

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Setor de Ciências Agrárias
Departamento de Solos e Engenharia Agrícola
Pós-Graduação em Ciência do Solo

LARISSA KUMMER

**MINERALOGIA E FRACIONAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE
ÁREA DE MINERAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CHUMBO, ADRIANÓPOLIS-
PR**

CURITIBA

2008

LARISSA KUMMER

**MINERALOGIA E FRACIONAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE
ÁREA DE MINERAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CHUMBO, ADRIANÓPOLIS-
PR**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo do Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo - Área de Concentração em Qualidade e Sustentabilidade Ambiental - Linha de pesquisa: Poluição do solo e Recuperação de Áreas Degradadas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2008




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO)
Rua dos Funcionários, 1640-Curitiba/PR-80035-060-Fone/Fax 41-3360-5648
Página: www.npcisolo.agrarias.ufpr.br/
E-mail: npcisolo@ufpr.br

PARECER

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candidata **LARISSA KUMMER**, sob o título: "**Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis-PR**", requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo – Área de Concentração: Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e argüida a candidata, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração: "Qualidade e Sustentabilidade Ambiental"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 18 de dezembro de 2008.


Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente.


Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo, 1º. Examinador.


Prof. Dr. Valmir Costa Lima, 2º. Examinador.



Aos meus pais, Regina Maria e Evaldo José Kummer.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por esta valiosa etapa de crescimento pessoal e profissional e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para sua conclusão.

Agradeço de modo especial:

Ao meu orientador, Prof^o Vander de Freitas Melo, pela amizade, orientação, ensinamentos, confiança, paciência e fundamental colaboração para o término desta dissertação.

Aos professores do Programa com os quais tive o privilégio de aprender e poder desenvolver todo o andamento deste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos que direta ou indiretamente muito colaboraram para a realização deste trabalho, em especial à Yara Jurema Barros e ao Maurício Gomes de Andrade, por todo companheirismo e essencial ajuda durante este período.

Aos funcionários do Departamento de Solos, Gerson, Elda, Roberto e Aldair, em especial à Maria, pela presteza e amizade.

Ao Prof^o Júlio César Rodrigues de Azevedo, por se disponibilizar a ajudar na parte estatística e também estar sempre pronto a colaborar.

Aos estagiários Gabriela, Leandro, Luciana, Taísa e Brenda, pois ajudaram muito no laboratório.

Aos meus amigos e familiares, em especial meus queridos pais, Regina e Evaldo, pelo suporte, força e incentivo no meu aperfeiçoamento profissional e pessoal.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná, através de seu programa REUNI, pelo oferecimento de bolsa de estudos.

Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE QUADROS	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1	1
1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.2 LITERATURA CITADA	2
CAPÍTULO 2 - USO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AGRUPAMENTO DE AMOSTRAS DE SOLOS COM BASE NA GRANULOMETRIA E EM CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MINERALÓGICAS	3
RESUMO.....	3
SUMMARY	3
2.1 INTRODUÇÃO	4
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	6
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
2.4 CONCLUSÕES.....	18
2.5 LITERATURA CITADA	19
CAPÍTULO 3 - EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS DE CHUMBO E ZINCO EM SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE METAIS PESADOS.....	22
RESUMO.....	22
SUMMARY	22
3.1 INTRODUÇÃO	23
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	25
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.4 CONCLUSÕES.....	39
3.5 LITERATURA CITADA	40
CAPÍTULO 4 - ASSOCIAÇÃO DE CHUMBO E ZINCO COM A MATÉRIA ORGÂNICA E MINERAIS DE SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE METAIS PESADOS	44
RESUMO.....	44
SUMMARY	45
4.1 INTRODUÇÃO	45
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	47
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.4 CONCLUSÕES.....	61
4.5 LITERATURA CITADA	61
APÊNDICE.....	66

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2	3
Figura 1 - Foto aérea com a localização da fábrica desativada e os pontos de amostragem.....	6
Figura 2 - Gráfico dos componentes principais (PCA-1 e PCA-2) dos resultados químicos e teores de argila e areia	12
Figura 3 - Gráfico dos componentes principais (PCA-1 e PCA-2) dos resultados da mineralogia da fração argila	17
CAPÍTULO 3	22
Figura 1 - Foto aérea georeferenciada com os compartimentos geomorfológicos, localização da fábrica desativada e pontos de amostragem.....	26
Figura 2 - Gráfico dos componentes principais (PCA-1 e PCA-2) das amostras e das contribuições percentuais do Pb total em cada fração	36
Figura 3 - Gráfico dos componentes principais (PCA-1 e PCA-2) das contribuições percentuais de Zn em cada fração, considerando 7 fatores	39
CAPÍTULO 4	44
Figura 1 - Foto aérea georeferenciada com os compartimentos geomorfológicos, a localização da fábrica desativada e os pontos de amostragem.	48
Figura 2 - Difratoformas de raios X de dois solos mostrando a mineralogia com os tratamentos seqüenciais.	60

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 2	3
Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo.	7
Quadro 2 - Análise textural e atributos químicos das amostras de solos.	11
Quadro 3 - Teores de óxidos de ferro de baixa (extração com oxalato de amônio - OA) e alta cristalinidade (extração com ditionito-citrato-bicarbonato - DCB) e relação goethita/(goethita+hematita) nas amostras da fração argila dos solos.....	14
Quadro 4 - Composição mineralógica da fração argila das amostras dos solos.....	15
CAPÍTULO 3	22
Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo.	27
Quadro 2 - Análises químicas e textural da TFSA e mineralógicas da fração argila das amostras dos solos	28
Quadro 3 - Teores de Pb total e obtidos nas extrações seqüenciais das amostras dos solos...32	
Quadro 4 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais em relação ao Pb total dos solos.....	33
Quadro 5 - Teores de Zn total e obtidos nas extrações seqüenciais das amostras dos solos...37	
Quadro 6 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais em relação ao Zn total dos solos.....	38
CAPÍTULO 4	44
Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo	49
Quadro 2 - Análises químicas e textural da TFSA e mineralógicas da fração argila das amostras dos solos	50
Quadro 3 - Teores de Zn total e obtidos nas extrações seqüenciais das amostras dos solos ..53	
Quadro 4 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais em relação ao Zn total dos solos	54
Quadro 5 - Teores de Pb total e obtidos nas extrações seqüenciais das amostras dos solos ..56	
Quadro 6 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais em relação ao Pb total dos solos	57
Quadro 7 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais na massa de TFSA dos solos.	58

