definida como sendo a quantidade máxima de um certo contaminante que um ecossistema pode suportar sem graves danos às suas funções ecológicas (NILSSON; GRENNFELT, 1988). Adaptando-se o conceito, carga crítica diz respeito à quantidade máxima de metais pesados que os solos podem adsorver, e dependendo de suas características químicas, físicas, mineralógicas e biológicas, os solos podem diferir acentuadamente com relação à essa carga crítica de metais pesados. O problema então, começa a

surgir quando o solo atinge a carga crítica para um ou mais metais pesados, pois aí ele deixa de ser um adsorvedor e se torna supridor desse(s) metal(ais) pesado(s). Isso caracteriza as chamadas liberações retardadas que podem se tornar importantes em locais com incorporação de altas doses de metais pesados, como por exemplo, áreas com rejeitos de mineração. Um fator que pode complicar é que as propriedades e/ou características dos solos em absorver ou suprir metais pesados podem ser modificadas por alteração ao meio ambiente induzida pelo uso antrópico, como mudanças no uso da terra (PARRY, 1990). Como exemplo pode-se citar que a carga crítica e comportamento de metais pesados como Cd, Pb, Cu, etc, podem ser modificadas por mudanças na reação do solo (p.ex. calagem), potencial redox (p.ex. irrigação ou drenagem) ou complexação (p.ex. mudança na qualidade ou quantidade de matéria orgânica). Assim, devido ao fato de que a liberação de químicos adsorvidos em solos e sedimentos poluídos pode ocorrer repentinamente devido a mudanças do suprimento de oxigênio (ex. potencial redox) ou acidificação, estratégias para prevenção da liberação desses materiais devem considerar não apenas as condições correntes do local, mas também, se e como essas condições podem mudar no futuro (STIGLIANI, 1988).

## 2.7 MÉTODO DE EXTRAÇÃO FRACIONADA DE METAIS PESADOS

A distribuição química, a retenção e a mobilidade das espécies metálicas no solo são dependentes de inúmeras propriedades do solo e a elucidação exata desta distribuição até hoje não foi obtida, dada a complexidade do sistema. Assim, métodos alternativos de acesso a tais informações têm sido desenvolvidos, destacando-se os métodos de extração seqüencial por soluções extratoras pré-definidas (TESSIER *et al.*, 1979; SHUMAN, 1985; MILLER *et al.*, 1986; MANN; RITCHIE, 1993). A extração seqüencial se inicia com extratores mais fracos e o poder de extração aumenta a cada fração definida que se extrai. A metodologia proposta por TESSIER *et al.* (1979), na qual todas as outras se baseiam, foi desenvolvida para sedimentos e as modificações feitas até agora não contemplavam as particularidades dos solos brasileiros. Assim, GOMES (1996) iniciou uma adaptação da metodologia que se ajusta melhor aos solos brasileiros gerando uma marcha que inclui a extração dos óxidos de Al, na forma de Gb, que são muito

importantes em solos e sedimentos altamente intemperizados. Aperfeiçoamentos para refinar essa metodologia foram propostos por EGREJA FILHO (2000).

GOMES *et al.* (2001) empregaram a metodologia descrita por MANN; RITCHIE (1993) para extração de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solo muito argiloso. Avaliaram a eficiência de extração com NaOH para caracterizar a forma ligada aos óxidos de Al, com base no trabalho de KÄMPF; SCHWERTMANN (1982), caracterizando a forma ligada aos óxidos de Al. Ainda, GOMES *et al.* (2001) realizaram o fracionamento proposto com algumas adaptações. Quantificaram as amostras com base em volume (1 cm<sup>3</sup> em vez de 1 g) para facilitar a comparação dos resultados, em razão da variação dos valores de densidade aparente dos solos. O extrato da forma solúvel foi diluído, com solução diluída de ácido nítrico, a fim de permitir a leitura de um maior número de elementos e aumentar o tempo de conservação dos extratos. Também adicionaram solução de ácido nítrico aos extratos das frações hipoclorito de sódio (extração dos metais ligados a matéria orgânica) e oxalato de amônio (extração dos metais ligados aos óxidos de ferro) deduzido de SHUMAN (1985), possibilitando a dosagem dos metais diretamente no extrato, dispensando o uso do copinho de teflon utilizado por MANNING (1975); SIMMONS; PLUES-FORTER (1977); MANN; RITCHIE (1993).



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 LOCAL DE ESTUDO E COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO

Foram coletadas amostras deformadas de cinco perfis na área de influência de uma empresa recicladora de sucatas de baterias, cujos rejeitos sólidos e líquidos estavam sendo depositados diretamente no solo de várzea, sem tratamento ou proteção. No processo de derretimento das placas de chumbo (realizada em fornos) não havia controle da emissão gasosa pela chaminé, nem a redução através de filtros. A área de estudo localiza-se no município de Paula Freitas, na região sul do Estado do Paraná, distante 219 km da capital e a 3 km da sede do município em área rural/industrial. Foram coletados cerca de 2 kg de solo em cada ponto de amostragem, nas seguintes profundidades: de 0-10 cm; 10-20 cm; 20-40 cm e de 40-80 cm (Tabela 2). As amostras foram secas em casa de vegetação e transformadas em terra fina seca ao ar (TFSA).

Segundo MAACK (1968), nesta região a geologia foi formada na Era Paleozóica (570 a 230 m.a), Período Permiano (280 a 230 m.a.), Série Passa Dois e pertence ao Grupo Rio do Rasto, Formação Poço Preto e apresentando a seguinte litologia: arenitos argilosos, siltitos e folhelhos.

A várzea onde foram coletadas as amostras está localizada junto à um afluente do Ribeirão Rondinha que deságua no Rio Iguaçu (Figuras 1, 2 e 3). No primeiro ponto de amostragem na várzea ( $P_1$ ), (Figuras 2 e 4 e Tabela 2) havia uma plantação de aveia em fase de dissecação para a colheita, e no restante desta área a vegetação foi classificada como campo subtropical úmido, onde foram coletadas amostras dos pontos  $P_2$  ao  $P_5$ . Os solos dos pontos  $P_1$  a  $P_5$  caracterizavam-se por reações de hidromorfismo (várzea), presença do nível hidrostático aflorante, com acúmulo superficial de matéria orgânica e gleização nas camadas mais profundas (Figura 5).

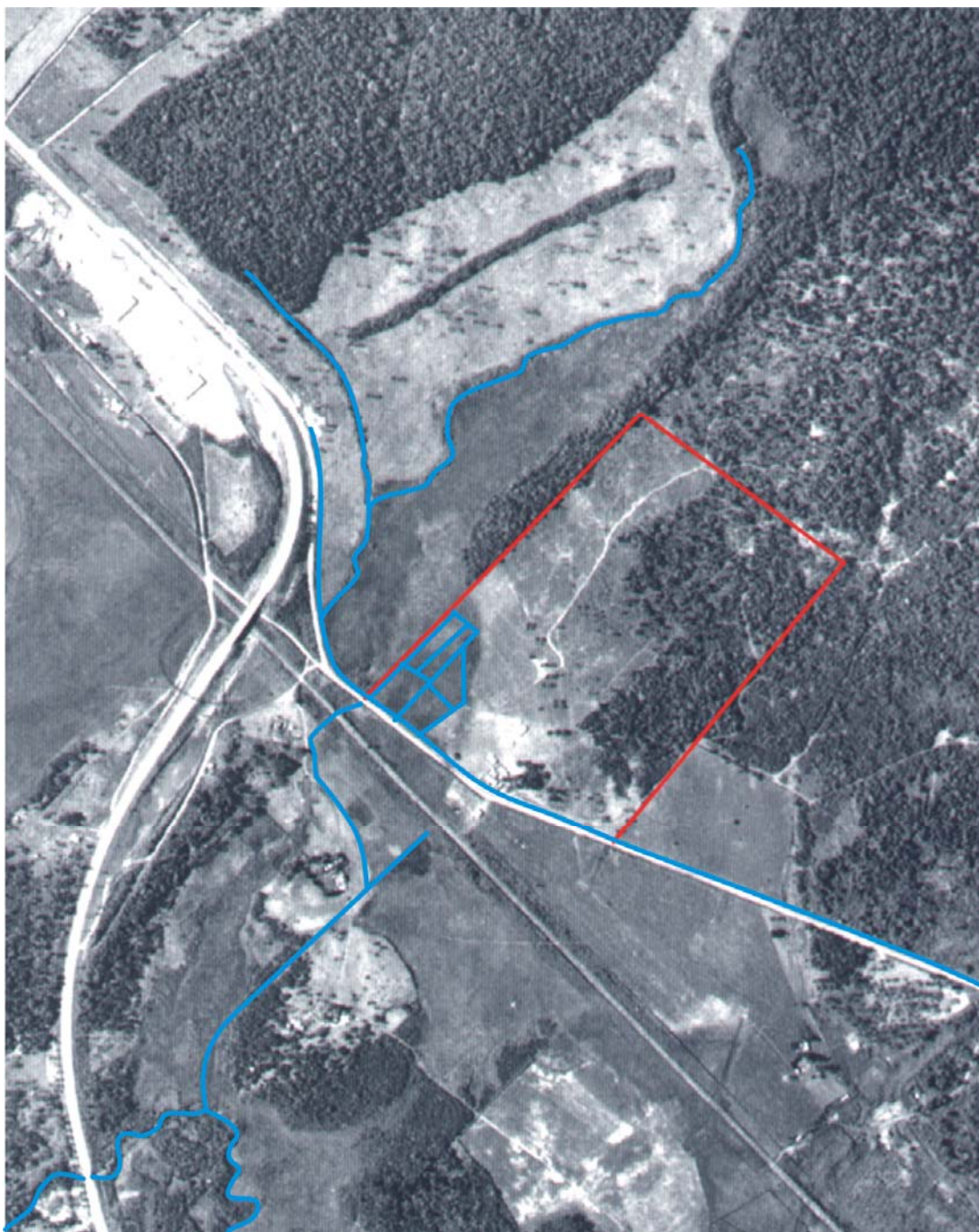
A 300 metros a montante e 90 metros à direita do banhado, coletou-se as amostras testemunhas ( $M_1$ ), (Figura 4) onde a vegetação é de Floresta Ombrófila Mista secundária antropizada, ou Floresta Subtropical Subperenifólia. Esta mata apresentava diversos exemplares de *Araucária angustifolia* (araucárias) e de *Ilex paraguensis* (erva-mate). A declividade entre a amostra testemunha ( $M_1$ ) e o

primeiro ponto na várzea (P<sub>1</sub>), foi estimada entre 3 a 4%, sendo que regionalmente o relevo é suave ondulado a ondulado. Verificou-se início de erosão laminar na área de plantio de aveia.

O solo onde foi coletada a amostra testemunha (M<sub>1</sub>) foi classificado como LATOSSOLO VERMELHO Distrófico húmico. Na área da várzea os perfis (P<sub>1</sub>) e (P<sub>3</sub>) foram classificados como GLEISSOLO MELÂNICO Distrófico típico, os perfis (P<sub>2</sub>) e (P<sub>5</sub>), GLEISSOLO MELÂNICO Alumínico típico e o (P<sub>4</sub>), ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico típico (EMBRAPA, 1999).

As várzeas originam-se da deposição de materiais transportados pelos cursos d'água, ou mesmo trazidos das encostas pelo efeito erosivo das chuvas, sujeitas a inundações periódicas ou encharcamentos devidos à elevação do nível hidrostático. Essas situações ocorrem porque esses solos se encontram nas planícies dos rios e lagos (FREIRE; NOVAIS, 1980). A idade destes sedimentos não é avançada, segundo ALMEIDA *et al.* (1983), estes materiais datam do Quaternário (Holoceno). BIGARELLA (1984), ressalta que neste período ocorreu um ciclo de erosão que recortou as vertentes e passou a depositar o material no fundo do vale; nas vertentes, a condição climática da época propiciou a solifluxão, formando rampas de colúvios ou rampas de colúvios aluviários.

FIGURA 1 – FOTOGRAFIA AÉREA LOCALIZANDO A ÁREA DE ESTUDO (EM VERMELHO) E AS DRENAGENS NATURAL E ARTIFICIAL (DRENOS) DO LOCAL (EM AZUL)



FONTE: SEMA – Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (1980).

FIGURA 2- CROQUI DA ÁREA COM OS PONTOS DE COLETA DE AMOSTRAS

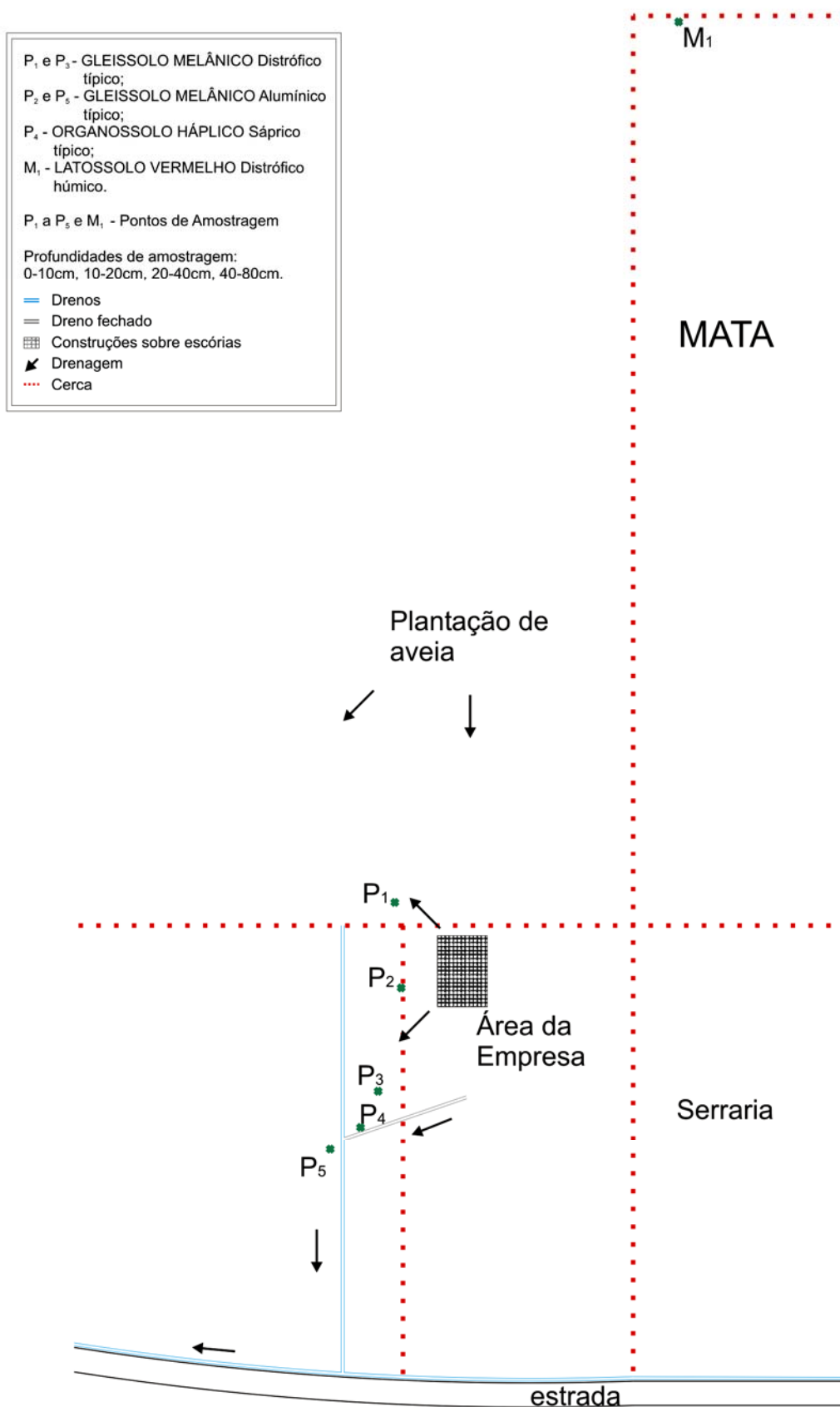




FIGURA 3 – VISTA GERAL DA ÁREA EM ESTUDO



FIGURA 4 – VISTA DOS LOCAIS DE COLETA DOS PONTOS P<sub>1</sub> (PLANTAÇÃO DE AVEIA) e M<sub>1</sub> (PERFIL TESTEMUNHA LOCALIZADO NA PARTE SUPERIOR E DENTRO DA MATA)





FIGURA 5 – DETALHE DA TRINCHEIRA ABERTA NO SOLO DE VÁRZEA



TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS E NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS ADOTADA NAS DIFERENTES FASES DAS ANÁLISES

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	CLASSIFICAÇÃO DO SOLO	EXTRAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	ANÁLISES TEXTURAL, TÉRMICA E MINERALÓGICA <sup>(2)</sup>	ANÁLISES QUÍMICAS E EXTRAÇÃO DO Pb <sup>(2)</sup>
P <sub>1</sub>	0-10	1	GLEISSOLO	-	-	1
P <sub>1</sub>	10-20	2	MELÂNICO	2	2	2
P <sub>1</sub>	20-40	3	Distrófico típico – GMd	-	-	3
P <sub>1</sub>	40-80	4		4	4	4
P <sub>2</sub>	0-10	5	GLEISSOLO	-	-	5
P <sub>2</sub>	10-20	6	MELÂNICO	6	6	6
P <sub>2</sub>	20-40	7	Alumínico típico – Gma	-	-	7
P <sub>2</sub>	40-80	8		8	8	8
P <sub>3</sub>	0-10	9	GLEISSOLO	-	-	9
P <sub>3</sub>	10-20	10	MELÂNICO	10	10	10
P <sub>3</sub>	20-40	11	Distrófico típico – GMd	-	-	11
P <sub>3</sub>	40-80	12		12	12	12
P <sub>4</sub>	0-10	13	ORGANOSSOLO	-	-	13
P <sub>4</sub>	10-20	14	HÁPLICO Sáprico típico – Oxs	14	14	14
P <sub>4</sub>	20-40	15		-	-	15
P <sub>4</sub>	40-80	16		16	16	16
P <sub>5</sub>	0-10	17	GLEISSOLO	-	-	17
P <sub>5</sub>	10-20	18	MELÂNICO	18	18	18
P <sub>5</sub>	20-40	19	Alumínico típico – Gma	-	-	19
P <sub>5</sub>	40-80	20		20	20	20
M <sub>1</sub>	0-10	21	LATOSSOLO	-	-	21
M <sub>1</sub>	10-20	22	VERMELHO	22	22	22
M <sub>1</sub>	20-40	23	Distrófico húmico – LVd	-	-	23
M <sub>1</sub>	40-80	24		24	24	24

<sup>(1)</sup> Após a extração da matéria orgânica;

<sup>(2)</sup> TFSA.

### 3.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS

#### 3.2.1 Preparo das Amostras para Separação das Frações Areia, Silte e Argila

A matéria orgânica tem um efeito agregante ou cimentante, e sua remoção foi realizada para facilitar a dispersão da amostra (favorecer a quebra dos agregados).

Devido à expectativa de homogeneidade mineralógica, selecionaram-se apenas duas amostras em cada perfil para as análises (Tabela 2). Foram acondicionados 30 g de TFSA (3 repetições para cada amostra) em béquer de vidro de 200 mL mantidos em banho-maria a 70°C. Adicionaram-se peróxido de



hidrogênio, agitando-se a suspensão com bastão de vidro até o término da efervescência (GEE; BAUDER, 1986). Iniciou-se a extração com uma concentração de reagente com uma parte de peróxido de hidrogênio diluído em nove partes de água deionizada (1:9), passando-se para 1:6 e finalmente 1:3 até o término da extração.

Para a dispersão das frações do solo, foram colocadas 20 g (em duas repetições) de amostra tratada com peróxido de hidrogênio em béquer de 250 mL e adicionados 40 mL de solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão, mantida em repouso por uma noite, foi transferida para copos do agitador Stirr, usando água deionizada. Após agitação por 10 minutos, o material foi passado em peneira de 0,053 mm para retenção da fração areia. As frações argila e silte foram recolhidas em provetas de 1000 mL e separadas por sedimentação com base na lei de Stocks (GEE; BAUDER, 1986).

O pH foi monitorado por meio de peagâmetro, e utilizada solução de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> para a correção quando o pH da suspensão caísse abaixo de quatro. Após decantação da argila, o excesso de água foi eliminado, colocando-se as frações argila e silte em béqueres separados para secagem em estufa a 70°C. Para reduzir a adesão da argila nas paredes do béquer, estes foram revestidos com saco plástico. Após a secagem, a fração argila foi triturada em almofariz e acondicionada em frascos plásticos tampados para análises posteriores.

### 3.2.2 Identificação de Minerais por Difractometria de Raios-X (DRX)

Amostras da fração argila não tratada foram moídas em almofariz e montadas em placa de Koch (amostras não orientadas) (BESOAIN, 1985). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW1050/70, com velocidade de 1°2θ/min e com amplitude de 4 a 65°2θ. O difratômetro, equipado com tubo de cobre, filtro de Ni e utilizando radiação CuK<sub>α</sub>, foi operado a 20 mA e 40 kV, para todas as amostras.

Foram realizados tratamentos para diferenciar os minerais 2:1 presentes na fração argila (WHITTIG; ALLARDICE, 1986). Após os tratamentos, as amostras de argilas desferrificadas (amostras tratadas com ditionito-citrato-bicarbonato – item

3.2.4) foram montadas em lâminas de vidro utilizando-se a técnica do esfregaço (amostras orientadas), e analisadas por DRX, numa amplitude de  $3$  a  $15^{\circ}2\theta$  e a velocidade angular do goniômetro  $1^{\circ}2\theta/\text{min}$ .

O primeiro tratamento aplicado foi a saturação com magnésio (Mg) e secagem ao ar para diferenciar minerais do tipo 2:1 expansíveis (vermiculita e montmorilonita) dos não-expansíveis (micas). Colocou-se 0,5 g de argila desferrificada em tubo de centrífuga de vidro com capacidade de 15 mL e adicionou-se 10 mL de solução de  $\text{MgCl}_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A suspensão foi agitada, centrifugada e o sobrenadante descartado. A operação foi repetida mais duas vezes (total de 3 saturações com solução de  $\text{MgCl}_2$ ). Ao final, o resíduo foi lavado duas vezes com água deionizada e uma vez com etanol 95%, até obtenção de teste negativo com  $\text{AgNO}_3$ . Para o teste foi colocada uma pequena quantidade do sobrenadante em um béquer e adicionou-se algumas gotas de solução de  $\text{AgNO}_3$ , se houvesse excesso de  $\text{MgCl}_2$ , haveria a formação de precipitado branco de  $\text{AgCl}$ . Com metade do resíduo deste tratamento foram preparadas lâminas orientadas pelo método do esfregaço e analisadas por DRX. Com a outra metade da amostra tratada com  $\text{MgCl}_2$  foi realizada a solvatação com etilenoglicol para diferenciar a vermiculita e a esmectita (montmorilonita). Para tal, foram preparadas lâminas orientadas pelo método do esfregaço e adicionadas 4 gotas de etilenoglicol 30% (solvatação). Após secagem ao ar, as amostras foram analisadas por DRX.

Outro tratamento efetuado foi a saturação com potássio (K) e secagem ao ar, para diferenciar clorita, vermiculita e vermiculita com hidróxido entre camadas (VHE). Colocou-se cerca de 0,5 g de argila desferrificada em tubo de centrífuga e adicionou-se 10 mL de solução de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , seguindo-se o procedimento descrito para saturação com Mg.

Após a obtenção do difratograma de raios-X da amostra saturada com K, as lâminas foram aquecidas a  $550^{\circ}\text{C}$  por duas horas em mufla e após resfriadas em disseccador com sílica, foram novamente submetidas a DRX para diferenciar clorita e minerais interestratificados e concentrar minerais do tipo 2:1 e 2:2 (houve a destruição dos 1:1).

### 3.2.3 Extração dos Óxidos de Alumínio e Ferro de Baixa Cristalinidade

A extração de alumínio e óxidos de ferro amorfos foi realizada em amostras de argila saturadas com  $\text{Na}^+$ , fazendo-se apenas uma extração com oxalato de amônio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH ajustado em 3,0 (McKEAGUE, 1978). Pela pequena quantidade de amostra foi realizada uma adaptação, reduzindo-se pela metade a argila e o reagente sem alterar a relação amostra/solução extratora.

Foram pesadas 0,2 g de argila (balança quatro dígitos) e colocadas em tubos de centrífuga com capacidade de 100 mL, previamente pesados e identificados, revestidos com papel-alumínio (para a reação ocorrer sem presença de luz). Adicionou-se 5 mL da solução de oxalato de amônio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Após agitação por 2 horas a suspensão foi centrifugada e o sobrenadante coletado para determinação dos teores de alumínio e ferro por espectrofotometria de absorção atômica.

O resíduo foi lavado duas vezes, utilizando-se 100 mL de água deionizada e 100 mL de etanol. Após a remoção do excesso de sais, as amostras contidas nos tubos de centrífuga foram secas e pesadas para determinação do peso final. A percentagem de óxidos de ferro amorfos foi obtida pela diferença entre o peso seco inicial e final da amostra.

### 3.2.4 Extração de Óxidos de Ferro mais Cristalinos

Para a identificação dos minerais na fração argila e estudo cristalográfico da caulinita, foi realizada a remoção dos óxidos de ferro cristalinos, de amostras de argila não tratada utilizando-se ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (MEHRA; JACKSON, 1960).

Como a extração com DCB foi processada em amostras de argila não tratada, e este tratamento não separa as fases amorfas e cristalinas de ferro, os teores finais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cristalinos foram obtidos pela diferença entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - DCB e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - oxalato de amônio.

Em tubos plásticos de centrífuga com capacidade de 100 mL, previamente pesados e identificados, foram adicionadas cerca de 2 g de amostra de argila não

tratada, 40 mL de citrato de sódio  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , 5 mL de bicarbonato de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e 1 g de ditonito de sódio em pó. A mistura foi mantida em banho-maria por 30 minutos a  $70^\circ\text{C}$ , sendo que, após os 15 minutos iniciais, foi adicionada outra porção de 1 g de ditonito de sódio, mantendo a mistura sob contínua agitação com bastão de vidro. A temperatura foi controlada para não ultrapassar os  $75^\circ\text{C}$  para evitar a formação de sulfato de ferro. Foram realizadas quatro extrações sucessivas. Após cada extração, a suspensão foi centrifugada e os extratos acondicionados num frasco de 200 mL para determinação dos teores de Fe, conforme descrito anteriormente. O volume do extrato foi determinado com base no peso e na densidade da solução. Para a remoção do excesso de sais, ao final das extrações o resíduo foi lavado duas vezes com 80 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e outra com 80 mL de água deionizada. O resíduo desferrificado, composto principalmente por caulinita e gibbsita, foi seco em estufa e utilizado na identificação dos minerais na fração argila (item 3.3.2) e no estudo das características cristalográficas da caulinita e gibbsita por meio de difratometria de raios-X e análise termo-diferencial (ATD) e análise termogravimétrica diferencial (ATGD).

### 3.2.5 Eliminação da Caulinita e Gibbsita e Concentração dos Óxidos de Ferro (Hematita e Goethita)

Em amostras de argila sem tratamento, a caulinita e gibbsita foram eliminadas por meio da fervura com  $\text{NaOH}$   $5 \text{ mol L}^{-1}$ , pelo período de 1,5 hora em banho-de-areia a  $250^\circ\text{C}$  (NORRISH; TAYLOR, 1961; SINGH; GILKES, 1991). Devido a reduzida quantidade de óxidos de ferro nas amostras sob condições hidromórficas (várzea), na primeira extração cerca de 4 g de amostra seca foi colocado em béquer de teflon de 150 mL na presença de 120 mL de  $\text{NaOH}$   $5 \text{ mol L}^{-1}$ . Para evitar a dissolução de óxidos de ferro com alta substituição isomórfica de ferro por alumínio (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982), foi acrescentado metassilicato de sódio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), de modo que a concentração final de silício na solução extratora foi de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os béqueres foram colocados sobre chapa quente (banho-de-areia) por 1,5 horas à temperatura de  $250^\circ\text{C}$ . Após a reação, as amostras foram esfriadas e o conteúdo transferido para tubo de centrífuga de 100 mL. A suspensão foi

centrifugada e o sobrenadante descartado. Para remover a sodalita formada  $[\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ , foram efetuadas duas lavagens do resíduo com 90 mL de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (NORRISH; TAYLOR, 1961) com tempo de contato de 10 minutos para cada lavagem (SINGH; GILKES, 1991). Durante a extração da sodalita, a suspensão foi mantida continuamente agitada com bastão de vidro. O excesso de sais foi removido, ao final das extrações, lavando o resíduo duas vezes com 80 mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e outra com 80 mL de água deionizada. O resíduo foi seco em estufa e guardado em frascos identificados.