RESUMO

No município de Adrianópolis (PR) a atividade de mineração e metalurgia de chumbo foi desenvolvida por muitos anos, sendo que ao final de mais de 50 anos de atividades, a empresa deixou a céu aberto, pilhas de resíduos sobre o solo, sem nenhuma preocupação com o ambiente. Em virtude de tal situação, objetivou-se, por meio de estudos químicos e mineralógicos do solo, avaliar esta área. Foram coletadas amostras de solo em três profundidades (0-10 cm; 10-20 cm e 20-40 cm) de 8 locais distintos dentro da área de extração e beneficiamento. Neste trabalho os resultados são apresentados em três capítulos distintos, sendo que no primeiro, aplicou-se a técnica de análise por componentes principais (ACP) para verificar a similaridade das amostras de solos, com base na granulometria e em seus atributos químicos e mineralógicos, estabelecendo assim relações com o material de origem, profundidade do solo e interferências antrópicas. Já no capítulo seguinte utilizou-se da técnica de extração seqüencial para avaliar as formas de Pb e Zn no solo, enquanto que no terceiro capítulo apresenta-se uma proposta de metodologia de fracionamento químico que emprega métodos com maior poder de extração, para remover completamente a fase orgânica e diferentes fases minerais e assim determinar os teores totais de Zn e Pb associados a cada fração. No primeiro trabalho foram determinados a granulometria e os atributos da fertilidade dos solos, além do estudo da fração argila por difratometria de raios X, análises térmicas e extrações químicas com oxalato de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato. Os resultados indicaram que é recomendável a utilização da ACP para discriminar solos nas condições do presente estudo. Já no segundo capítulo foram determinados os teores totais de Pb e Zn e sua especiação nas formas: solúvel; trocável; ligada a carbonatos; ligada à matéria orgânica; ligada aos óxidos de Fe de Al de baixa cristalinidade; ligada aos óxidos de Al mais cristalinos e caulinita; residual. Os teores totais evidenciaram intensa contaminação da área. Concluiu-se que houve basicamente duas formas de contaminação dos perfis de solo, sendo uma em decorrência das partículas das chaminés e a outra em função do acúmulo de rejeitos sólidos sobre os solos. A primeira foi mais prejudicial ao ambiente em virtude dos maiores teores totais e de formas mais solúveis do solo. No terceiro artigo os resultados indicaram que a remoção completa da matéria orgânica e das fases minerais nas extrações seqüenciais resultou na baixa participação da forma residual de Zn e Pb nos teores totais desses metais nos solos: em relação a fase mineral tem-se menor associação dos metais aos minerais primários, argilas do tipo 2:1 e óxidos refratários.

Termos de indexação: mineralogia; especiação de metais pesados; análise multivariada; Adrianópolis; mineração.

ABSTRACT

In the city of Adrianople (PR), the activity of mining and metallurgy of lead has been developed for many years, and at the end of more than 50 years of activities, the company left open, piles of waste on land without any concern with the environment. Given that situation, aimed to, through chemical and mineralogical studies of soil, appreciate this area. Soil samples were collected at three depths (0-10 cm, 10-20 cm and 20-40 cm) from eight different locations within the area of extraction and processing. In this work the results are presented in three separate chapters, and in the first, we applied the technique of principal component analysis (PCA) to verify the similarity of soil samples, based on particle size and their chemical and mineralogical attributes establishing relations with the source material, soil depth and human interferences. In the following chapter was used the technique of sequential extraction to evaluate the forms of Pb and Zn in soil, while the third chapter is a proposal of methodology for chemical fractionation that use methods of more power extraction to completely remove the organic phase and different mineral phases and thus determine the total contents of Zn and Pb associated with each fraction. In the first study was determined the size and attributes of soil fertility, besides the study of the clay fraction by X-ray diffraction, thermal and chemical extractions with ammonium oxalate and dithionite-citrate-bicarbonate. The results indicate that is recommend the use of PCA to discriminate soil conditions of this study. In the second chapter was determined the total contents of Pb and Zn and their speciation in the forms: soluble, exchangeable, bound to carbonates, bound to organic matter, linked to Al Fe oxides of low crystallinity; linked to Al crystalline oxides and kaolinite; residual. The total concentration showed severe contamination of the area. It was concluded that there were basically two ways of contamination of soil profiles, one due to the particles of the chimneys and the other due to the accumulation of solid waste on soil. The first was more harmful to the environment because of the higher total levels and soluble forms of soil. In the third article the results indicated that the complete removal of organic matter and mineral phases in sequential extractions resulted in low participation of residual form of Zn and Pb in the total levels of these metals in the soil: in the mineral phase has a lower association of metals in primary minerals, clays 2:1 and refractory oxides.

Index terms: *mineralogy; speciation of heavy metals; multivariate analysis; Adrianópolis; mining.*

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

O solo é considerado um sistema aberto natural e heterogêneo que troca energia e matéria com a atmosfera, biosfera e hidrosfera. As suas características variam com o tempo e espaço devido às incessantes transformações químicas, físicas e biológicas. Ele é também o local por onde passam praticamente todas as águas pluviais que fazem parte do ciclo hidrológico do globo na forma de rios, lagos e águas subterrâneas. Os solos possuem características únicas quando comparadas aos outros componentes da biosfera, pois se apresenta não apenas como um dreno para contaminantes, mas também como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota.

A contaminação dos solos por qualquer fonte poluidora interfere no ambiente da área afetada (solo, águas superficiais e subterrâneas, ar, fauna e vegetação) e tem um significado extremamente importante, pois pode também causar problemas de saúde pública. Em termos de exposição crônica ao Pb, os solos são considerados como a principal via de contaminação aos seres humanos. Quando presentes nos seres vivos, os metais pesados reagem com ligantes difusores, macromoléculas e ligantes contidos em membranas, o que, muitas vezes, lhes conferem propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, provocando distúrbios nos processos metabólicos em diferentes tipos de biota.

O Pb ocorre naturalmente nos solos em níveis muito baixos, não oferecendo maiores riscos ao ambiente. Porém, o enriquecimento dos solos com este elemento através de fontes antrópicas, tais como uso de insumos agrícolas com teores elevados de Pb, deposições atmosféricas, mineração e resíduos industriais, tem causado sérias preocupações devido à sua elevada toxicidade aos seres humanos e animais, mesmo em baixas concentrações.

A emissão de fumos metálicos, produzidos durante o processamento metalúrgico do minério e o acúmulo de rejeitos de mineração e de beneficiamento, indevidamente estocados, podem contribuir direta e significativamente para a contaminação do ambiente e de pessoas, com conseqüências à saúde pública. O potencial de dano destes elementos agrava-se quando os mesmos são absorvidos pelas plantas e quando sua quantidade excede a máxima capacidade de retenção do solo, tornando-se facilmente lixiviáveis, com conseqüente aporte em águas subterrâneas. Uma vez no ambiente, os metais pesados tendem a se acumular, provocando elevação constante de seus níveis. No solo, geralmente fixam-se na camada de 0-20 cm de profundidade, que é a mais utilizada para fins agrícolas.

Na região do Vale do Ribeira, destacando-se o município de Adrianópolis (PR), a atividade de mineração foi desenvolvida por muitos anos, sendo o Pb o metal mais extraído. Neste município, de 1945 a 1995, as atividades de mineração e metalurgia de primeira fusão de Pb foram desenvolvidas por uma empresa.

Em 1995 a referida mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem nenhuma proteção, 177.000 toneladas de resíduos de beneficiamento de chumbo, à disposição das chuvas, enxurradas, ventos, ao contato direto da população desavisada, sem a menor preocupação com os danos que pudessem causar ao homem, à flora e à fauna (Eysink, 1988; Cassiano, 2001).

A recuperação destas áreas contaminadas exige um entendimento do comportamento específico dos metais com relação às condições locais: mineralogia, geologia, pedologia, geoquímica, topografia, atividade biológica, etc. Torna-se, então, de grande importância, o estudo do comportamento dos metais pesados no que diz respeito à sua interação com o solo, principalmente com relação ao seu fracionamento nos constituintes orgânicos e inorgânicos e à capacidade destes constituintes em adsorver/dessorver os metais e os fatores envolvidos neste processo. Com isso, compreende-se melhor o nível de toxicidade para o homem, plantas e animais e fornece informações para os estudos de remediação. O potencial de periculosidade de Pb se agrava quando o metal torna-se disponível à absorção pelas plantas e quando sua quantidade excede a máxima capacidade de retenção pelo solo.

1.2 LITERATURA CITADA

CASSIANO, A.M. Fontes de contaminação por metais pesados na bacia do rio Ribeira (SP-PR): estratégias para remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag. São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, 2001. 159p. (Tese de Doutorado)

EYSINK, G.G.J. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Igunde-Cananéia. Revista CETESB de Tecnologia, 2:6-13, 1988.

CAPÍTULO 2 – USO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AGRUPAMENTO DE AMOSTRAS DE SOLOS COM BASE NA GRANULOMETRIA E EM CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

RESUMO

São vários fatores que determinam as variações horizontais e verticais nos atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos. Assim, objetivou-se aplicar a técnica de análise por componentes principais (ACP) para verificar a similaridade de amostras de solos em uma área, com base na granulometria e em seus atributos químicos e mineralógicos, e estabelecer relações com o material de origem, profundidade do solo e interferências antrópicas. Coletaram-se amostras em três profundidades (0-10 cm; 10-20 cm e 20-40 cm) de 8 locais distintos dentro de uma área de extração e beneficiamento de metais pesados, no município de Adrianópolis-PR. Foram determinados a granulometria e os atributos da fertilidade dos solos. A fração argila foi estudada por difratometria de raios X, análises térmicas e extrações químicas com oxalato de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato. Com base nos resultados geraram-se duas ACP, uma com a granulometria e os dados químicos e outra com os mineralógicos. A primeira demonstrou que o material de origem associado à incorporação de resíduos da metalurgia de metais pesados aos perfis de solo foram determinantes para o agrupamento das amostras. Já a segunda, discriminou as amostras do solo alóctone (sedimentos coluvionares), mas, devido à similaridade da mineralogia da fração argila, não separou solos com diferentes graus de desenvolvimento (Neossolos e Cambissolos). Os teores de hematita, se contrapondo aos teores de goethita, mais os teores de gibbsita, foram preponderantes para o agrupamento das amostras. Desta forma, recomenda-se a utilização da ACP para discriminar solos nas condições do presente estudo.

Termos de indexação: mineralogia; análise multivariada; Adrianópolis.

SUMMARY: *USE OF PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS FOR GROUPING SOIL SAMPLES BASED ON PARTICLE SIZE AND CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERISTICS*

There are several factors that determine the horizontal and vertical variation in the chemical, physical and mineralogical soil attributes. The objective was to apply the technique of principal component analysis (PCA) to verify the similarity of soil samples in an area, based on particle size and their chemical and mineralogical characteristics, and establish relations with the source material, soil's depth and antropic interferences. Samples were

collected at three depths (0-10 cm, 10-20 cm and 20-40 cm) from eight different locations within an area of extraction and processing of heavy metals in the city of Adrianople-PR. Texture and the attributes of soil fertility were determined. The clay fraction was studied by X-ray diffraction, thermal and chemical extractions with ammonium oxalate and dithionite-citrate-bicarbonate. Based on the results, was generated two ACP, one with particle size and chemical data and another with mineralogic data. The first showed that the material source associated with the incorporation of waste metallurgy of heavy metals in soil profiles were determinant in grouping the samples. The second ACP separated allochthonous soil samples (colluvium sediments), but given the similarity of clay mineralogy, not separated soils with different degrees of development (Entisols and Inceptisol). The concentration of hematite, contrasting to the contents of goethite, in addition to gibbsite levels, were predominant in the grouping of the samples. Thus, was recommend the use of PCA to discriminate soils in conditions of the present study.

Index Terms: mineralogy; multivariate analysis; Adrianópolis

2.1 INTRODUÇÃO

As alterações, transformações e neoformações de minerais que ocorrem no ambiente do solo no decurso da intemperização são condicionadas por numerosos fatores físicos, químicos e biológicos, como mudanças locais de umidade, absorção, lixiviação, atividade biológica e pH (White & Brantley, 1995). Como resultado, o solo pode ser bastante heterogêneo, mesmo em locais considerados próximos (Barbar & Melo, 2008). Diversos estudos mostraram a existência de grandes variações nos atributos químicos do solo em uma curta distância horizontal (Kitchen et al., 1990; Wollenhaupt et al., 1994). Em contraste com os diversos trabalhos na área de fertilidade do solo, são poucos os estudos de variações de características mais estáveis no solo, como a mineralogia das frações areia, silte e argila, para uma mesma área, em função do local de amostragem (variação horizontal). Barbar & Melo (2008) estudaram as variações nos teores totais de elementos e na mineralogia das frações mais finas do solo em curtas distâncias horizontais dos horizontes A e B de Cambissolos (amostragem composta por quadrante) em cinco áreas na Região Metropolitana de Curitiba. Os valores dos coeficientes de variação (CV) entre as repetições tomadas a curtas distâncias horizontais foram inversamente proporcionais à estabilidade da característica do solo analisada. Menores valores de CV para os teores totais de Fe_2O_3 e Al_2O_3 (CV entre 0,9 a 14,2%) e teores de minerais de alta cristalinidade (caulinita e gibbsita) (CV entre 1,8 a

17,5%); comportamento oposto foi verificado para os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (CV entre 6 a 109,7%).

Nesse contexto, as análises de distribuição espacial, considerando as diferentes paisagens dos solos pelo uso da estatística multivariada, têm sido amplamente utilizadas por poder contribuir no melhor entendimento do ambiente (Boruvka & Kozak, 2001). A análise de componentes principais (ACP) pode ser usada para identificar e quantificar a variação do solo associada a diferentes processos pedogenéticos (Carvalho Junior et al., 2008).

Este tipo de análise é usada para transformar os dados para duas dimensões e, assim, fazer uma estimativa da similaridade dos dados (Goloboèanin et al., 2004). A ACP é uma técnica que indica as associações entre variáveis reduzindo, assim, a dimensão do número de dados e agrupando aquelas com maior similaridade (Mainly, 1994; Santos et al., 2008; Valladares et al., 2008).

Splechtna & Klinka (2001) estudaram solos florestais em uma região montanhosa do Canadá e utilizaram a análise de componentes principais para examinar as relações entre regimes de nutrientes do solo identificados qualitativamente no campo e atributos de fertilidade do solo medidos em laboratório. Os resultados obtidos mostraram que os três primeiros componentes principais de todos os atributos da fertilidade explicaram 60 % da variância total entre todas as parcelas consideradas. Carvalho Júnior et al. (2008) utilizaram a ACP e a análise discriminante na avaliação de atributos físicos e químicos de perfis de Argissolos, da faixa atlântica entre os Estados da Bahia e São Paulo, buscando aprofundar o conhecimento sobre as relações pedogeomorfológicas desses solos, com o intuito de permitir melhor separação das diferentes pedopaisagens. Os autores concluíram que as análises realizadas ampliaram o entendimento das relações geomorfopedológicas dos Argissolos dos diferentes domínios geomorfológicos estudados: os Argissolos dos Planaltos Soerguidos são mais rasos e de maior fertilidade natural que os Argissolos dos Tabuleiros Costeiros.

Este trabalho teve como objetivo aplicar a análise dos componentes principais para verificar as similaridades (agrupamentos) ou diferenças de amostras de solos de uma área, com base na granulometria e em seus atributos químicos e mineralógicos, e estabelecer relações com o material de origem, profundidade do solo e interferências antrópicas decorrentes de atividades de mineração e metalurgia de metais pesados.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

Características Gerais da Área e Amostragem dos Solos

O estudo foi desenvolvido a partir de 8 perfis de solos, próximos ao Rio Ribeira, em área desativada de mineração e metalurgia de metais pesados, no município de Adrianópolis, PR. O clima da região é subtropical úmido mesotérmico, com verões quentes e tendência de concentração das chuvas (temperatura média superior a 22 °C) e invernos com geadas pouco frequentes (temperatura média inferior a 18 °C), sem estação de seca definida (Ipardes-PR, 2005).

A quadrícula de Adrianópolis apresenta geologia complexa, com as seguintes formações e litologias em ordem decrescente de ocorrência (Oliveira et al., 2002): 1) complexos granitóides (Três Córregos e Cunhaporanga); 2) dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico; 3) rochas vulcano-sedimentar, com domínio de rochas psamo-pelíticas; 4) carbonatos e rochas psamo-pelíticas; 5) gnaisses variados, xistos e quartzitos de baixo a médio grau metamórfico e; 6) metabrechas, metaconglomerados e metapelitos.