Para estudar a fração de óxidos de ferro concentrada foram preparadas lâminas não-orientadas (placa de Koch) e analisadas por DRX numa amplitude de  $10$  a  $40^\circ 2\theta$  e velocidade de  $1^\circ 2\theta/\text{min}$ . O NaCl P. A, foi utilizado como padrão interno para corrigir as distorções instrumentais (posição e largura à meia altura dos picos). A mistura foi efetuada triturando a amostra em almofariz com NaCl (aproximadamente 10% p/p).

### 3.2.6 Quantificação Mineralógica por Análise Térmica

Nas amostras da fração argila desferrificadas (após DCB) foram realizadas análise termo-diferencial (ATD) e análise termogravimétrica diferencial (ATGD) em um derivatógrafo modelo DTG-60, Simultâneo DTA-TG APPARATUS (SHIMADZU), pelo aquecimento de 20 mg de amostra a partir da temperatura ambiente até  $1.000^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e fluxo de gás de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

A interpretação qualitativa foi feita pelas características dos picos endotérmico e exotérmico dos minerais (ATD), e a quantificação da caulinita e da gibbsita foram feitas de acordo com a redução de massa das amostras, em decorrência da desidroxilação do mineral (ATGD) (JACKSON, 1979; TAN *et al.*, 1986). Também foi corrigido o teor de caulinita e gibbsita da amostra desferrificada para a amostra natural descontando a perda de massa com a extração com DCB.

### 3.2.7 Cálculos Mineralógicos para os Óxidos de Ferro, Gibbsita e Caulinita a partir dos Difractogramas de Raios-X

Com o propósito de verificar a influência das características cristalográficas dos principais minerais da fração argila sobre a capacidade de adsorção de Pb, os óxidos de ferro (hematita e goethita), caulinita e gibbsita foram estudados por meio da difratometria de raios-X.

Para os óxidos de ferro, a partir dos difratograma de raios-X de amostras sem caulinita (tratadas com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>), foram determinados a substituição isomórfica (SI) de ferro por alumínio na estrutura da goethita e hematita (SCHULZE, 1984; SCHWERTMANN *et al.*, 1979), o diâmetro médio do cristal (DMC) (KLUG; ALEXANDER, 1954) e a relação Gt/(Gt+Hm) da fração argila (TORRENT; CABEDO, 1986).

A relação (R) entre goethita e hematita ( $R = Gt/Gt+Hm$ ) foi estimada com base na área (A) dos picos dos minerais (TORRENT; CABEDO, 1986), pela fórmula:

$$R = 0,55 + 0,57 \log [A \text{ Gt}(111) / A \text{ Hm}(110)]$$

sendo

$$A \text{ Gt} (111) = \text{área da reflexão Gt}(111)$$

$$A \text{ Hm} (110) = \text{área de reflexão Hm}(110)$$

A substituição isomórfica da hematita e goethita foi estimadas pela posição dos picos dos minerais. A posição do pico de NaCl em cada amostra, foi utilizada para corrigir os valores das posições dos picos da hematita e goethita. A substituição isomórfica na goethita foi calculada segundo SCHULZE (1984), pela fórmula:

$$Al = (1730 - 572c) \times 10$$

sendo

$$c = \{[1/d(111)]^2 - [1/d(110)]^2\}^{-0,5}$$

em que

$$Al = \text{substituição isomórfica de Fe por Al (mmol mol}^{-1}\text{)};$$

$$c = \text{dimensão c da célula unitária da Gt};$$

D (111) = espaçamento interplanar para Gt (111) (nm);

D (110) = espaçamento interplanar para Gt (110) (nm).

A substituição isomórfica na hematita foi calculada segundo (SCHWERTMANN *et al.*, 1979):

$$AI = (3111,2 - 617,5a) \times 10$$

sendo

$$a = d(110)/\cos 60^\circ$$

em que

a = dimensão a da célula unitária da Hm;

d(110) = espaçamento interpelar para Hm(110) (nm).

Os diâmetros médios dos cristais (DMC) da hematita e goethita foram calculados a partir da largura à meia altura (LMA) das reflexões (104) e (110) da Hm e (110), (130) e (111) da Gt, utilizando-se a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954):

$$DMChkl = (K \times \lambda \times 57,3) / \beta \times \cos \theta$$

sendo

DMChkl = DMC na direção perpendicular ao plano hkl (nm);

K = 0,9 (constante);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação utilizada (0,15405 nm);

$\theta$  = ângulo de Bragg;

57,3 = fator que transforma o valor de  $\beta$  de graus para radianos;

$\beta$  = largura à meia altura corrigida ( $^\circ 2\theta$ ).

A partir dos dados apresentados por KLUG; ALEXANDER (1954), para ângulos de Bragg ( $^\circ 2\theta$ ) baixos ou moderados, MELO *et. al.* (2001a) ajustaram a seguinte equação para obter a largura à meia altura corrigida:

$$Y = 1,0005 - 4,3335^{***}X^2 + 4,9618^{***}X^{2,5} - 1,6277^{***}X^3 \quad R^2 = 0,9998$$

em que

$$Y = \beta/B;$$

$$X = b/B.$$

sendo

B = largura à meia altura da reflexão em estudo (em °2θ);

b = largura à meia altura instrumental (em °2θ).

O valor de b foi obtido pela LMA da reflexão principal do NaCl (padrão interno), medido para cada amostra. Este valor variou de 0,107 a 0,191°2θ.

Os valores de superfície específica (SE) para hematita e goethita foram obtidos utilizando o DMC e pressupondo-se a forma geométrica dos minerais com base em dados de literatura. Para a goethita, admitiu-se o formato isodimensional (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; FONTES; WEED, 1991; MELO *et al.*, 2001b) e para a hematita de placas circulares (FONTES; WEED, 1991; NETTO, 1996, MELO *et al.*, 2001b). Então se utilizou no cálculo a forma geométrica da esfera com diâmetro igual a DMC (110). A superfície específica da esfera foi calculada por:

$$SE = \text{Área}/(\text{Volume} \times \text{Densidade}) = 3 \times 10^3/R \times D$$

sendo

SE = superfície específica da Gt (m<sup>2</sup> G<sup>-1</sup>);

R = raio da esfera [DMC(110)/2] (nm);

D = densidade da Gt (4,37g cm<sup>-3</sup>).

Para a hematita, foi considerado o formato de placas circulares, de acordo com observações de SCHWERTMANN *et al.* (1979), SCHWERTMANN; LATHAM (1986), FONTES; WEED (1991); NETTO (1996). Utilizou-se no cálculo a forma geométrica do cilindro, com diâmetro igual a DMC (110) e altura igual a DMC (001), sendo DMC (001) = DMC (104) x cos 38,3°, em que este é o ângulo entre os planos (001) e (104) da hematita (NETTO; FONTES, 1995).



A superfície específica do cilindro foi calculada por:

$$SE = \text{Área}/(\text{Volume} \times \text{Densidade}) = (2h + 2R)/(R \times h \times D) \times 10^3$$

sendo

SE = superfície específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ );

R = raio ( $\text{DMC}(110)/2$ );

h = altura [ $\text{DMC}(001) = \text{DMC}(104) \times \cos 38,3^\circ$ ];

D = densidade ( $5,26 \text{g cm}^{-3}$ ).

Os teores de hematita e goethita em cada amostra foram estimados considerando o teor de Fe-DCB e a relação  $Gt/(Gt+Hm)$  obtida a partir dos difratograma de raios-X das amostras após a extração da caulinita (MELO *et al.*, 2001b).

Para o estudo cristalográfico da caulinita e da gibbsita por meio de DRX, utilizou-se amostra desferrificadas (tratadas com DCB). O DMC da gibbsita e da caulinita foi calculado a partir da LMH das reflexões (002) e (001), respectivamente, utilizando-se NaCl como padrão interno para obtenção do valor de  $\beta$  (MELO *et al.*, 2001 ab). De maneira análoga aos óxidos de ferro, o DMC foi obtido pela equação de Scherrer. O difratograma foi obtido numa escala horizontal de 3 a  $30^\circ 2\theta$  e a uma velocidade angular de  $1^\circ 2\theta/\text{min}$  (MELO *et al.*, 2001b). O índice de cristalinidade (ICHB) da caulinita foi calculado a partir de difratograma de amostras não-orientadas, montadas em placas perfuradas, seguindo os procedimentos apresentados por HUGHES; BROWN (1979).

### 3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Após a remoção da matéria orgânica das amostras para a análise mineralógica (item 3.2.1) realizou-se a análise granulométrica pelo método da pipeta, segundo EMBRAPA (1997).

### 3.4 ANÁLISE QUÍMICA PARA CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Os solos foram analisados quimicamente conforme metodologia publicada por PAVAN *et al.* (1992), determinando-se os seguintes parâmetros: pH  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H+Al}$ ,  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , e C (carbono orgânico). Por meio de expressões matemáticas foram determinadas a CTC efetiva, CTC total, saturação por alumínio (m%) e atividade da fração argila.

### 3.5 DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE CHUMBO

Para obtenção dos teores totais de chumbo na terra fina seca ao ar (TFSA) foi utilizado o método da digestão total com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{HNO}_3$ , e  $\text{HClO}_4$  concentrados apresentado por LIM; JACKSON (1986).

Foram pesadas (em balança de quatro dígitos) amostras de cerca de 0,1 g de TFSA, previamente secas em estufa por 24 horas a  $105^\circ\text{C}$  e resfriadas em dissecador, e acondicionadas em béqueres de teflon com capacidade de 150 mL.

As amostras foram umedecidas com 5 gotas de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e nelas acrescentados 5 mL de ácido fluorídrico (HF), 1 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 1 mL de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ). Os béqueres foram distribuídos em banho-de-areia a temperatura  $230^\circ\text{C}$ , onde permaneceram por, aproximadamente, 15 minutos, até aparecer a fumaça branca densa do  $\text{HClO}_4$ . Logo após foram retirados do banho-de-areia e esfriados. Uma nova porção de 5 mL de HF foi adicionada e os béqueres retornaram ao banho-de-areia por mais 40 minutos, até completa evaporação (formação de resíduo seco). Ao resíduo frio foram adicionados 2 mL de água deionizada e 5 gotas de  $\text{HClO}_4$ , e retornada ao banho-de-areia deixando evaporar completamente. Ao final, para dissolução do resíduo, foram adicionados ao resíduo frio 5 mL de água deionizada e 5 mL de ácido clorídrico (HCl)  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , deixando os béqueres em banho-de-areia até início de fervura. Após resfriamento, a solução foi transferida para tubos plásticos e o extrato completado para 15 g utilizando-se água deionizada. O volume da solução foi determinado com base na massa e densidade do líquido.

Os teores de chumbo foram determinados por técnica de Voltametria de Redissolução Anódica com onda quadrada (VRAOQ) e técnica de adição de padrões. Os equipamentos utilizados foram o Potenciostato EG&G PAR M394 com Eletrodo de Mercúrio EG&G PAR SMDE 303A.

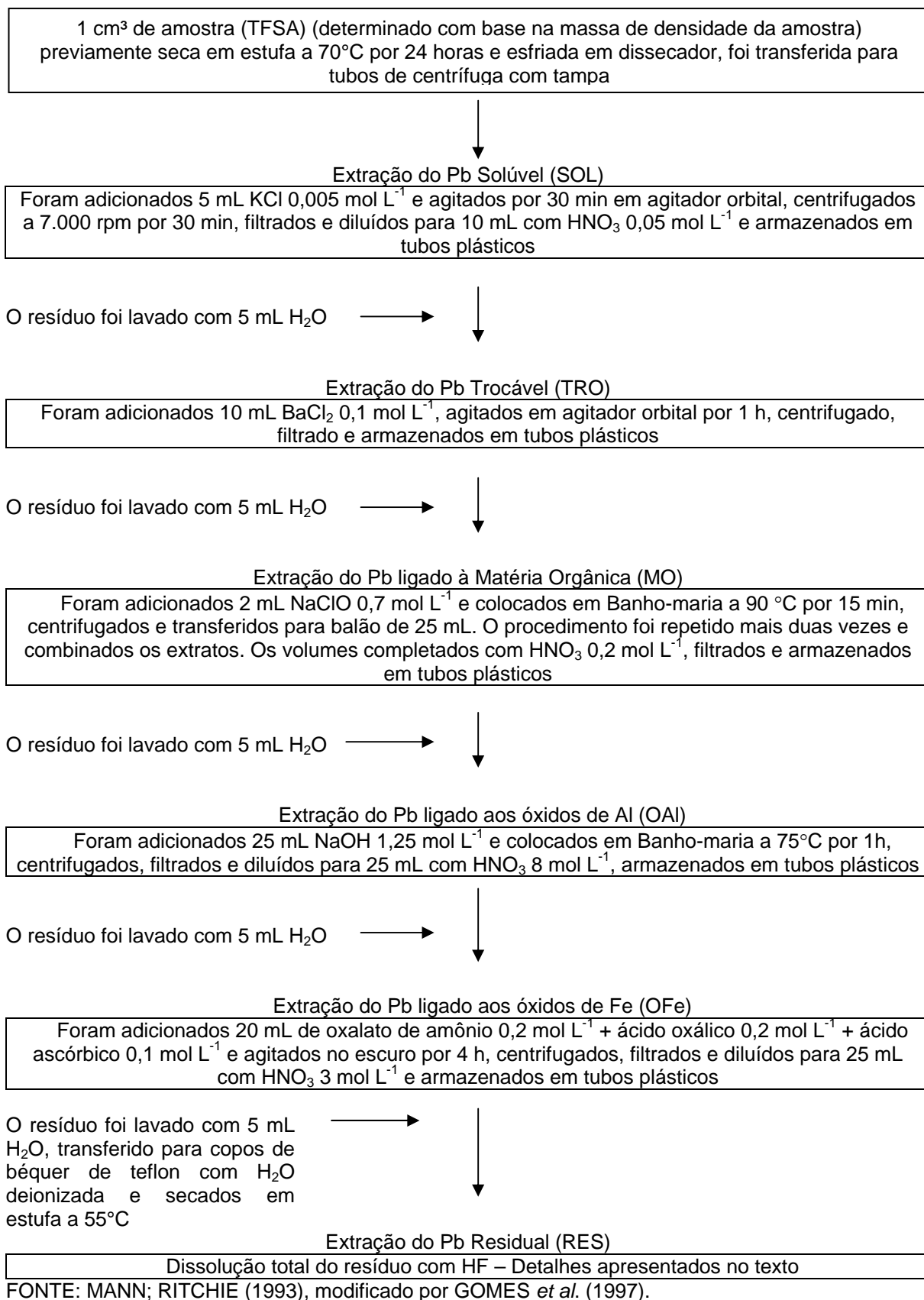
### 3.6 FRACIONAMENTO DE CHUMBO NOS DIFERENTES CONSTITUINTES DO SOLO

O fracionamento de chumbo foi realizado, conforme método descrito por MANN; RITCHIE (1993), com adaptações propostas por GOMES *et al.* (1997) (Figura 6). As amostras foram tomadas com base em volume (1 cm<sup>3</sup> em vez de 1 g) para facilitar a comparação dos resultados, em razão da variação dos valores de densidade aparente dos solos. O extrato da forma solúvel foi diluído, com solução de ácido nítrico 0,05 mol L<sup>-1</sup>, a fim de aumentar o tempo de conservação dos extratos. GOMES *et al.* (1997) também alteraram a relação solo: solução para obtenção do chumbo ligado aos óxidos de ferro (extração com oxalato de amônio) de 1:40 para 1:20. Outra modificação foi a adição de solução de ácido nítrico aos extratos das frações hipoclorito de sódio e oxalato de amônio, deduzido de SHUMAN (1985), possibilitando a dosagem dos metais diretamente no extrato, dispensando o uso do copinho de teflon utilizado por MANNING (1975), SIMMONS; PLUES-FORTER (1977); MANN; RITCHIE (1993). Por último, os autores incluíram a extração com NaOH 1,25 mol L<sup>-1</sup> na análise seqüencial (Figura 6) para avaliar as formas de chumbo ligadas aos óxidos de alumínio, principalmente gibbsita com base em KÄMPF; SCHWERTMANN (1982).