Devido a grande declividade da área (Figura 1), a maioria dos solos foram classificados como Neossolos Litólicos e Cambissolos (Quadro 1). De acordo com Ureniuk (1992) a bacia do rio Ribeira apresenta relevo forte ondulado/montanhoso, com declividades acima de 15% e encostas com amplitudes locais de 100 a 300 m (relevos de morros isolados) ou superiores a 300 m (relevo montanhoso). A diferença de cota entre os pontos 1 e 8 (Figura 1) foi de 389 m (Quadro 1).



Figura 1 - Foto aérea com a localização da fábrica desativada (F) e os pontos de amostragem (1 a 8 - coordenadas geográficas apresentadas no Quadro 1).

Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo.

Solo	UTM (22J)		Altitude		Observações
	N-S (m) Latitude	E-W (m) Longitude			
1	7267313 S	711502 W	546 m	Neossolo Litólico	Solo de referência sob mata nativa. Graças a grande altitude do local em relação à fábrica (diferença de cota de 380 m), não havia evidências da influência direta das atividades de mineração no solo. Material de origem: rochas carbonáticas/complexos granitóides.
2	7268164	711513	326 m	Cambissolo Háplico	Posição intermediária da encosta, com evidência de deposição de colúvio vindo das partes mais altas. Material de origem: rochas carbonáticas/complexos granitóides.
3	7268555	711287	165 m	Neossolo Litólico	Próximo à fábrica (Figura 1), com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Perfil na base da encosta. Material de origem: rochas carbonáticas/complexos granitóides.
4	7267907	711187	327 m	Mistura de sedimento mais rejeito fino ⁽¹⁾	Vale soterrado com pilhas de rejeitos, misturados ao solo. Como resultado, a camada de coleta de amostra (0 a 40 cm) não apresentava estrutura e horizontes pedogenéticos. Material de origem: mistura de sedimentos argilosos mais rejeitos da metalurgia.
5	7268070	711360	316 m	Mistura de solo mais rejeito grosseiro ⁽¹⁾	Grande ocorrência de rejeito na superfície incorporado ao solo. Como resultado, a camada de coleta de amostra (0 a 40 cm) não apresentava estrutura e horizontes pedogenéticos. Material de origem: mistura de solo mais rejeitos da metalurgia.
6	7268671	711572	202 m	Neossolo Quartizarênico	Próximo à fábrica, com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Perfil na base da encosta. Material de origem: quartzito.
7	7268499	711158	194 m	Cambissolo Háplico	Terço inferior da encosta, com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Material de origem: rochas carbonáticas/complexos granitóides.
8	7268701	711331	157 m	Neossolo Flúvico	Faixa entre a fábrica e o rio Ribeira e relevo praticamente plano. Material de origem: sedimentos arenosos (fluviais).

⁽¹⁾ resíduo de mineração e metalurgia de chumbo intimamente misturados ao solo; devido a falta de horizontes pedogenéticos, não foi possível classificar os perfis de solos.

Os perfis foram localizados em diferentes ambientes de contaminação (solos 2 a 8) (Quadro 1), com o propósito de verificar o efeito da interferência antrópica no agrupamento dos solos por meio da análise por componentes principais (ACP). O solo 1 foi coletado a montante da área de mineração e metalurgia de Pb (380 m acima da cota da fábrica desativada) e com vegetação de mata nativa para representar os locais preservados da área. Foram coletadas amostras nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm, que corresponderam aos seguintes horizontes pedogenéticos (observar características dos perfis no Quadro 1): solos 1, 2, 3 e 7 - A1, A2 e A2; solos 4 e 5 - mistura de sedimento/solo mais rejeitos de mineração; solo 6 - A, C1 e C2; solo 8 - A1, A2 e C1. Para se ter maior homogeneidade de horizontes e facilitar as comparações na ACP, não foram tomadas amostras no horizonte B dos Cambissolos (amostragem apenas mais superficial - até 40 cm) pela ausência desse horizonte diagnóstico nos Neossolos. Outro fator determinante para coleta de amostras de 0 a

40 cm é o maior efeito das atividades de mineração na superfície dos solos. As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm, para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

Análises Químicas e Granulométrica

Para a caracterização química de rotina (fertilidade) das amostras de TFSA foram utilizados os métodos descritos em Embrapa (1997) e Ufpr (2003): pH (em H₂O); carbono orgânico (dicromato de Na); acidez potencial não-trocável (H) (Acetato de Ca 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0); Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺ trocáveis (KCl 1 mol L⁻¹); K⁺ trocável (Mehlich 1). A análise textural foi conduzida pelo método da pipeta (Embrapa, 1997).

Análises Mineralógicas da Fração Argila

As amostras foram tratadas com H₂O₂ a 30% para remoção de matéria orgânica, e com NaOH 0,2 mol L⁻¹ para dispersão das partículas. Após esses tratamentos prévios, a fração areia foi retida em peneira de 0,05 mm e as frações argila e silte foram recolhidas em provetas de 1.000 mL e separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Melo et al., 2001a).

As amostras de argila foram moídas em almofariz e montadas em placas perfuradas (amostras não orientadas) para a identificação dos minerais por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW1050/70, com velocidade de 1 ° 2θ min⁻¹ e amplitude de 4 a 65 ° 2θ. O difratômetro, equipado com filtro de Ni e utilizando radiação CuKα, foi operado a 20 mA e 40 kV. Foram realizados tratamentos adicionais para diferenciar os minerais secundários do tipo 2:1 da fração de argila (Ghidin et al., 2006): saturação com Mg, saturação com Mg e solvatação com glicerol e saturação com K e secagem ao ar. Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas de vidro, utilizando-se a técnica do esfregaço (amostras orientadas), e analisadas por DRX, numa amplitude de 3 a 15 ° 2θ. Aproveitou-se a amostra saturada com K, e, após aquecimento a 550 °C em mufla, analisou-se novamente a lâmina por DRX nas mesmas condições.

Os óxidos de Fe da fração argila foram concentrados utilizando-se NaOH 5 mol L⁻¹ a quente (Norrish & Taylor, 1961). Foi adicionado silício, na forma de metassilicato de sódio (Na₂SiO₃ 5H₂O), de modo que a concentração de Si na solução fosse de 0,2 mol L⁻¹, evitando, assim, a dissolução de óxidos de ferro com alta substituição isomórfica em Al (Kämpf & Schwertmann, 1982). A sodalita [Na₄Al₃Si₃O₁₂(OH)] formada durante o tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ foi removida por lavagens com HCl 0,5 mol L⁻¹ (Norrish & Taylor, 1961), empregando-se duas lavagens de 10 minutos com 50 mL de solução, sendo a suspensão continuamente agitada com bastão de vidro (Singh & Gilkes, 1991). A fração de óxidos de Fe

concentrada foi analisada por DRX. A lâmina montada em pó foi analisada numa amplitude de 10 a 40 °2θ. Utilizou-se NaCl como padrão interno para correção das distorções instrumentais (posição e largura a meia altura dos picos). A mistura (em torno de 50 mg/g) foi feita triturando-se a amostra em almofariz na presença de NaCl. Para facilitar a medição da posição e largura a meia altura dos picos, os difratogramas foram obtidos numa velocidade angular lenta do goniômetro (0,1 °2θ min⁻¹).

Para determinar os teores e a composição química dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade e óxidos de Fe mais cristalinos, foram utilizadas extrações com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0 (OA) (McKeague, 1978) e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960), respectivamente, conforme detalhes apresentados por Melo et al. (2001a). Os teores de Fe foram determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA). Após a lavagem do resíduo das extrações com OA e DCB com solução de (NH₄)₂CO₃ 1 mol L⁻¹ e água deionizada para remover o excesso de sais, foi determinada a quantidade de material extraído pela diferença entre a massa seca (24 h em estufa a 60 °C) antes e após os tratamentos.