Segundo GOMES *et al.* (1997) foram necessárias algumas considerações adicionais: (a) centrifugar, no mínimo, a 2.000 rpm por 20 min e filtrar em papel filtro rápido; (b) após cada extração, lavar o resíduo com 5 mL de água deionizada, centrifugar e descartar o sobrenadante; (c) ajustar o pH da solução de NaClO imediatamente antes do uso, por ser instável a pH 8,5 (SHUMAN, 1985) e (d) acondicionar os extratos a 4°C, de preferência, em frascos de plástico, para evitar a adsorção de Pb. A dosagem do chumbo foi realizada conforme descrito anteriormente.

Pelas particularidades do material utilizado, grande quantidade de matéria orgânica, foram necessários as seguintes modificações ao método proposto por MANN; RITCHIE (1993); GOMES *et. al.* (1997): 1) após cada extração as amostras foram centrifugadas por 30 minutos, e em todas as fases de extração os extratos foram filtrados; 2) na digestão do Residual da Extração Fracionada, devido a grande quantidade de matéria orgânica no solo de várzea, foi utilizado o método da digestão total com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{HNO}_3$ , e  $\text{HClO}_4$  concentrados apresentado por LIM; JACKSON (1986) com modificações. Adicionalmente ao método apresentado no item 3.5, foram necessários mais duas repetições da fase inicial da extração (5 mL HF, 1mL  $\text{HNO}_3$  e 1 mL  $\text{HClO}_4$ ); 3) após a extração de chumbo ligado aos óxidos de alumínio (Figura 6), foi necessário a adição de 0,4 mL de HF concentrado ao extrato para promover a limpeza (cor inicialmente marrom) e dispersão da solução.

FIGURA 6 – FLUXOGRAMA DA ANÁLISE SEQÜENCIAL E SELETIVA DO CHUMBO



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SOLOS

#### 4.1.1 Características Químicas

De maneira geral, os solos apresentaram-se ácidos, com pH em  $\text{CaCl}_2$  em torno de 4,0 (Tabela 3). Como consequência os teores de  $\text{Al}^{3+}$  foram relativamente altos, com valor máximo igual a  $8,2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (amostra 13). No mesmo sentido, a saturação de  $\text{Al}^{3+}$  (m%) foi alta, indicando que grande parte das cargas negativas dos minerais secundários e fração húmica da matéria orgânica, no pH do solo, está sendo neutralizadas pelo cátion.

Com relação aos valores de CTC efetiva e total (Tabela 3), que são estimativas da capacidade adsortiva de cátions do solo em diferentes pH, provavelmente, estão subestimados. Outros cátions que não são considerados no cálculo da CTC, principalmente em solos hidromórficos como, por exemplo,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  podem explicar este comportamento. Adicionalmente, a presença de altos teores de  $\text{Pb}^{2+}$  trocável em solos contaminados pode aumentar a imprecisão da CTC determinada por este método indireto ( $\text{CTC total} = \text{soma de bases} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ ) mesmo considerando estas possibilidades, os valores de CTC total foram relativamente altos, indicando grande potencial dos solos na retenção de cátions, incluindo metais pesados (Tabela 3). Outro parâmetro que diz respeito à capacidade adsortiva de colóides do solo é a atividade da argila. As amostras analisadas nos solos hidromórficos ( $\text{P}_1$  a  $\text{P}_5$ ) apresentam alta atividade da argila devido, provavelmente a presença de argilas filossilicatadas do tipo 2:1.

Devido, principalmente, aos elevados teores de carbono orgânico nas amostras dos perfis 1 a 4, observou-se grande diferença entre os valores de CTC efetiva e CTC total, esta informação pode ser útil numa prática de recuperação destes solos contaminados por metal pesado. A aplicação de calcário, elevando o pH do solo, além de promover a precipitação de metais pesados na forma de hidróxido (HARTER, 1983), também resulta numa maior formação de cargas negativas nas superfícies dos colóides com carga dependente de pH (fração húmica, argilas silicatadas do tipo 1:1, óxidos de Fe e Al), limitando a lixiviação destas espécies químicas.

TABELA 3 – ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SOLO<sup>(1)</sup>

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	pH CaCl <sub>2</sub>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	CTC EFETIVA	CTC TOTAL	m%	ATIVIDADE DA ARGILA	C
				cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>								cmol kg <sup>-1</sup>	
P <sub>1</sub>	0-10	1	5,2	0,0	8,5	11,5	7,8	0,2	11,7	20,2	0,0	nd	54,6
P <sub>1</sub>	10-20	2	4,7	1,3	10,5	4,8	2,6	0,1	6,2	15,4	21,1	43,3	49,8
P <sub>1</sub>	20-40	3	4,5	2,5	14,4	3,0	1,6	0,1	5,6	17,5	45,0	nd	46,2
P <sub>1</sub>	40-80	4	4,5	2,6	15,8	2,3	1,4	0,1	5,0	18,2	52,5	32,4	47,4
P <sub>2</sub>	0-10	5	3,4	5,4	25,6	2,5	1,5	0,1	8,0	28,2	67,5	nd	73,2
P <sub>2</sub>	10-20	6	3,9	5,0	22,5	1,1	0,7	0,1	6,2	23,7	80,9	41,0	55,8
P <sub>2</sub>	20-40	7	3,9	6,7	22,5	0,9	0,5	0,1	7,7	23,5	87,4	nd	57,0
P <sub>2</sub>	40-80	8	4,0	5,9	16,3	0,9	0,5	0,1	6,9	17,3	86,1	33,6	43,8
P <sub>3</sub>	0-10	9	5,2	0,0	7,8	20,0	14,4	0,2	20,2	28,0	0,0	nd	107,4
P <sub>3</sub>	10-20	10	4,5	2,2	14,4	3,5	1,8	0,1	5,8	18,0	38,2	35,3	86,0
P <sub>3</sub>	20-40	11	4,4	3,5	17,2	2,0	1,2	0,0	5,5	19,2	63,2	nd	78,8
P <sub>3</sub>	40-80	12	4,4	3,5	17,2	2,5	1,4	0,0	6,0	19,7	58,1	36,6	93,6
P <sub>4</sub>	0-10	13	3,3	8,2	45,5	2,5	1,3	0,2	10,9	48,2	75,3	nd	138,0
P <sub>4</sub>	10-20	14	3,8	7,0	26,8	1,3	0,8	0,1	8,4	28,2	83,4	50,5	106,8
P <sub>4</sub>	20-40	15	4,1	6,2	22,5	0,9	0,5	0,0	7,1	23,4	87,0	nd	101,5
P <sub>4</sub>	40-80	16	4,1	6,7	22,5	1,0	0,6	0,1	7,8	23,6	86,5	39,2	102,0
P <sub>5</sub>	0-10	17	3,9	3,3	22,5	0,9	0,6	0,2	4,4	23,6	75,9	nd	107,4
P <sub>5</sub>	10-20	18	4,0	4,5	22,5	0,9	0,5	0,1	5,5	23,5	82,0	42,9	108,0
P <sub>5</sub>	20-40	19	4,1	5,2	20,6	0,8	0,4	0,0	6,0	21,4	86,2	nd	106,8
P <sub>5</sub>	40-80	20	4,2	4,2	18,8	0,8	0,5	0,0	5,0	19,6	83,5	30,8	78,7
M <sub>1</sub>	0-10	21	3,9	3,8	16,3	1,2	0,7	0,2	5,2	17,7	73,8	nd	38,9
M <sub>1</sub>	10-20	22	4,0	3,9	15,2	0,8	0,4	0,1	4,8	16,1	81,1	25,5	29,3
M <sub>1</sub>	20-40	23	4,1	3,7	15,2	0,8	0,3	0,1	4,4	15,9	85,1	nd	26,9
M <sub>1</sub>	40-80	24	4,1	3,5	14,1	0,9	0,5	0,0	4,4	15,0	79,0	22,3	20,2

<sup>(1)</sup> Determinações e cálculos segundo metodologia apresentada por Pavan *et al.*, (1992);

nd - A atividade de argila foi determinada apenas nas amostras pares (amostras submetidas a análise granulométrica e análise mineralógicas)

#### 4.1.2 Análise Granulométrica

De maneira geral, a fração argila é o principal constituinte das amostras analisadas, com teores variando de 355 a 673 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 4). Os altos teores de silte do solo hidromórfico (P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub>), principalmente na amostra 1, podem ser atribuídos à deposição de sedimentos mais siltosos na planície aluvial em estudo ou à ineficiência do método de dispersão para solos com alto teor de matéria orgânica. Mesmo submetendo as amostras a oxidação com água oxigenada por várias semanas, resíduo de matéria orgânica resistem ao tratamento, dificultando a dispersão do solo com solução de NaOH. Já para as amostras das testemunhas (amostras 22 e 24) os teores de silte foram baixos, refletindo o intenso grau de intemperismo do solo (Latossolo).

Elevados teores de argila (Tabela 4) e carbono orgânico (Tabela 3) estão associados a horizontes com grande potencial de adsorção de metais pesados.

TABELA 4 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE AMOSTRAS SELECIONADAS

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	FRAÇÃO <sup>(1)</sup>					CLASSIFICAÇÃO
			A	S	AF	AG	AT	
P <sub>1</sub>	10 - 20	2	355	575	66	4	71	Argilosa
P <sub>1</sub>	40 - 80	4	561	373	58	8	66	Argilosa
P <sub>2</sub>	10 - 20	6	578	272	122	28	150	Argilosa
P <sub>2</sub>	40 - 80	8	513	355	114	18	132	Argilosa
P <sub>3</sub>	10 - 20	10	509	372	98	21	119	Argilosa
P <sub>3</sub>	40 - 80	12	539	356	91	15	106	Argilosa
P <sub>4</sub>	10 - 20	14	559	332	96	14	110	Argilosa
P <sub>4</sub>	40 - 80	16	600	326	66	8	74	Muito argilosa
P <sub>5</sub>	10 - 20	18	548	343	91	19	110	Argilosa
P <sub>5</sub>	40 - 80	20	638	251	101	10	111	Muito argilosa
M <sub>1</sub>	10 - 20	22	633	36	250	82	332	Muito argilosa
M <sub>1</sub>	40 - 80	24	673	8	243	77	320	Muito argilosa

<sup>(1)</sup> A – Argila, S – Silte, AF – Areia Fina, AG – Areia Grossa, AT – Areia Total.



## 4.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS

### 4.2.1 Extração de Óxidos de Ferro e Alumínio Amorfos e Óxidos de Ferro Cristalinos

Os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  associados com minerais de ferro cristalinos (principalmente hematita e goethita) extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato – DCB foram relativamente baixos, destacadamente para os Gleissolos e Organossolo (Tabela 5). Sob condições de hidromorfismo (solos de várzea) verifica-se intensa redução e remoção do ferro no solo, limitando a ocorrência de óxidos de ferro cristalino. Mesmo no Latossolo (amostras testemunhas) os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – DCB foram baixos, refletindo a pobreza do material de origem em minerais primários e secundários com ferro estrutural. Segundo MAACK (1968), os solos da região são originados de siltitos, arenitos e calcarenitos.

Os teores de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade, extraídos pelo oxalato de amônio, variaram de 1,8 a 13,6  $\text{g kg}^{-1}$  e de 26,3 a 64,3  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente, para os Gleissolos e Organossolo (sítio contaminado) (Tabela 5). No Latossolo, os teores variaram entre 3,1 e 3,3  $\text{g kg}^{-1}$  e 6,0 e 6,3  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. Desta forma, o material dissolvido foi constituído principalmente por alumínio. Resultado semelhante foi obtido por MELO *et al.* (2001b).

Os teores de água do material removido foram relativamente altos (média de 41,45%), evidenciando o elevado grau de hidratação dos minerais de baixa cristalinidade da fração argila. A água do material amorfo pode estar sob duas formas: adsorvida entre 105 a 180°C ou fazendo parte da estrutura na forma de hidroxila, (JACKSON, 1979), uma vez que a amostra foi seca em estufa a 105°C antes do tratamento. A ferridrita, um óxido de ferro hidratado ( $2,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ ) precursor da Hm, (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989), apresenta 17% de água estrutural. A quantidade de água do material amorfo foi calculada pela diferença entre a remoção em peso da amostra e a soma, em percentagem, dos óxidos (JACKSON, 1979) (Tabela 5). A percentagem de  $\text{H}_2\text{O}$  extraída variou de 9,1 e 15,8% no Latossolo, valores bem inferiores aos observados para os solos de várzea ( $P_1$  a

P<sub>5</sub>). Nestes perfis de solo a percentagem de água diminuiu em profundidade, exceto no P<sub>5</sub> (amostras 18 e 20).

CARVALHO FILHO (1989) observou que nos perfis onde há maior quantidade de matéria orgânica, há maiores teores de Al e Fe amorfos, uma vez que a fração húmica tem efeito inibidor na cristalização dos óxidos de ferro, (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Por esta razão, no presente estudo, observou-se que os valores da relação do ferro extraído pelo oxalato de amônio e o ferro extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato (FeOA/FeDCB), de maneira geral, reduziram com a profundidade no perfil do solo (Tabela 5). Além da matéria orgânica, altos teores de FeOA e, portanto, maiores valores para a relação FeOA/FeDCB estão associadas a horizontes mais jovens devido a restrição do tempo para que os minerais formados no processo de intemperismo atingissem melhor grau de cristalinidade (MELO *et al.*, 2001b).