A relação (R) entre goethita (Gt) e hematita (Hm) ($R = Gt/Gt + Hm$) foi estimada com base na área dos picos dos minerais por DRX, segundo Torrent & Cabedo (1986), em amostra previamente tratada com NaOH 5 mol L⁻¹ (fração óxido de Fe concentrada). A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na estrutura da Hm e Gt foi estimada pela posição dos picos destes minerais, usando NaCl como padrão interno (Melo et al., 2001a): na Gt foi calculada segundo Schulze (1984) e na Hm segundo Schwertmann et al. (1979).

Os teores de Hm e Gt da fração argila foram estimados alocando-se os teores de Fe₂O₃-DCB de cada amostra, considerando-se a relação Gt/(Gt+Hm), fórmula mínima desses minerais e substituição isomórfica de Fe por Al (Melo et al, 2001a).

As amostras da fração de argila, tratadas com DCB, foram analisadas em derivatógrafo SHIMADZU DTG-60, utilizando-se atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A interpretação qualitativa foi feita pelas características dos picos endotérmico e exotérmico dos minerais em análise termodiferencial e a quantificação da caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foi realizada de acordo com a magnitude de redução da massa da amostra, em decorrência da desidroxilação dos minerais (Melo et al., 2001b). Para transformação dos teores de Gb e Ct da fração argila desferrificada para a fração argila natural, levou-se em conta a perda de massa da amostra com o tratamento com DCB.

Análise de componentes principais

Os dados foram submetidos à análise por componentes principais (ACP), com o objetivo de verificar quais os parâmetros químicos e mineralógicos poderiam ser utilizados para diferenciar ou para indicar similaridades entre as amostras de solos coletadas em diferentes locais (efeito do material de origem e interferência antrópica) e profundidades. O conjunto de métodos analíticos, cujos resultados configuraram-se em uma matriz multidimensional, foi submetido à análise de ACP, que consiste de um conjunto de ferramentas estatísticas orientadas a comprimir a matriz original, sem perda de informação relevante (Geladi et al., 1989). Para a apresentação dos resultados optou-se pelo ordenamento das amostras (“Scores”) e das variáveis (“Loadings”) no mesmo gráfico da ACP, ou seja, adotou-se a utilização de vetores identificando os principais fatores (variáveis) responsáveis pelos agrupamentos das amostras.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Textural e Química

Os solos 4, 5, 6 e 8 apresentaram textura variando de média a arenosa (Quadro 2). O solo 5, por conter grande quantidade de rejeitos de siderurgia sobre a superfície, apresentou no horizonte A1 o predomínio de fração areia. A ocorrência de rejeitos no solo 4 também reduziu o seu teor de argila. Já no caso dos solos 6 e 8 o maior teor de areia foi atribuído ao material de origem: quartzito e deposição de sedimentos provenientes do rio, respectivamente (Quadro 1). Os demais solos, originados de rochas carbonáticas/complexos granitóides e sem a incorporação de rejeitos de mineração, apresentaram textura argilosa.

Com exceção do solo 6 (quartzito), os teores de Ca^{2+} foram elevados (Quadro 2), resultados compatíveis com a ocorrência de rochas carbonáticas na região. Esse solo foi o único a ter valores de pH inferiores a 6,5 (variação de 4,6 a 4,9) e possuir acidez potencial trocável (Al^{3+} maior que $1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$).

Os menores teores de carbono orgânico (CO) foram encontrados nas camadas de 10-20 e de 20-40 cm nos solos 4 e 6 em consequência da mistura de rejeitos e dos menores teores de argila, respectivamente. A combinação de baixos teores de CO e de argila determinaram reduzidos valores de CTC nas amostras do solo 6 (Quadro 2). A baixa CTC da amostra 5 (0-10 cm) é justificada pela grande diluição dos componentes coloidais com a intensa mistura de rejeitos grosseiros da siderurgia.

Quadro 2 - Análise textural e atributos químicos das amostras de solos.

Solo/ Prof. (cm)/ Horizonte	pH H ₂ O	Al ³⁺	H + Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SB	CTC pH 7,0	T ⁽²⁾	C.O.	V	Areia	Silte	Argila
		-----cmol _c dm ⁻³ -----								g dm ⁻³	%	-----g kg ⁻¹ -----			
1(0-10) (A1)	6,7	0,0	4,5	23,7	3,2	0,19	0,09	27,2	31,7	66,5	45,0	86	162	362	477
1(10-20) (A2)	6,4	0,0	6,3	19,4	3,4	0,10	0,08	23,0	29,3	57,8	29,3	79	169	324	507
1 (20-40) (A2)	6,8	0,0	4,0	24,2	2,8	0,09	0,08	27,2	31,2	60,4	26,9	87	170	314	516
2 (0-10) (A1)	6,6	0,0	4,6	26,4	3,5	0,13	0,06	30,1	34,7	78,7	37,7	87	98	461	441
2 (10-20) (A2)	7,3	0,0	1,3	30,4	2,5	0,11	0,07	33,0	34,4	75,9	28,1	96	106	442	453
2 (20-40) (A2)	7,7	0,0	0,2	26,8	3,4	0,07	0,07	30,3	30,5	69,3	19,0	100	89	471	440
3 (0-10) (A1)	6,9	0,0	1,3	25,5	1,8	0,48	0,09	27,8	29,2	67,3	45,6	96	204	363	434
3 (10-20) (A2)	6,8	0,0	0,8	25,5	2,3	0,44	0,08	28,3	29,1	62,8	37,7	97	204	332	464
3 (20-40) (A2)	6,8	0,0	1,3	25,5	1,7	0,30	0,08	27,6	28,9	68,2	37,7	95	188	388	424
4 (0-10) ⁽¹⁾	8,4	0,0	0,0	23,8	1,2	0,47	0,10	25,5	25,5	96,1	26,3	100	179	556	266
4 (10-20)	8,3	0,0	0,0	32,5	2,6	0,26	0,09	35,5	35,5	167,3	6,3	100	120	668	212
4 (20-40)	8,4	0,0	0,0	28,9	2,0	0,25	0,20	31,3	31,3	123,1	6,3	100	99	646	255
5 (0-10) ⁽¹⁾	8,3	0,0	0,0	10,1	0,5	0,45	0,28	11,3	11,3	235,0	28,1	100	807	145	48
5 (10-20)	8,3	0,0	0,0	24,3	1,5	0,33	0,20	26,4	26,4	75,6	20,8	100	336	315	349
5 (20-40)	8,0	0,0	0,0	27,8	2,3	0,19	0,20	30,5	30,5	97,3	13,0	100	184	503	313
6 (0-10) (A)	4,9	1,0	4,9	1,8	0,5	0,24	0,06	2,6	7,5	60,9	11,8	34	730	147	124
6 (10-20) (C1)	4,6	1,3	4,1	0,0	0,0	0,12	0,04	0,2	4,3	45,3	6,9	4	747	158	95
6 (20-40) (C2)	4,6	1,2	3,0	0,4	0,0	0,11	0,04	0,5	3,5	54,5	6,3	15	777	159	64
7 (0-10) (A1)	8,3	0,0	0,0	24,9	1,4	0,68	0,15	27,1	27,1	56,1	30,5	100	151	365	483
7 (10-20) (A2)	8,3	0,0	0,0	28,1	0,7	0,60	0,11	29,5	29,5	57,4	18,4	100	125	361	515
7 (20-40) (A2)	8,2	0,0	0,0	29,2	1,0	0,50	0,09	30,7	30,7	55,9	17,8	100	117	334	549
8 (0-10) (A1)	8,3	0,0	0,0	12,2	0,6	0,30	0,19	13,3	13,3	89,2	20,8	100	586	265	149
8 (10-20) (A2)	8,3	0,0	0,0	12,4	1,2	0,22	0,20	14,0	14,0	67,9	19,8	100	553	241	206
8 (20-40) (C1)	8,2	0,0	0,0	19,5	2,0	0,23	0,16	21,9	21,9	69,0	17,8	100	353	329	318

⁽¹⁾ Ausência de horizontes pedogenéticos - mistura de sedimento/solo e rejeitos da metalurgia de Pb; ⁽²⁾ T - Atividade da fração argila (Embrapa, 2006).

Os resultados das análises químicas e os teores de argila e areia, referentes aos oito solos e as três diferentes profundidades, foram ordenados através da ACP (Figura 2), onde os componentes principais 1 e 2 (PCA-1 e PCA-2) explicaram 84,6%, sendo que a PCA-1 explicou 71,5% e a PCA-2 13,2% da variabilidade total dos dados. Os escores do componente principal 1 correlacionaram-se positivamente com o Ca²⁺ (r = 0,99), CTC (r = 0,98), pH (r = 0,70), e argila (r = 0,82); negativamente, com os teores de areia (r = -0,81) e Al³⁺ (r = 0,93). A componente principal 2 correlacionou-se negativamente com o pH (r = -0,70).

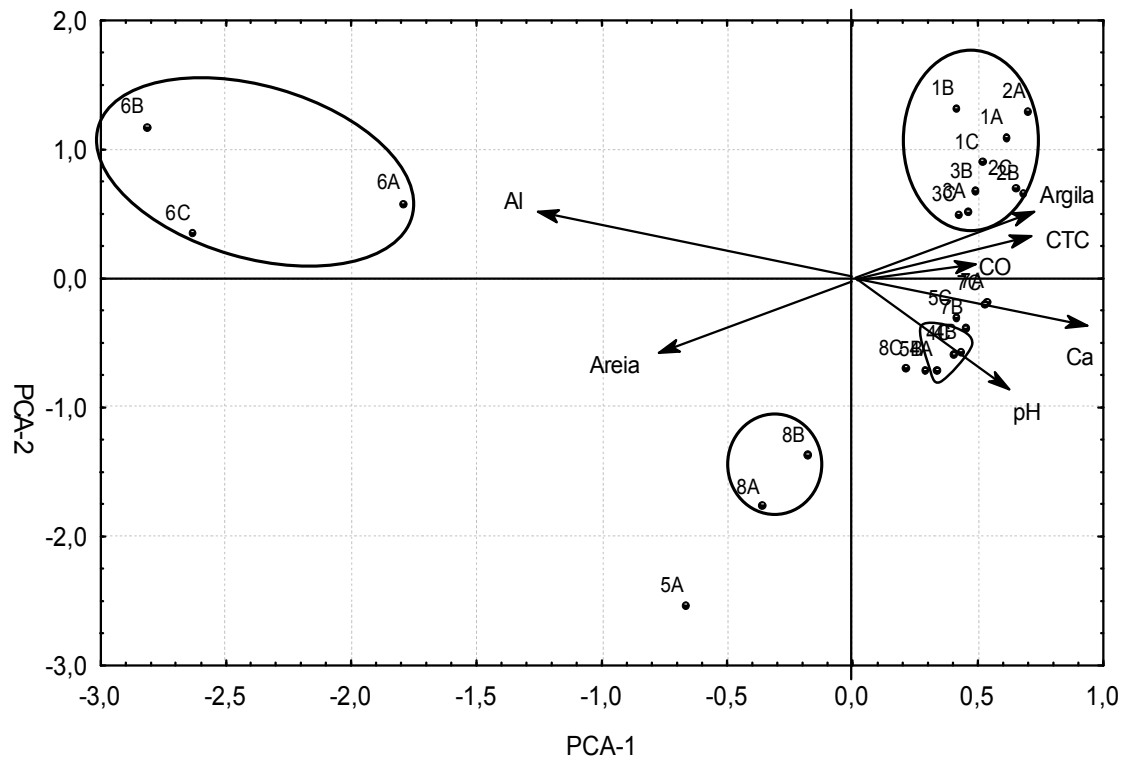


Figura 2 - Gráfico dos componentes principais (PCA-1 e PCA-2) dos resultados químicos e teores de argila e areia: os pontos representam o ordenamento das amostras [solos (1 a 8) e profundidade (A - 0 - 10 cm, B - 10 - 20 cm, C - 20 - 40 cm)] e as setas o ordenamento das variáveis.

A ACP demonstrou que o agrupamento ocorreu mais em função do local de coleta, do que das profundidades de amostragem (camadas e horizontes). As amostras dos horizontes do solo 6 (A, C1 e C2) e do solo 8 (A1 e A2) e da camada 0-10 cm do solo 5 foram agrupadas no lado esquerdo da ACP (Figura 2), em função da textura mais grosseira; a separação do solo 6 no eixo superior deveu-se a presença de Al^{3+} apenas nesse solo (Quadro 2). Com isso, com base no material de origem, os solos foram divididos em dois ambientes: arenosos e argilosos, sendo que os últimos apresentaram maiores teores de Ca^{2+} e valores de CTC (vetores direcionados para o lado esquerdo do gráfico). Contudo, o efeito do material de origem foi anulado pela atividade antrópica na camada mais superficial do solo 5 (incorporação de rejeitos de siderurgia do tamanho areia), que possui o mesmo material de origem dos solos 1, 2, 3 e 7 (rochas carbonáticas/complexos granitóides). A textura mais fina da amostra 8C (solo 8, horizonte C1), característica responsável por sua dispersão para o lado direito do gráfico, provavelmente, foi decorrente da deposição de sedimentos mais argilosos no horizonte C1 pelo rio; esses sedimentos determinaram maiores valores de CTC e teores de Ca^{2+} em relação aos horizontes superiores. Em Neossolos Flúvicos, devido a maior heterogeneidade do

material de origem, tem-se efeito expressivo do horizonte amostrado (Lages, 2005; Embrapa, 2006). Além disso, a separação entre o eixo superior e inferior foi fortemente influenciada pelos valores de pH: eixo superior pH menor que 7,0 e inferior maior que 8,0.

O grupo formado no quadrante superior direito pelas amostras dos solos 1, 2 e 3 (delimitados por uma elipse na figura 2) refletiu os maiores teores de CO, além das maiores quantidades de argila e teores de Ca²⁺. Esses três solos foram formados de rochas carbonáticas/complexos granitóides, o que reforça a importância do material de origem nas características químicas e textural dos solos. A presença de colúvio no solo 2, favorecida por sua posição de meia encosta (Quadro 1 e Figura 1), não ocasionou sua diferenciação em relação aos solos 1 e 3 (autóctones) na ACP; a fonte dos sedimentos a montante do ponto 2 também foi o intemperismo das mesmas rochas (carbonáticas/complexos granitóides). Não houve dispersão das amostras desses solos tomadas em diferentes horizontes no gráfico da ACP, evidenciando a homogeneidade dos perfis até 40 cm.

As amostras do solo 7 ficaram na porção inferior do gráfico da ACP (Figura 2). Mesmo próximo geograficamente ao solo 3 (parte mais baixa da área - Figura 1), possivelmente, a formação do solo 7 foi mais influenciada por rochas carbonáticas, o que elevou seus valores de pH acima de 8,0 nos horizontes A1 e A2 (Quadro 2). Segundo Oliveira et al. (2002) as principais litologias da região são os complexos granitóides e dolomitos e carbonatos de baixo grau metamórfico.