O Latossolo (amostras 22 e 24), por ser mais intemperizado e possuir menor quantidade de matéria orgânica, apresentou pouco material amorfo, e valores reduzidos para a relação FeOA/FeDCB (Tabela 5). Resultados semelhantes foram obtidos por PALMIERI (1986) e MELO *et al.* (1995).

Com relação aos perfis P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub> (sítio contaminado), os valores da relação FeOA/FeDCB foram muito superiores aos observados no perfil M<sub>1</sub>, evidenciando que as condições de hidromorfismo também dificultam a cristalização dos óxidos de ferro e alumínio. Normalmente os valores desta relação, para solo não hidromórfico altamente intemperizado originado de diferentes materiais de origem é inferior a 0,04 (MELO *et al.*, 1995; MELO *et al.*, 2001b).

TABELA 5 – TEORES DE ÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO AMORFOS (EXTRAÇÃO COM OXALATO DE AMÔNIO – OA) E TEORES DE FERRO CRISTALINO (EXTRAÇÃO COM DITIONITO-CITRATO-BICARBONATO – DCB) NAS AMOSTRAS SELECIONADAS DA FRAÇÃO ARGILA

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OA	TOTAL OA <sup>(1)</sup>	REMOÇÃO <sup>(2)</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup>	RELAÇÃO OA <sup>(4)</sup>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DCB <sup>(5)</sup>	RELAÇÃO Fe OA / Fe DCB <sup>(6)</sup>
								Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
			g kg <sup>-1</sup>				%		g kg <sup>-1</sup>		
P <sub>1</sub>	10-20	2	6,0	26,3	32,3	7,9	59,2	18,6	81,4	67,9	0,088
P <sub>1</sub>	40-80	4	13,6	39,4	53,0	11,3	53,3	25,6	74,4	78,8	0,172
P <sub>2</sub>	10-20	6	3,5	32,1	35,6	7,9	54,9	9,9	90,1	34,4	0,102
P <sub>2</sub>	40-80	8	6,9	36,3	43,2	7,5	42,3	16,1	83,9	49,5	0,140
P <sub>3</sub>	10-20	10	4,4	62,1	66,6	11,7	43,0	6,7	93,3	11,8	0,375
P <sub>3</sub>	40-80	12	4,5	64,3	68,7	10,2	32,9	6,5	93,5	21,0	0,212
P <sub>4</sub>	10-20	14	5,2	55,1	60,3	12,7	52,3	8,7	91,3	10,2	0,512
P <sub>4</sub>	40-80	16	2,5	58,6	61,1	11,9	48,5	4,1	95,9	12,0	0,211
P <sub>5</sub>	10-20	18	6,4	64,3	70,6	12,2	42,0	9,0	91,0	9,0	0,710
P <sub>5</sub>	40-80	20	1,8	56,9	58,7	10,5	44,1	3,0	97,0	8,6	0,209
M <sub>1</sub>	10-20	22	3,3	6,3	9,6	1,1	15,8	34,1	65,9	111,9	0,029
M <sub>1</sub>	40-80	24	3,1	6,0	9,1	1,0	9,1	33,9	66,1	109,1	0,028

<sup>(1)</sup> Total = soma dos óxidos amorfos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

<sup>(2)</sup> Remoção = redução em peso da amostra pelo tratamento com OA [(peso inicial - peso final)/peso inicial] x 100;

<sup>(3)</sup> H<sub>2</sub>O = [(remoção do peso em percentual – soma dos óxidos)/remoção do peso em percentual] x 100;

<sup>(4)</sup> Participação do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação ao total (soma dos óxidos);

<sup>(5)</sup> Teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraídos com DCB;

<sup>(6)</sup> Relação entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OA/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DCB.

#### 4.2.2 Composição Mineralógica da Fração Argila

A caulinita (Ct) foi o principal mineral nas amostras estudadas, com teores variando de 451 g kg<sup>-1</sup> (amostra 4) a 695 g kg<sup>-1</sup> (amostra 16) (Tabela 6). A caulinita é um filossilicato do tipo 1:1 (DIXON, 1989) com valores do ponto de carga zero oscilando entre 3 e 4 (FONTES *et al.*, 1991). Valores de pH do solo mais próximo da neutralidade resultarão no aumento expressivo de cargas negativas na superfície do mineral. Este comportamento é importante na definição da dinâmica dos metais pesados nos solos estudados.

Já os teores de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio (gibbsita - Gb) e óxidos de ferro (hematita - Hm e goethita - Gt), foram relativamente baixos. Conforme descritos anteriormente, as condições de hidromorfismo e o baixo teor de ferro no material de origem dos solos são responsáveis pelos baixos teores de hematita e goethita na fração argila. A formação de gibbsita na fração argila é favorecida pela perda de silício e elevado grau de intemperismo dos solos (HSU, 1989). Contudo, a adsorção de metais na superfície destes óxidos é considerada específica devido ao forte caráter covalente da ligação do cátion com o oxigênio da superfície do mineral (FONTES, *et al.*, 1991). Como resultado, espera-se que a troca dos metais pesados (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, etc.) com os demais cátions normalmente presentes no solo (Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc.) seja bastante limitada, reduzindo suas concentrações na solução do solo. Contudo, o risco de contaminação das águas subterrâneas aumenta quando a quantidade de metais pesados no solo ultrapassar a capacidade adsortiva dos minerais da fração argila e dos componentes da fração húmica.

A presença de vermiculita com Al-hidroxi entrecamadas (VHE) em todas as amostras estudadas (Tabela 6), também é importante para a adsorção de metais pesados em decorrência da elevada superfície específica e capacidade de troca catiônica (CTC), de natureza permanente ou estrutural destes minerais (SPARKS, 1987). Parte dos valores de CTC e, principalmente, a alta atividade da argila dos Gleissolos e Organossolo (Tabela 3) é atribuída à presença de VHE.

A estrutura do VHE é constituída por duas camadas de tetraedros de silício, unidas por uma camada de octaedros de alumínio (dioctaedral) ou de ferro (forma reduzida) e magnésio (trioctaedral), diferenciada da estrutura da vermiculita pela

presença de polímeros nas entrecamadas (SCHULZE, 1989). A VHE é comumente encontrada em solos ácidos onde os polímeros (Al-hidroxi) presentes nestes minerais aumentam suas resistências aos processos de intemperismo, mantendo as unidades estruturais unidas (BARNHISEL; BERTSCH, 1989; HARRIS *et al.*, 1988; COMERFORD *et al.*, 1990).

A diferença da adsorção de metais pesados em relação aos óxidos de ferro e alumínio é que na VHE não há diferença na energia de adsorção dos cátions (adsorção não específica). Desta forma, os metais pesados podem ser facilmente trocados por íons polivalentes como, por exemplo,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , comumente encontrados nos solos.

Verificou-se a presença de quartzo na fração argila de todas as amostras (Tabela 6), que mesmo sendo um mineral solúvel com tamanho menor que 0,002 mm, vários autores relataram o aparecimento de quartzo na fração argila (MUGGLER, 1989; MELO *et al.*, 2001 a).

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DE SOLOS <sup>(1)</sup>

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	Ct	Gb	Gt	Hm	MATERIAL AMORFO	g kg <sup>-1</sup>				
								VHE	QUARTZO	MICA	MICA/Ct	MICA/VHE
P <sub>1</sub>	10-20	2	471	105	74	*	79	nq	nq	nq (r)	*	*
P <sub>1</sub>	40-80	4	451	96	76	*	113	nq	nq	nq (r)	*	*
P <sub>2</sub>	10-20	6	522	112	35	*	79	nq	nq	nq (r)	*	*
P <sub>2</sub>	40-80	8	505	117	50	*	75	nq	nq	nq (r)	*	*
P <sub>3</sub>	10-20	10	456	105	8	*	117	nq	nq	nq (r)	nq	nq
P <sub>3</sub>	40-80	12	483	125	19	*	102	nq	nq	nq (r)	nq	*
P <sub>4</sub>	10-20	14	596	84	6	*	127	nq	nq	nq (r)	*	*
P <sub>4</sub>	40-80	16	695	127	11	*	119	nq	nq	*	*	*
P <sub>5</sub>	10-20	18	577	83	3	*	122	nq	nq	*	*	*
P <sub>5</sub>	40-80	20	571	96	8	*	105	nq	nq	nq (r)	*	nq
M <sub>1</sub>	10-20	22	578	175	75	56	11	nq	nq (r)	nq (r)	*	*
M <sub>1</sub>	40-80	24	543	198	62	62	10	nq	nq	nq (r)	*	*

<sup>(1)</sup> Ct - caulinita, Gb - gibbsita, Gt - goethita, Hm - hematita, Material amorfo - quantidade de material extraído pelo oxalato de amônio, VHE - vermiculita com Al hidróxi entre camadas, Qz - quartzo, Mi - mica, Mi/Ct - interestratificado mica/caulinita, Mi/VHE - interestratificado mica-vermiculita com hidróxi entre camadas;

\* - Mineral ausente;

nq - Mineral apenas identificado por DRX (análise qualitativa);

(r) - Aparecimento de apenas discreta reflexão do mineral por DRX (quantidade residual).

#### 4.2.3 Características Cristalográficas dos Minerais

Além da quantidade dos óxidos de ferro e alumínio e caulinita na fração argila (Tabela 6), a natureza e características cristalográficas destes minerais são importantes para a adsorção de metais pesados. Maiores capacidades de adsorção estão relacionadas a minerais com maior superfície específica (SE) (definida pelo tamanho e forma) e menor grau de cristalinidade.

Os valores obtidos para a relação  $Gt/(Gt+Hm)$  para os Gleissolos e Organossolo foi 1,0 (Tabela 7), evidenciando que as condições de hidromorfismo inibiu a formação de hematita. Os resultados semelhantes foram obtidos por PALMIERI (1986) em solos de baixada da Região Sul.

Os principais fatores que favorecem a formação de goethita em detrimento da hematita no solo e, portanto, que concorrem para aumentar a relação  $Gt/(Gt+Hm)$  são os menores teores de ferro no material de origem, as baixas temperaturas, o maior grau de umidade e teor de matéria orgânica e os valores de pH mais baixos (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Além do predomínio no solo, a hematita e goethita apresentam características mineralógicas distintas (como nível de substituição isomórfica de ferro por alumínio na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral) dependendo do material de origem, estágio de intemperismo e condições biopedoclimáticas.

Este predomínio absoluto de goethita nas amostras 2 a 20 (Tabela 7) é indicativo de maior capacidade de adsorção de metais pesados pelo óxido de ferro, uma vez que a hematita apresenta menor superfície específica (MELO *et al.*, 2001b).

A distância interplanar corrigida da  $Gt(110)$  teve pouca variação nas amostras de Gleissolos e Organossolo (0,41 nm a 0,42 nm) (Tabela 7). A medição da posição da largura a meia altura dos picos foi dificultada pela baixa intensidade das reflexões mesmo trabalhando com amostras tratadas com  $\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$  para remoção de caulinita. Este comportamento refletiu os baixos teores de óxidos de ferro (principalmente para as amostras 10, 12, 14, 16, 18 e 20) (Tabela 6).

Da mesma forma, a obtenção de valores de DMC da goethita foi possível, com maior amplitude de direções, apenas nas amostras 2, 4, 6, e 8 (Tabela 7). Quanto mais próximos forem os valores de DMC da goethita nas diferentes direções,

ou seja, valores da relação DMC mais próximos de 1,0, indica formato isodimensional do mineral. Nesta situação, espera-se menor valor de superfície específica (SE). Os valores de SE para a goethita nas amostras 2, 4, 6 e 8 foram relativamente superiores aos obtidos por MELO *et al.* (2001b), provavelmente, devido as condições adversas propiciadas pelo excesso de água no perfil na formação do mineral. O hidromorfismo também limitou a substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  (SI) na estrutura da goethita. Em solos ácidos com boa drenagem a substituição isomórfica neste mineral pode chegar a  $330 \text{ mmol mol}^{-1}$  (SCHWERTMANN, 1985).

Já no Latossolo (amostras 22 e 24) a substituição isomórfica na goethita ficou em torno de  $280 \text{ mmol mol}^{-1}$ . A hematita, como esperado, o nível de substituição isomórfica no Latossolo foi bem inferior comparado com a goethita. Tem sido observado em diversos trabalhos valores máximos de substituição isomórfica na hematita em torno de  $170 \text{ mmol mol}^{-1}$  (SCHWERTMANN, 1985).

Devido ao menor raio iônico do  $\text{Al}^{3+}$  em relação ao  $\text{Fe}^{3+}$ , a SI promove uma redução no tamanho do mineral, principalmente na direção do eixo Z (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989) e no grau de cristalinidade do mineral.

Alguns trabalhos têm demonstrado a associação entre SI na goethita e hematita (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985) com base no coeficiente linear da regressão ajustada entre a SI na Gt e Hm (declividade da reta = 0,5). No presente estudo, não foi possível verificar esta relação devido à baixa ocorrência dos óxidos de ferro nas amostras de Gleissolos e Organossolo.