As amostras do solo 4 formaram um grupo bastante homogêneo no quadrante inferior direito (Figura 2) devido ao pH básico (8,3 - 8,4) e aos menores teores de CO. O rejeito fino misturado ao solo 4 foi proveniente do processo de metalurgia do Pb, o que, provavelmente, levou à formação de óxidos (CaO e MgO) com alta capacidade corretiva. Já as amostras do ponto 5 ficaram mais dispersas em função das diferentes quantidades de rejeitos grosseiros incorporados em cada profundidade: amostra 0-10 cm no quadrante esquerdo e amostras 10-20 cm e 20-40 cm no direito em consequência da menor participação dos resíduos na fração areia e dos maiores teores de Ca²⁺. Dessa forma, a interferência antrópica decorrente da mineração definiu características diferenciadas das camadas e, por consequência, a dispersão das amostras do solo 5.

O posicionamento de todas as amostras do solo 8 no eixo inferior do gráfico da ACP deveu-se, principalmente, aos elevados valores de pH (8,2 - 8,3).

Análise Mineralógica

Os teores de óxidos de Fe extraídos com oxalato de amônio (OA) e com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Quadro 3) foram baixos, o que está relacionado à pobreza dos

materiais de origem da região em minerais primários ferromagnesianos. Os teores de Fe₂O₃-DCB da fração argila de solos originados de rochas básicas, por exemplo, ultrapassam 250 g kg⁻¹ (Melo et al., 2001a; Ghidin et al. 2006).

Quadro 3 - Teores de óxidos de ferro de baixa (extração com oxalato de amônio - OA) e alta cristalinidade (extração com ditionito-citrato-bicarbonato - DCB) e relação goethita/(goethita+hematita) nas amostras da fração argila dos solos

Solo/ Prof. (cm)/ Horizonte	OXALATO (OA)	DITIONITO (DCB)	Fe ₂ O ₃ Total (AO + DCB)	Relação FeOA/FeDCB	Gt/ (Gt + Hm)
	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
-----g kg ⁻¹ -----					
1(0-10) (A1)	12,4	24,3	36,7	0,51	0,29
1(10-20) (A2)	10,2	31,2	41,4	0,33	0,19
1 (20-40) (A2)	19,1	20,1	39,2	0,95	0,18
2 (0-10) (A1)	2,4	26,9	29,2	0,09	0,69
2 (10-20) (A2)	1,6	39,7	41,3	0,04	0,61
2 (20-40) (A2)	2,9	37,6	40,5	0,08	0,75
3 (0-10) (A1)	10,4	24,5	34,9	0,42	0,46
3 (10-20) (A2)	5,3	36,0	41,3	0,15	0,43
3 (20-40) (A2)	5,7	35,3	41,0	0,16	0,46
4 (0-10) ⁽¹⁾	10,4	33,0	43,5	0,32	1,00
4 (10-20)	8,2	20,8	29,0	0,39	1,00
4 (20-40)	8,7	36,3	44,9	0,24	0,93
5 (0-10) ⁽¹⁾	1,0	36,9	37,9	0,03	0,92
5 (10-20)	4,0	35,7	39,6	0,11	0,98
5 (20-40)	11,8	27,4	39,2	0,43	0,85
6 (0-10) (A)	10,3	34,3	44,5	0,30	1,00
6 (10-20) (C1)	10,2	24,0	34,2	0,43	1,00
6 (20-40) (C2)	10,3	33,1	43,4	0,31	1,00
7 (0-10) (A1)	8,4	35,9	44,4	0,24	0,54
7 (10-20) (A2)	6,6	34,1	40,7	0,19	0,68
7 (20-40) (A2)	7,4	31,6	38,9	0,23	0,72
8 (0-10) (A1)	9,4	32,7	42,1	0,29	1,00
8 (10-20) (A2)	9,7	36,9	46,6	0,26	1,00
8 (20-40) (C1)	9,9	35,9	45,8	0,27	0,82

⁽¹⁾ Ausência de horizontes pedogenéticos - mistura de sedimento/solo e rejeitos da metalurgia de Pb.

Mesmo com predomínio de óxidos de Fe mais cristalinos, os valores da relação FeOA/FeDCB foram relativamente altos, compatíveis com o menor grau de intemperismo dos solos (Neossolos e Cambissolos) e elevados teores de CO das amostras (Quadro 2). A fração húmica tem efeito inibidor na cristalização dos óxidos de Fe (Schwertmann, 1991; Ghidin et al., 2006). Em latossolos é comum encontrar valores para essa relação inferiores a 0,01 (Melo et al., 2001a).

De maneira geral, os valores da relação [Gt/(Gt+Hm)] nos solos decresceram em profundidade (Quadro 3). Estes resultados podem ser creditados à maior quantidade de

matéria orgânica na camada superficial, uma vez que esta favorece a formação da Gt, por complexar o Fe retirando-o da solução do solo (Schwertmann, 1991).

Verificou-se a ocorrência de esmectita em todas as amostras, com exceção do ponto 6. Estima-se expressiva ocorrência desse mineral nos solos, dada a grande diferença entre a soma de minerais em relação ao conteúdo total de argila (Quadro 4), o que é coerente com o alto valor de atividade da fração argila (T) das amostras (maior que 27 cmol_c kg⁻¹ - Embrapa, 2006) (Quadro 2).

Quadro 4 - Composição mineralógica da fração argila das amostras dos solos⁽¹⁾

Solo/ Prof. (cm)/ Horizonte	Ct	Gb	Hm	Gt	Material amorfo	Total	Esmectita	EHE	Mica	Fd	Qz	Calcita	Talco
1(0-10) (A1)	537,4	35,9	19,7	7,8	55,6	656,4	nq	nq	-	-	nq	-	nq
1(10-20) (A2)	541,6	34,4	33,1	7,7	75,3	692,2	nq	-	-	-	nq	-	nq
1 (20-40) (A2)	534,2	33,4	19,0	4,1	50,0	640,8	nq	nq	-	-	nq	-	nq
2 (0-10) (A1)	438,6	51,3	9,7	21,4	57,8	578,8	nq	nq	-	-	nq	-	nq
2 (10-20) (A2)	423,3	50,0	19,4	30,4	54,6	577,8	nq	nq	-	-	nq	-	nq
2 (20-40) (A2)	441,6	40,0	10,6	31,8	44,6	568,6	nq	nq	-	-	nq	-	nq
3 (0-10) (A1)	534,4	43,7	14,1	11,8	54,1	658,1	nq	-	-	nq	nq	-	-
3 (10-20) (A2)	535,5	36,2	23,0	17,1	42,6	654,4	nq	-	-	nq	nq	-	-
3 (20-40) (A2)	518,5	41,2	21,5	18,4	26,4	626,1	nq	-	-	nq	nq	-	-
4 (0-10) ⁽²⁾	494,8	39,5	0,0	36,8	60,6	631,6	nq	nq	nq	nq	nq	-	nq
4 (10-20)	441,3	29,3	0,1	27,6	86,2	584,4	nq	-	-	nq	nq	-	nq
4 (20-40)	497,8	39,9	3,1	41,8	34,7	617,4	nq	-	-	nq	nq	-	nq
5 (0-10) ⁽²⁾	443,4	35,1	3,2	37,9	96,9	616,4	nq	-	-	-	nq	-	-
5 (10-20)	532,4	45,4	0,8	41,4	26,0	646,0	nq	-	nq	-	nq	-	-
5 (20-40)	445,0	46,1	4,8	27,3	19,9	543,0	nq	-	-	-	nq	nq	-
6 (0-10) (A)	525,6	21,2	0,0	41,1	58,4	646,3	-	-	nq	nq	nq	nq	-
6 (10-20) (C1)	505,8	16,2	0,0	27,4	102,4	651,8	-	-	nq	nq	nq	nq	-
6 (20-40) (C2)	494,0	24,4	0,0	41,2	75,2	634,8	-	-	nq	nq	nq	-	-
7 (0-10) (A1)	595,2	34,8	19,2	22,2	69,4	740,9	nq	-	-	nq	nq	-	-
7 (10-20) (A2)	601,8	32,7	13,6	28,6	61,7	738,4	nq	-	-	nq	nq	-	-
7 (20-40) (A2)	674,5	45,5	10,5	26,9	61,1	818,6	nq	-	-	nq	nq	-	nq
8 (0-10) (A1)	501,8	32,2	0,0	38,5	71,9	644,4	nq	nq	nq	nq	nq	-	-
8 (10-20) (A2)	509,1	40,2	0,0	45,4	91,1	685,8	nq	nq	-	nq	nq	-	nq
8 (20-40) (C1)	538,3	21,5	7,6	35,1	79,8	682,2	nq	nq	-	nq	nq	-	-