TABELA 7 - DISTÂNCIA INTERPLANAR CORRIGIDA (d), DIÂMETRO MÉDIO DO CRISTAL (DMC), SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (SE) E SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA (SI) PARA GOETHITA (Gt) E HAMATITA (Hm) E RELAÇÃO Gt/(Hm+Gt) PARA A FRAÇÃO ARGILA DE AMOSTRAS DE SOLOS <sup>(1)</sup>

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	d-CORRIGIDO					Gt/(Gt +Hm)	DMC					Relação DMC <sup>(2)</sup>			SE		SI	
			Gt (110)	Gt (130)	Gt (111)	Hm (104)	Hm (110)		Gt (110)	Gt (130)	Gt (111)	Hm (104)	Hm (110)	A	B	C	Gt	Hm	Gt	Hm
			nm						nm					m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		mmol mol <sup>-1</sup>				
P <sub>1</sub>	10-20	2	0,42	0,27	0,24	*	*	1,0	8,4	7,3	3,8	*	*	2,2	1,2	*	164,4	*	98,0	*
P <sub>1</sub>	40-80	4	0,42	0,26	0,25	*	*	1,0	10,0	8,2	5,4	*	*	1,9	1,2	*	138,0	*	58,0	*
P <sub>2</sub>	10-20	6	0,42	0,27	0,25	*	*	1,0	6,7	10,9	7,1	*	*	0,9	0,6	*	205,9	*	30,0	*
P <sub>2</sub>	40-80	8	0,42	0,27	0,24	*	*	1,0	7,6	9,0	6,7	*	*	1,1	0,8	*	180,2	*	69,0	*
P <sub>3</sub>	10-20	10	nd	nd	nd	*	*	1,0	nd	nd	nd	*	*	nd	nd	*	nd	*	nd	*
P <sub>3</sub>	40-80	12	0,41	nd	0,24	*	*	1,0	20,7	nd	nd	*	*	nd	nd	*	66,4	*	nd	*
P <sub>4</sub>	10-20	14	nd	nd	nd	*	*	1,0	nd	nd	nd	*	*	nd	nd	*	nd	*	nd	*
P <sub>4</sub>	40-80	16	0,42	nd	0,25	*	*	1,0	7,1	nd	nd	*	*	nd	nd	*	193,9	*	nd	*
P <sub>5</sub>	10-20	18	nd	nd	nd	*	*	1,0	nd	nd	nd	*	*	nd	nd	*	nd	*	nd	*
P <sub>5</sub>	40-80	20	nd	nd	nd	*	*	1,0	nd	nd	nd	*	*	nd	nd	*	nd	*	nd	*
M <sub>1</sub>	10-20	22	0,42	nd	0,24	0,27	0,25	0,6	9,1	nd	nd	8,9	12,0	nd	nd	0,7	151,4	118,0	281,0	15,0
M <sub>1</sub>	40-80	24	0,24	nd	0,41	0,27	0,25	0,5	8,9	nd	nd	7,9	7,3	nd	nd	1,1	155,0	165,7	280,0	15,0

<sup>(1)</sup> Distância interplanar corrigida, usando NaCl como padrão interno, relação Gt/(Hm+Gt), DMC, SE e SI calculados com base nos difratogramas de raios-X, segundo metodologias apresentadas;

<sup>(2)</sup> Relação com base nos valores de DMC: A = DMC Gt(110)/DMC Gt(111), B = DMC Gt(110)/DMC Gt(130) e C = DMC Hm(104)/DMC Hm(110);

\* - Mineral ausente;

nd - Não determinado devido à baixa intensidade da reflexão.

#### 4.2.4 Características da Caulinita e da Gibbsita

A caulinita apresentou maior distância interplanar na direção (001) na amostra 24 (0,726 nm) e menor na amostra 16 (0,714 nm) (Tabela 8). Normalmente, as variações nos valores de d(001) da caulinita são promovidas pela entrada de  $Fe^{3+}$ , substituindo o  $Al^{3+}$  isomorficamente na camada octaédrica, e outros elementos na estrutura e, principalmente, estão relacionadas com o tamanho do mineral, em que partículas pequenas tendem a apresentar maiores valores de d(001) (TRUNZ, 1976; KOPPI; SKJEMSTAD, 1981). Já para a gibbsita, os valores da distância interplanar na direção (002) variaram de 0,482 a 0,487 nm (Tabela 9).

TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS DA CAULINITA COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS - X DE AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA DESFERRIFICADAS E TEMPERATURA DE DESIDROXILAÇÃO DOS MINERAIS <sup>(1)</sup>

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm).	AMOSTRA	MINERAL	d (001)	LMH (001)	DMC (001)	TD ARGILA Ct <sup>(2)</sup>	NMC	ICHB
				nm	°2θ	nm	°C		
P <sub>1</sub>	10-20	2	Ct(001)	0,719	0,50	23,9	492	33,2	7,7
P <sub>1</sub>	40-80	4	Ct(001)	0,715	0,48	25,8	494	36,1	8,7
P <sub>2</sub>	10-20	6	Ct(001)	0,723	0,55	20,4	495	28,2	8,8
P <sub>2</sub>	40-80	8	Ct(001)	0,724	0,50	23,9	495	33,0	9,5
P <sub>3</sub>	10-20	10	Ct(001)	0,716	0,47	26,8	494	30,4	7,8
P <sub>3</sub>	40-80	12	Ct(001)	0,725	0,50	23,9	498	32,9	7,7
P <sub>4</sub>	10-20	14	Ct(001)	0,724	0,65	15,8	498	21,8	9,8
P <sub>4</sub>	40-80	16	Ct(001)	0,714	0,50	23,9	496	33,5	10,9
P <sub>5</sub>	10-20	18	Ct(001)	0,720	0,85	10,9	501	15,1	10,9
P <sub>5</sub>	40-80	20	Ct(001)	0,718	0,58	18,7	498	26,0	9,5
M <sub>1</sub>	10-20	22	Ct(001)	0,717	0,90	10,2	497	14,2	9,4
M <sub>1</sub>	40-80	24	Ct(001)	0,726	0,70	11,8	496	16,3	8,1

<sup>(1)</sup> d - distância interplanar Ct(001); LMH= largura à meia altura corrigidas usando o NaCl como padrão interno, LMH(001); DMC= diâmetro médio do cristalino, DMC(001); Foram calculados o número de camadas = NMC e o ICHB = índice de cristalinidade (HUGHES; BROWN, 1979;

<sup>(2)</sup> TD - temperatura de desidroxilação da Ct na fração argila obtida por análise térmica diferencial.

De maneira geral, a caulinita presente nos solos hidromórficos apresentou maior valor de DMC (001) e número médio de camadas (Tabela 8). O crescimento do mineral no Latossolo foi mais limitado. Outro comportamento verificado foi o aumento nos valores destes dois parâmetros em profundidade, comprovando que a menor presença de matéria orgânica e outros interferentes favorecem o crescimento

do mineral (MELO *et al.*, 2001a). Neste sentido, espera-se que a caulinita presente nas camadas mais superficiais de solo apresentem maior superfície específica e adsorção de metais pesados.

Com relação aos óxidos de ferro (Tabela 7), o diâmetro médio do cristal (DMC) da gibbsita foi consistentemente superior (Tabela 9), confirmando os resultados de outros trabalhos (FONTES, 1988; NETTO, 1996; MELO *et al.*, 2001a). Desta forma, pode-se concluir que a capacidade dos óxidos de ferro em adsorver metais pesados, considerando apenas o tamanho dos minerais, é superior à gibbsita.

TABELA 9 - CARACTERÍSTICAS DA GIBBSITA COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA DESFERRIFICADAS E TEMPERATURA DE DESIDROXILAÇÃO DOS MINERAIS <sup>(1)</sup>

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	MINERAL	d (001)	LMH (002)	DMC (002)	TD ARGILA
				nm	°2θ	nm	Gb <sup>(2)</sup> °C
P <sub>1</sub>	10-20	2	Gb(002)	0,485	0,45	29,3	261
P <sub>1</sub>	40-80	4	Gb(002)	0,484	0,48	25,9	262
P <sub>2</sub>	10-20	6	Gb(002)	0,482	0,45	29,3	261
P <sub>2</sub>	40-80	8	Gb(002)	0,482	0,50	24,1	261
P <sub>3</sub>	10-20	10	Gb(002)	0,483	0,45	29,3	264
P <sub>3</sub>	40-80	12	Gb(002)	0,487	0,43	32,1	267
P <sub>4</sub>	10-20	14	Gb(002)	0,482	0,48	25,9	270
P <sub>4</sub>	40-80	16	Gb(002)	0,484	0,45	29,3	265
P <sub>5</sub>	10-20	18	Gb(002)	0,483	0,42	33,7	272
P <sub>5</sub>	40-80	20	Gb(002)	0,485	0,50	24,1	270
M <sub>1</sub>	10-20	22	Gb(002)	0,484	0,40	37,4	275
M <sub>1</sub>	40-80	24	Gb(002)	0,485	0,50	24,1	275

<sup>(1)</sup> d - distância interplanar Gb(002); LMH = largura à meia altura corrigidas usando o NaCl como padrão interno, LMH(002) da Gb; DMC= diâmetro médio do cristalino, DMC(002) da Gb;

<sup>(2)</sup> TD - temperatura de desidroxilação da Gb na fração argila obtida por análise térmica diferencial.

Outro fator importante a ser considerado na adsorção de metais pesados é o índice de cristalinidade dos minerais. Para a caulinita, adotou-se os procedimentos preconizados por HUGHES; BROWN (1979) para determinar o Índice de Cristalinidade do Mineral (ICHB) (Tabela 8). Os valores foram relativamente baixos, oscilando entre 7,7 e 10,9, quando comparados com caulinita de solos desenvolvidos sob clima temperado ou provenientes de minas de caulim (caulinita padrão). A baixa cristalinidade da caulinita é típica para minerais com alto grau de

desordem estrutural (HUGHES; BROWN, 1979). SINGH; GILKES (1992) obtiveram valores para ICHB para caulinita de solos intemperizados desenvolvidos nos trópicos úmidos, variando de 3,1 a 10,7, enquanto para a caulinita padrão o índice foi de 42,0.

A temperatura de desidroxilação (TD) da caulinita variou de 492°C a 501°C, com média de 496,5°C. (Tabela 8). Já a gibbsita sofre desidroxilação à temperatura inferior (valores entre 261 e 275°C) (Tabela 9). O valor médio encontrado por SINGH; GILKES (1992) para a caulinita da fração argila de solos foi de 488°C, e para a caulinita padrão foi de 540°C. Valores mais baixos de TD estão associados a minerais de menor tamanho e maior grau de desordem estrutural (menor ICHB) (MELO *et al.*, 2001b).

### 4.3 TEORES DE Pb TOTAL E OBTIDOS NAS EXTRAÇÕES SEQÜÊNCIAIS E SELETIVAS NAS AMOSTRAS DE SOLO

#### 4.3.1 Pb Total

Os teores de Pb encontrados na digestão total (Tabela 10) estão relacionados, dentro os outros aspectos, com a localização dos perfis de onde foram coletadas as amostras, levando-se em conta a topografia e as distâncias do sítio contaminado (Figura 2).

Nos sítios contaminados (P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub>) as amostras superficiais (0-10 cm de profundidade) apresentam os maiores teores de Pb total. Horizontes superficiais dos solos têm grande afinidade para acumular Pb proveniente de deposições atmosféricas ou de fontes industriais e agrícolas (ABREU *et al.*, 1998) devido principalmente à sua baixa solubilidade e forte adsorção ao solo.

O perfil P<sub>1</sub> foi localizado numa plantação de aveia a cerca de 15 metros de onde há um depósito de escória da fundição (Figuras 2 e 4), atualmente encoberto pela construção de um barracão, sendo o ponto com nível freático mais alto.

O teor mais elevado de Pb (2.399,6 µg cm<sup>-3</sup>) foi encontrado na amostra 5 do perfil P<sub>2</sub> (Tabela 10), situado a 60 cm da cerca de divisa da empresa com a várzea (o ponto mais próximo de onde estavam depositadas as escórias), a jusante da drenagem (Figura 2). Além da maior proximidade da fonte de contaminação, o perfil

P<sub>2</sub> apresenta grande potencial de adsorção e retenção de Pb: alto teor de argila (Tabela 4), elevados valores de carbono orgânico e CTC total, principalmente, na camada superficial (Tabela 3). Mesmo estando um pouco mais distante da área da empresa (Figura 2), o perfil P<sub>4</sub> também apresentou altos teores de Pb<sup>2+</sup> total, atingindo valor de 1.247,3 µg cm<sup>-3</sup> na camada de 0-10 cm (Tabela 10). Ao longo do perfil havia manchas avermelhadas, estando localizado ao lado de um dreno por onde era descartado o efluente líquido da fundição, que havia sido fechado algum tempo antes da amostragem.

Por outro lado, o perfil P<sub>5</sub> foi o que apresentou menor contaminação, pois se encontrava após um dreno que corta a várzea no sentido paralelo à divisa da empresa (Figura 2). Portanto o efluente líquido normalmente não chegava até o perfil P<sub>5</sub>, salvo em épocas de chuvas quando provavelmente o nível hidrostático cobria toda a várzea.

Aliado aos teores totais de Pb é necessário conhecer a distribuição deste metal nas diferentes espécies minerais e orgânicas do solo. O potencial de contaminação dos corpos d'água está relacionado não apenas ao teor total, mas às formas que este metal encontra-se no solo. Maiores riscos ambientais estão associados a presença de altos teores de Pb na solução do solo ou adsorvidas de forma não específica na CTC de minerais, principalmente aqueles do tipo 2:1, como a VHE.

Portanto, para o monitoramento adequado da contaminação por Pb é recomendada a realização de análises seqüenciais e seletivas das diversas formas do metal no solo (Figura 6).

#### 4.3.2 Pb nas Extrações Seqüenciais e Seletivas

A primeira forma extraída foi o Pb – solução do solo, obtendo-se teores entre 0,00 e 15,2 µg cm<sup>-3</sup> (Tabela 10). Devido ao equilíbrio químico existente entre as formas de Pb no solo as amostras com maior teor total do metal (amostras 5 e 13) também apresentaram maiores teores de Pb – solução. O Pb na solução pode apresentar diferentes formas em função do pH do solo (HARTER, 1983). Devido à acidez dos solos (Tabela 3), a forma predominante do metal é Pb<sup>2+</sup> (LINDSAY, 1979). As formas iônicas encontram-se hidratadas na solução do solos, prontamente

disponíveis para serem lixiviadas. Uma das alternativas para reduzir os teores de Pb na solução do solo para valores acima de 8,9, é precipitando o metal na forma de hidróxido [Pb(OH)<sub>2</sub>] (LINDSAY, 1979).

O Pb – trocável, adsorvido por forças eletrostáticas (adsorção não específica) nas cargas negativas das argilas e da fração húmica do solo, foi extraído por meio de reações de troca utilizando-se o Ba<sup>2+</sup> como cátion índice. Esta forma de Pb poderá apresentar um potencial de contaminação do nível freático ainda maior com a utilização agrícola do solo. A aplicação de nutrientes catiônicos, por exemplo, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, em alta concentração promoverá a troca do metal adsorvido, aumentando os teores da forma Pb-solução. Quase a metade do Pb da amostra 5 está na forma trocável.

Nos locais de maior contaminação de Pb (maiores teores totais) (perfis P<sub>2</sub> e P<sub>4</sub>) verificou-se também um maior incremento das formas mais estáveis do metal no solo, ou seja, formas adsorvidas especificamente na superfície dos minerais e da matéria orgânica, (Pb – matéria orgânica, Pb – óxidos de alumínio, Pb – óxidos de ferro e Pb – residual) (Tabela 10). A complexação do Pb pelos componentes da fração húmica (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas), principalmente nas amostras 5, 13 e 14, provavelmente foi responsável pela maior liberação do metal quando as amostras foram tratadas com hipoclorito de sódio (Pb – matéria orgânica). Este tipo de interação foi favorecido pelo alto teor de matéria orgânica (carbono orgânico) dos solos (Tabela 3). GOMES *et al.* (1997), estudando o fracionamento de metais pesados em um Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa, encontrou que a maior parte do Pb estava ligada à matéria orgânica.

De maneira geral, no presente estudo, os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (extração com OA) foram os principais minerais envolvidos na adsorção de Pb nos solos contaminados (P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub>) (Tabela 5). A extração com oxalato de amônio (OA), por ser um agente complexante, retira as formas de alumínio e ferro mal cristalizadas, predominantemente a ferridrita (McKEAGUE; DAY, 1966; BLUME; SCHWEERTMANN, 1969; SCHWEERTMANN; TAYLOR, 1989). Este método, também, pode extrair minerais aluminossilicatados amorfos, (JACKSON *et al.*, 1986). Os minerais amorfos têm maior influência em algumas propriedades do solo, por apresentar alta superfície específica e grande número de cargas superficiais dependente de pH (McKEAGUE; DAY, 1966). Mesmo com teores

próximos de gibbsita e materiais amorfo (Tabela 4), a adsorção de chumbo pelo primeiro mineral foi muito inferior (Tabela 5), em decorrência de sua menor superfície específica. O alto teor de Pb na forma trocável (adsorção não específica) obtido na amostra 5, pode ser atribuído à saturação dos sítios de adsorção de maior energia, principalmente presentes nos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (OA).

As formas de Pb que resistiram a todas as extrações seletivas foram determinadas após digestão total da amostra (Pb – residual). As possíveis fontes do metal nesta fase são: a) Pb herdado do material de origem, encontrado na estrutura de minerais silicatados e óxidos de Fe e Al nas diferentes frações do solo; b) Pb retido fortemente na superfície dos componentes da fração húmica e dos óxidos de Fe e Al cristalinos. A extração destes constituintes foi apenas parcial, devido a natureza dos tratamentos usados (Figura 6). Por exemplo, a extração completa dos óxidos de Fe cristalinos (hematita e goethita) é obtida apenas com a utilização de agentes redutores mais forte, como o ditionito de sódio (extração com ditionito-citrato-bicarbonato (MEHRA; JACKSON, 1960). Mesmo extraído grande parte de matéria orgânica utilizando-se solução de hipoclorito concentrado (Tabela 10), verificou-se a permanência da coloração escura até a fase residual. Portanto, a perda de massa da amostra ao longo das extrações seqüenciais, provavelmente não representou a extração total dos constituintes em cada etapa. A alta percentagem de resíduo (Tabela 10) é devida, principalmente, ao elevado teor de caulinita em todas as amostras (Tabela 6); c) Pb adsorvido especificamente à borda hidroxilada da camada octaédrica da caulinita. Na análise fracionada seqüencial proposta por MANN; RITCHIE, 1993, com adaptações propostas por GOMES *et al.* (1997), não foi previsto um método específico para remoção deste mineral, como por exemplo, a utilização de solução mais concentrada de NaOH fervente (MELO *et al.*, 2001b).

TABELA 10 – TEORES DE Pb TOTAL E OBTIDOS NAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	Pb TOTAL <sup>(1)</sup>	Pb SOLUÇÃO	Pb TROCÁVEL	µg cm <sup>3</sup>			
						Pb MATÉRIA ORGÂNICA	Pb ÓXIDOS DE ALUMÍNIO	Pb ÓXIDOS DE FERRO	Pb RESIDUAL
P <sub>1</sub>	0-10	1	449,8	0,2	6,4	24,3	58,1	171,5	90,5
P <sub>1</sub>	10-20	2	50,6	0,0	0,6	0,9	0,4	42,6	19,6
P <sub>1</sub>	20-40	3	75,1	0,0	2,2	1,9	1,9	35,2	17,8
P <sub>1</sub>	40-80	4	62,0	0,0	1,0	1,9	2,0	45,0	23,4
P <sub>2</sub>	0-10	5	2.399,6	15,2	1.045,4	235,6	282,5	897,7	983,4
P <sub>2</sub>	10-20	6	387,5	0,3	1,2	13,0	12,7	90,7	36,2
P <sub>2</sub>	20-40	7	168,4	0,8	15,6	11,6	10,6	98,2	16,4
P <sub>2</sub>	40-80	8	100,1	0,1	5,4	4,5	1,4	63,5	17,7
P <sub>3</sub>	0-10	9	109,9	0,4	0,7	9,3	22,2	13,0	33,5
P <sub>3</sub>	10-20	10	54,3	0,1	0,5	3,6	0,6	23,8	19,6
P <sub>3</sub>	20-40	11	42,0	0,1	0,7	3,5	0,7	35,2	18,6
P <sub>3</sub>	40-80	12	66,9	0,1	0,7	5,6	0,7	36,0	19,0
P <sub>4</sub>	0-10	13	1.247,3	5,3	177,7	159,3	115,3	684,4	134,9
P <sub>4</sub>	10-20	14	208,8	0,3	8,7	88,7	29,0	93,1	4,2
P <sub>4</sub>	20-40	15	119,2	0,1	6,2	7,9	10,5	55,3	5,7
P <sub>4</sub>	40-80	16	108,9	0,0	1,2	7,8	8,3	44,1	4,6
P <sub>5</sub>	0-10	17	87,4	0,0	4,7	14,7	9,1	85,9	29,6
P <sub>5</sub>	10-20	18	46,2	0,0	0,7	3,9	3,3	26,7	4,5
P <sub>5</sub>	20-40	19	54,9	0,0	0,6	3,7	5,4	22,3	11,6
P <sub>5</sub>	40-80	20	63,8	0,1	0,5	4,0	6,6	33,5	17,6
M <sub>1</sub>	0-10	21	23,0	0,0	0,8	0,0	0,0	15,6	9,7
M <sub>1</sub>	10-20	22	33,1	0,0	0,7	0,0	0,6	20,3	6,3
M <sub>1</sub>	20-40	23	45,4	0,0	0,6	0,0	0,0	20,6	4,3
M <sub>1</sub>	40-80	24	23,6	0,0	0,5	0,2	0,0	27,9	8,2

<sup>(1)</sup> Valores obtidos após digestão total.



TABELA 11 – CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS NO VOLUME DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS <sup>(1)</sup>

PERFIL	PROFUNDIDADE (cm)	AMOSTRA	Pb SOLUÇÃO	Pb TROCÁVEL	Pb MATÉRIA ORGÂNICA	Pb ÓXIDOS DE ALUMÍNIO	Pb ÓXIDOS DE FERRO	Pb RESIDUAL
			g kg <sup>-1</sup>					
P <sub>1</sub>	0-10	1	0,0	0,0	79,9	117,1	175,7	627,3
P <sub>1</sub>	10-20	2	0,0	0,0	56,5	115,8	179,1	649,6
P <sub>1</sub>	20-40	3	0,0	0,0	60,8	116,2	171,4	651,4
P <sub>1</sub>	40-80	4	0,0	0,0	44,5	143,7	200,9	610,9
P <sub>2</sub>	0-10	5	0,0	0,0	149,6	137,5	112,5	600,4
P <sub>2</sub>	10-20	6	0,0	0,0	99,4	149,4	132,4	618,8
P <sub>2</sub>	20-40	7	0,0	0,0	49,8	128,7	137,1	684,4
P <sub>2</sub>	40-80	8	0,0	0,0	49,0	149,6	151,3	650,1
P <sub>3</sub>	0-10	9	0,0	0,0	100,8	202,7	96,0	600,5
P <sub>3</sub>	10-20	10	0,0	0,0	59,8	233,8	92,2	614,2
P <sub>3</sub>	20-40	11	0,0	0,0	52,1	222,1	99,6	626,2
P <sub>3</sub>	40-80	12	0,0	0,0	42,7	222,9	106,5	627,9
P <sub>4</sub>	0-10	13	0,0	0,0	134,1	203,2	98,3	564,4
P <sub>4</sub>	10-20	14	0,0	0,0	0,0	186,2	102,8	711,0
P <sub>4</sub>	20-40	15	0,0	0,0	46,6	188,9	97,2	667,3
P <sub>4</sub>	40-80	16	0,0	0,0	33,7	213,4	112,8	640,1
P <sub>5</sub>	0-10	17	0,0	0,0	163,7	265,9	118,8	451,5
P <sub>5</sub>	10-20	18	0,0	0,0	88,1	250,7	106,0	555,2
P <sub>5</sub>	20-40	19	0,0	0,0	43,8	221,7	87,4	647,1
P <sub>5</sub>	40-80	20	0,0	0,0	39,1	192,9	94,7	673,3
M <sub>1</sub>	0-10	21	0,0	0,0	152,8	81,4	80,9	684,9
M <sub>1</sub>	10-20	22	0,0	0,0	47,4	77,6	83,1	791,9
M <sub>1</sub>	20-40	23	0,0	0,0	36,0	79,5	73,2	811,3
M <sub>1</sub>	40-80	24	0,0	0,0	45,8	83,6	77,4	793,2

<sup>(1)</sup> O volume inicial foi 1cm<sup>3</sup>.

## 5 CONCLUSÃO

Os solos de várzea apresentaram alto potencial adsorptivo de metais em decorrência dos elevados teores de matéria orgânica e argila. A fração argila é constituída principalmente por caulinita, com menor participação dos óxidos de Fe e Al e quantidades traços de vermiculita com Al hidroxí entre camadas (VHE).

O método de extração seletiva e seqüencial mostrou-se eficiente na estimativa das formas de Pb no solo. Todos os solos da várzea apresentaram teores de Pb bem superiores aos encontrados no solo sob mata (testemunha), evidenciando a contaminação ambiental em decorrência da atividade industrial na área. A amostra testemunha também apresentou discretos teores de Pb, possivelmente herdada do material de origem, ou adicionado pelas emissões gasosas da empresa. Outra possível fonte de contaminação deste perfil (M<sub>1</sub>) seria através de deriva de pulverizações de agroquímicos aplicados na plantação de aveia.

O potencial de contaminação dos corpos d'água está relacionado não apenas ao teor total, mas às formas que este metal encontra-se no solo. Maiores riscos ambientais estão associados à presença de altos teores de Pb na solução do solo ou adsorvidos de forma não específica na CTC de minerais, principalmente aqueles do tipo 2:1, como a VHE. Desta forma o solo do perfil P<sub>2</sub> possui o maior potencial de contaminação do nível hidrostático, pois apresentou o maior teor de Pb total (2.399,6 µg cm<sup>-3</sup>), associado com elevado teor do metal na forma trocável (adsorção não específica).

As condições de hidromorfismo favoreceram a presença de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade na fração argila. Devido a alta superfície específica, estes minerais foram os mais importantes na adsorção de Pb nos solos contaminados da várzea (P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub>). Outro aspecto favorável da presença destes constituintes nos solos é a alta capacidade de adsorção específica (interação com alta energia), limitando a lixiviação do metal.

São necessários estudos complementares para definir práticas de intervenção para reduzir a contaminação dos solos da várzea no entorno da empresa recicladora de baterias. Devido aos baixos valores de pH dos solos, a adição de corretivos poderia ser importante para redução dos teores de Pb da solução e trocável.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. **Bragantia**, Campinas, v. 57, n. 1, p. 185-192, 1998.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Priority list of hazardous substances**. Atlanta: Division of Toxicology/ATSDR/USDHHS/USEPA, 1997. 40 p.
- ALBASEL, N.; COTTENIE, A. Heavy metals uptake from contaminated soils as affected by peat, lime, and chelates. **Soil Science Society of America Journal**, v. 49, p. 386-390, 1985.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. 339 p.
- ALLOWAY, B. J.; JACKSON, A. P.; MORGAN, H. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. **The Science of the Total Environment**, v. 91, p. 223-236, 1990.
- ALMEIDA, J. R. **Cronocromosequência de solos originários de rochas pelíticas do grupo Bambuí**. Viçosa, 1979. f. 150. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa.
- ALMEIDA, J. R. de; BARUQUI, F. M.; BARUQUI, A. M.; MOTTA, P. F. F. da. Principais solos de várzeas do estado de Minas Gerais e suas potencialidades agrícolas. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 9, n. 105, p. 70-78, set. 1983.
- AMARASIRIWARDENA, D. D.; BOWEN, L. H.; WEED, S. B. Characterization and quantification of aluminum-substituted hematite-goethite mixtures by x-ray diffraction and infrared and mossbauer spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 1179-1186, 1988.
- AZIZIAN, M. F.; NELSON, P. O. Lead sorption, chemically enhanced desorption, and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand and synthetic groundwater system. In: JENNE, E. A. **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. p.165-180.
- BALIGAR, V. C.; FAGERIA, N. K.; ELRASHIDI, M. A. Toxicity and nutrient constraints on root growth. **Hort Science**, Alexandria, v. 33, n. 6, p. 960-965, oct. 1998.
- BARBOSA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; RESENDE, M.; COEY, J. M. D.; GOULART, A. T.; CADOGAN, J.; SILVA, E. G. da. Mineralogia e química de um latossolo câmbico desenvolvido de rocha pelítica do Bambuí, MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 15, p. 259-266, 1991.

BARCELO, J.; POSCHENRIEDER, C.. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. **J. Pl. Nutr.**, n. 13, p. 1-37, 1990.

BARNHISEL, R. I.; BERTSCH, P. M. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J. B., WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 729-788.

BATJES, N. H.; BRIDGES, E. M. Soil vulnerability to pollution in Europe. **Soil Use and Management**, v. 9, p. 25-29, 1993.

BESOAIN, E. **Mineralogia de arcillas de suelos**. San José: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, 1985. 1205p.

BIGARELLA, J. J. Ambiente de fundo de vale. In: MAZUCHOWSKI, J. Z. *et al.* SIMPÓSIO NACIONAL DE SOLOS ORGÂNICOS. Curitiba, MA/PROVÁRZEA/EMBRATER, 1984, 49-54p.

BLUME, H. P.; SCHWERTMANN, U. Genetic evaluation and profile distribution of aluminium, iron, and manganese oxides. **Soil Science Society of America Proceedings.**, v. 33, p. 428-444, 1969.

BRAMS, E.; ANTHONY, W. Residual cadmium in a soil profile and accumulation in wheat grain. **Plant and Soil**, v. 109, p. 3-8, 1988.

CARVALHO FILHO, A. **Caracterização mineralógica, química e física de solos de duas unidades de paisagem do planalto de Viçosa MG**. Viçosa, 1989. 114 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.

CETESB - Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo. Áreas Degradadas. **Revista Saneamento Ambiental**, n. 81, 2001.

CHANEY, R. L.; RYAN, J. A. Risk based standards for arsenic, lead and cadmium in urban soil. **DECHEMA**, Frankfurt, 1994.

CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M. J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **Journal Environmental Quality**, v. 25, p. 69-79, 1996.

COMERFORD, N. B.; HARRIS, W. G.; LUCAS, D. Release of nonexchangeable potassium from a highly weathered, forested Quartzipsamment. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, p. 1421-1426, 1990.

COOK, N.; HENDERSHOT, W. H. The problem of establishing ecologically based soil quality criteria: The case of lead. **Canadian Journal Soil Science**, Ottawa, v. 76, p. 335-342, 1996.

CORBETT, E. S.; LYNCH, J. A. Management of streamside zones on municipal watersheds. In: Riparian Ecosystems and their Management. USDA. **Foreste Service General Technical Report** RM-120, 1985, p. 187-190.

CURI, N; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 341-346, 1984.

CURI, N. **Lithosequense and toposequense of Oxisols from Goiás and Minas Gerais states, Brazil**. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Tese de Doutorado).

DAVIS, B. E. Lead. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p.177-193.

DIXON, J. B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 467-525.

EGREJA FILHO, F. B. **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método**. Viçosa, 2000. 287 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.

ELLIOTT, H. A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **Journal Environmental Quality**, v. 15, p. 214-217, 1986.

ELLIS, B. G.; KNEZEK, B. D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: DINAUER, R. C. (Ed.). **Micronutrients in Agriculture**. Madison: SSA, 1977. 566 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412 p.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: ESAL/FAEPE, 1994. 227 p.

FARRAH, H.; PICKERING, W. F. Extraction of heavy metals ions sorbed on clays. **Water Air Soil Pollution**, v. 9, p. 491-498, 1978.

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

FONTES, M. P. F. **Iron oxid mineralogy in some Brazilian Oxisols**. West Lafayette, Purdue University, 1988. 175p. (Tese de Doutorado).

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols. I. Mineralogy. **Soil Science of America Journal**, v. 55, p. 1143-1149, 1991.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, v. 72, p. 37-52. 1996.

FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T. de; COSTA, L. M. da; NEVES, J. C. L. Competitive adsorption of Zn, Cd, Cu and Pb in three highly weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 31, p. 2939-2958, 2000.

FONTES; M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v. 18, p. 265-271, 2001.

FREIRE, F. M.; NOVAIS, R. F. Solos de várzeas – características e problemas relativos à fertilidade. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 6, n. 65, p. 24-34, maio 1980.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.

GEIGER, G.; FREDERER, P.; STICHER, H. Reclamation of heavy metal-contaminated soils: field studies and germination experiments. **Journal Environmental Quality**, v. 22, p. 201-207, 1993.

GOMES, P. C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo**. Viçosa, 1996. 178 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, p. 543-551, 1997.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science of America Journal**, v. 65, p. 843-852, 2001.

HARRIS, W. G.; HOLLIEN, K. A.; YAN, T. L.; BATES, S. R.; ACREE, W. A. Nonexchangeable potassium associated with hydroxy-interlayered vermiculite from Coastal Plain soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, p. 1489-1492, 1988.

HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 47-51, 1983.

HARTER, R. D.; NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. **Advances in Agronomy**, v. 55, p. 220-263, 1995.

HERBILLON, A. J.; MESTDAGH, M. M.; VIELVOYE, L.; DEROUANE, E. G. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. **Clay Minerals**, v. 11, p. 201-220, 1976.

HSU, P. H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America Journal, 1989. p. 331-378.

HUGHES, J. C.; BROWN, G. AcrySTALLINITY index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **Journal of Soil Science**, v. 30, p. 557-563, 1979.

JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis**: advanced course. Madison: Prentice-Hall, 1979. 895 p.

JACKSON, M. L.; LIM, C. H.; ZELAZNY, L. W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 101-150.

JUO, A. S. R. Mineralogical characteristics of Alfisols and Ultisols. In: THENG, B. K. G. (Ed.). **Soil with variable charge**. Lower Hutt, New Zealand Society of Soil Science, 1980. p. 69-86.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1992. 365 p.

KALBASI, M.; PERYEA, F. J.; LINDSAY, W. L.; DRAKE, S.R. Measurement of divalent lead activity in lead arsenate contaminated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 1274-1280, 1995.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climo-sequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, v. 29, p. 27-39, 1983.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, p. 401-408, 1982.

KER, J. C. **Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil**. Viçosa, 1995. 181 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa.

KER, J. C.; MOTTA, P. E. F.; RESENDE, M.; CARVALHO FILHO, A.; ARAÚJO, W. S. Elementos traços em Latossolos Roxos desenvolvidos de diferentes materiais de origem. p. 319-320. In: Resumos. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, v. 24. Goiânia, 1993. SBCS.

KING, L. D. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. **Journal Environmental Quality**, v. 17, p. 239-246, 1988.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray, diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley & Sons, 1954. 179 p.

KOPPI, A. J.; SKJEMSTAD, J. O. Soil kaolins and their genetic relationships in southeast queensland. **Journal of Soil Science**, v. 32, p. 661-672, 1981.



KORCAK, R. F. Cadmium distribution in field-grown fruit trees. **Journal Environmental Quality**, v. 18, p. 519-523, 1989.

KORTE, N. E.; SKOPP, J.; FULLER, W. H.; NIEBLA, E. E.; ALESII, B. A. Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. **Soil Science**, v. 122, p. 350-359, 1976.

LIM, C. H.; JACKSON, M. L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. Pt. 2, p.1-12.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soil**. New York: John Wiley & Sons, 1979.

LOGAN, T. J.; CHANEY, R. L. **Utilization of municipal wastewater and sludge on land - metals**. In: PAGE, A. L.; GEASON, T. L.; SMITH, J. E. JR; ISKANDAR, I. K.; SOMMERS, L. E. **Utilization of municipal wastewater and sludge on land**. Riverside: University of California, 1983. p. 235-326.

MAACK, R. **Geografia física do estado do estado do Paraná**. Curitiba, 1968. 350p.

MACIEL FILHO. **Introdução à geologia de engenharia**. 2. ed. Editora da UFSM – RS, Brasília: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM. 1997, 284p.

McKENZIE, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, v. 18, p. 61-73, 1980.

MADRID, L.; DIAZ-BARRIENTOS, E. Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. **Journal of Soil Science**, v. 43, p. 709-721, 1992.

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 31, p. 255-270, 1993.

MANNING, D. C. Aspirating small volume samples in flame atomic absorption spectroscopy. *At. Absorpt. Newsl.*, Norwalk, v. 14, p. 99-102, 1975.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

McKEAGUE, J. A. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212 p.

McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal Soil Science**, v. 46, p. 13-22, 1966.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. **Iron oxide removal from soils and clays by a ditionite-citrate system buffered with sodiumbicarbonate**. In: Nat. Conf. On Clays and Clay Minerals, 7, Washington, D.C. 1958, Proc. New York, Pergamon Press, p. 317-327, 1960.

MELO, V. F.; COSTA, L.M.; BARROS, N.F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; Reserva mineral e caracterização mineralógica de alguns solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 19, p. 159-164, 1995.

MELO, V. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite – Rich Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1324-1333, 2001a.

MELO, V. F.; FONTES, N. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de Ferro e Alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 19-32, 2001b.

MELO, V. F. **Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes**. Viçosa, 1998. 205 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa.

MESQUITA FILHO, M. V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hidrosequense of soils from the cerrado region (Brazil). **Geoderma**. Amsterdam, v. 58, p. 107-123, 1993.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of sequence in extration of trace metals in soil. **Soil Science Society of America Journal**., v. 50, p. 589-601, 1986.

MILLER, W. P.; McFEE, W. W.; KELLY, J. M. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. **Journal Environmental Quality**, v. 12, p. 579-584, 1983.

MOLLER, M. R. F.; KLAMT, E. Identificação e gênese de argilominerais em Latossolo Roxo de Santo Ângelo (RS). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 6, p. 161-166, 1982.

MSAKY, J. J.; CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, v. 150, n. 2, p. 513-522, 1990.

MUGGLER, C.C. **Relações geopedológicas em áreas dos chapadões do Rio Corrente, Sudoeste da Bahia**. Lavras, MG, 1989. 88f (Dissertação de Mestrado) - Escola superior de Agricultura de Lavras.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. Ionic-strenght and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**. v. 45, p. 419-429, 1994.

NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTE, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemical Health**, v. 20, p. 5-9, 1998.

NETTO, A. R.; FONTES, M. P. F. Processo de cálculo do ângulo entre os planos hkl de hematita e goethita. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. **Resumos expandidos...**Viçosa: SBCS, 1995. v. 1, p. 277-279.

NETTO, A. R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros.** Viçosa, 1996. 144 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal de Viçosa.

NEUMAN, D. R.; DOLLHOPF, D. J. Lead levels in blood from cattle residing near a lead smelter. **Journal Environmental Quality**, v. 21, p. 181-184, 1992.

NILSSON, J.; GRENNFELT, P. (Ed.). **Critical loads for sulphur and nitrogen. Milijorapport** 1988: 15, Nordic Council of Ministers, Copenhagen.

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

NRIAGU, J. O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, v. 338, p. 47-49, 1989.

OBBARD, J. P.; JONES, K. C. The effect of heavy metals on dinitrogen fixation by Rhizobium-white clover in a range of long-term sewage sludge amended and metal-contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 79, p. 105-112, 1993.

ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. **Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales.** México: OPAS/OMS, 1988.

PALMIERI, F. **A study of a climosequence of soils derived from volcanic rock parent material in Santa Catarina and Rio Grande do Sul states, Brazil.** Indiana, 1986. 259 f. Tese (Doctor of Philosophy) - Purdue University West Lafayette.

PARRY, M. **Climate change and world agriculture.** Earth Publication Limited (in association with Internacional Institute for Analysis and United Nations Environment Programme). London, 1990.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPUSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade.** IAPAR, 1992. Circular n. 76.

PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. C.; MENEGUELLI, N. A. Avaliação dos teores totais de alguns elementos micronutrientes e metais pesados em alguns solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. **Resumos expandidos.** Viçosa: SBPC/UFV, 1995. p. 214-216.

PIERANGELI, M. A. P. **Chumbo em latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica.** Lavras, 1999. 108 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras.

PLATTS, W. S. *et al.* Methods for Evaluating Riparian Habitats with Applications to Mangementt. **USDA Forest Service General Technical Report INT-221**, 177p., 1987.

RONDÓ, P. H. C. *et al.* **O impacto da suplementação com ferro nos níveis sanguíneos de chumbo, em crianças expostas s diferentes níveis de chumbo.** Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo/USP, 2000.

SANTILLAN-MEDRANO, J.; JURINAK, J. J. The chemistry of lead and cadmium in soils: solid phase formation. **Soil Science Society of America Journal.**, v. 39, p. 851-856, 1975.

SCHMITT, H. W.; STICHER, H. Long-term trend analysis of heavy metal content and translocation in soils. **Geoderma**, v. 38, p. 195-207, 1986.

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

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in Soil Environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 1-34.

SCHWERTIMANN, U. The effects of pedogenic environments on iron oxides minerals. **Advances in Soil Science**, New York, v. 1, p. 171-200, 1985.

SCHWERTIMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soil of southern and central Brazil. Baltimore. **Journal of Soil Science**, v. 139, p. 344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U. Ocurrence and formation of iron oxides in varius pedoenvironments. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, V. **Iron in soils and clay minerals**. Dardrecht: Reidel Publishing Company, 1988. p. 267-308.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M.; LEWIS, D. G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals.**, n. 29, p. 269-276, 1979.

SCHWERTMANN, U.; LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian Oxisols. **Geoderma**, v. 39, p. 105-123, 1986.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B.(Ed.). **Minerals in soil environment**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 379-438.

SHUMAN, L. M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, p. 703-706, 1977.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, v. 140, p. 11-22, 1985.

SIMS, J. L.; PATRICK, JR. W. H. The distribution of micronutrient cations in soils under conditions of varying redox potential and pH. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, p. 258-262, 1978.

SIMMONS, W. J.; PLUES-FORTER, L. A. Improved method of analysing difficult soil extracts by flame atomic absorption spectrometry-application to measurement of copper in ammonium oxalate extracts. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 15, p. 171-175, 1977.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodolite and kaolin. **Clay Minerals**, v. 26. p. 463-477, 1991.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. **Journal of Soil Science**, v. 43, p. 645-667, 1992.

SPARK, K. M.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. **European Journal of Soil Science**, v. 46, p. 633-640, 1995.

SPARKS, D L. **Potassium dynamics in soil**. New York: Springer-Verlag, 1987. 63 p. Advances in Soil Science, 6.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1984. 234 p.

STEINBLUMS, I. J.; FROEHLICH, H. A.; LYONS, J. K. Designing stable buffer strips for stream protection. **Journal of Forestry**, v. 82, n. 1, p. 49-52, 1984.

STIGLIANI, W. M. Changes in valued "capacities" of soils and sediments as indicators of non-linear and time-delayed environmental effects. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 10, p. 245-397, 1988.

TAN, K. B.; HAJEK, B. F.; BARSHAD, I. Thermal analysis techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical and mineralogical methods**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. Pt. 1, p. 151-183.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 844-851, 1979.

TORRENT, J.; CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish Brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. **Geoderma**, Amsterdam, v. 37, p. 5766, 1986.

TRUNZ, V. The influence of crystallite size on the apparent basal spacing of kaolinite. Boulder: **Clays and Clay Minerals**, v. 24, p. 84-87, 1976.

TYLER, G.; PAHLSSON, M. B.; BAATH, B. E.; TRANVIK, L. Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. **A Review. Water, Air, and Soil Pollution**, v. 47, p. 189-215, 1989.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 331-362.

XUE, Q.; HARRISON, H. C. Effect of soil zinc, pH, and cultivar on cadmium uptake in life lettuce (*Lactuca sativa* L. var. *crispa*). **Commun, Soil Science. Plant Anal.**, v. 22, p. 975-991, 1991.

YONG, R. N.; WARKENTIN, B. P.; PHADUNGCHEWIT, Y.; GALVEZ, R. Buffer capacity and lead retention in some clay minerals. **A Review. Water, Air, and Soil Pollution.**, v. 53, p. 53-67, 1990.

YUAN, G.; LAVKULICH, L. M. Sorption behavior of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soil properties. **Comm. Soil Science. Plant Anal.**, v. 28, p. 571-587, 1997.