⁽¹⁾ Ct - caulinita, Gb - gibbsita, Hm - hematita, Gt - goethita, Material amorfo - quantidade de material extraído pelo oxalato de amônio, EHE - esmectita com hidróxi-Al entrecamadas, Fd - feldspato, Qz - quartzo. nq - mineral apenas identificado por DRX (análise qualitativa). - ausência de reflexão por DRX. ⁽²⁾ Ausência de horizontes pedogenéticos - mistura de sedimento/solo e rejeitos da metalurgia de Pb.

Praticamente metade da fração argila é composta por Ct (Quadro 4). Tal fato é devido ao clima tropical úmido da região, o que favorece a remoção de Si e formação de mineral 1:1, mesmo em solos jovens associados a relevo acidentado. Diversos autores encontraram a Ct

como o principal componente da fração argila de diferentes classes de solos tropicais e subtropicais (Melo et al., 2001b; Wowk & Melo, 2005; Barros et al., 2008).

Os teores de Gb variaram entre 16,2 a 51,3 g kg⁻¹ e os teores de Gt variaram entre 4,1 a 45,4 g kg⁻¹. Já os teores de Hm foram ainda menores (0 a 33 g kg⁻¹). A formação de Gb na fração argila é favorecida pela perda quase total de Si solúvel (concentrações próximas a zero na solução do solo) e o elevado grau de intemperismo dos solos (maiores teores nos Latossolos) (Melo et al., 2001a).

Verificou-se a presença de quartzo na fração argila de todas as amostras, que mesmo sendo um mineral solúvel com tamanho menor que 0,002 mm, também já foi observado em outros estudos (Melo et al., 2001a; Ghidin et al., 2006). A calcita na fração argila foi devido à litologia da região (materiais calcínicos e carbonáticos), em conjunto com mica, talco e feldspato advindos do substrato granítico (Oliveira et al., 2002).

Os resultados mineralógicos foram ordenados através de ACP (Figura 3), onde os componentes principais 1 e 2 (PCA-1 e PCA-2) explicaram 70,5%, sendo que a PCA-1 explicou 42,1% e a PCA-2 28,4% da variabilidade total dos dados (Figura 3). Os escores do componente principal 1 (PCA-1) correlacionaram-se positivamente com o teor de Gt ($r = 0,70$); negativamente, com a Hm ($r = -0,88$) e com a concentração de Gb ($r = -0,70$). A componente principal 2, correlacionou-se positivamente com a Ct ($r = 0,70$).

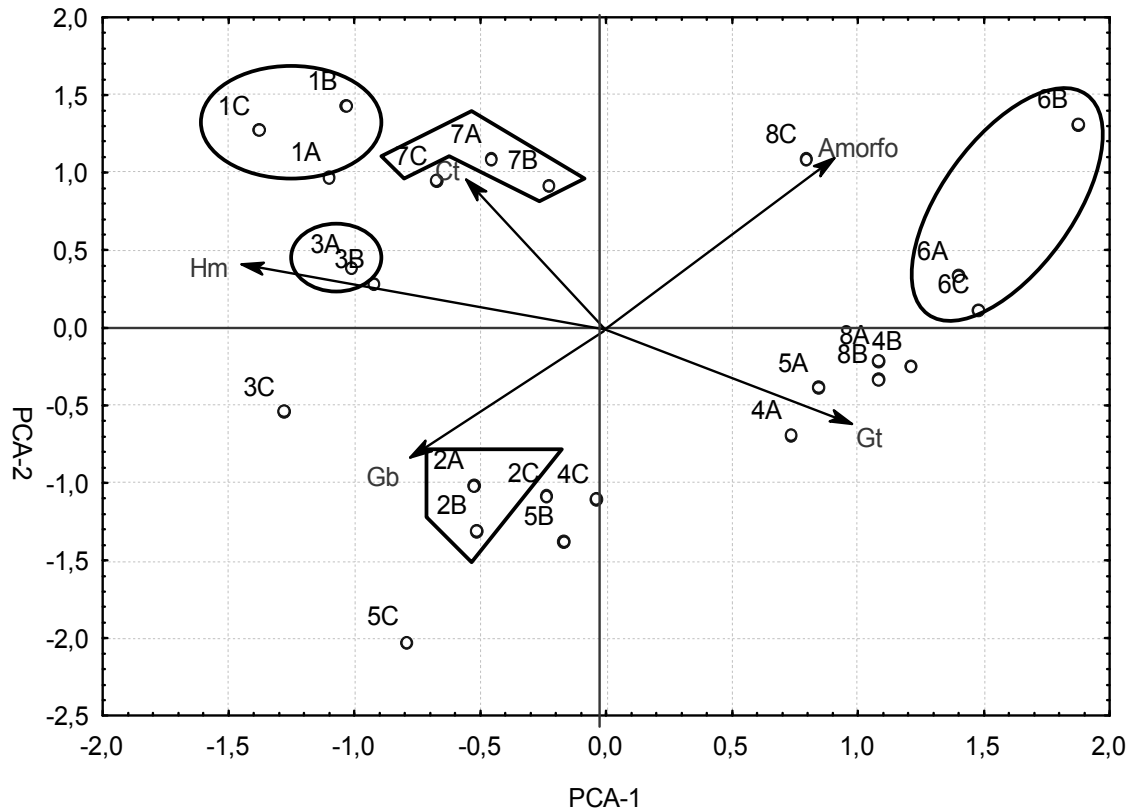


Figura 3 - Gráfico dos componentes principais (PCA-1 e PCA-2) dos resultados da mineralogia da fração argila: os pontos representam o ordenamento das amostras [solos (1 a 8) e profundidade (A - 0 - 10 cm, B - 10 - 20 cm, C - 20 - 40 cm)] e as setas o ordenamento das variáveis.

O posicionamento das amostras nos quadrantes do gráfico da ACP (Figura 3) foi determinado, principalmente, pelas seguintes variáveis (teores de minerais): direita – Gt; esquerda – Hm; inferior – Gb. Observou-se correlação negativa entre os teores de Hm e Gt nas amostras ($r = -0,8075$, $p < 0,001$). As amostras com mais Hm e menos Gt deslocaram-se para a esquerda (Figura 3). Esses solos também apresentaram os maiores teores de Ct (534 a 674 g kg^{-1}), o que resultou na formação de três grupos homogêneos no quadrante superior esquerdo (amostras do solo 1; amostras do solo 7; horizontes A1 e A2 (10-20 cm) do solo 3). Além disso, o que contribuiu para esses agrupamentos foram os menores teores de Gb nesses solos. Esse comportamento evidencia a homogeneidade mineralógicas dos diferentes sub horizontes do horizonte superficial dos solos e pequena dispersão mineralógica entre Neossolos (1 e 3) e Cambissolo (7) em relevo forte ondulado/montanhoso, quando se compara o mesmo horizonte pedogenético (horizonte A).

Os menores teores de Ct e material amorfo induziram o afastamento da amostra 3C do grupo de amostras do solo 3. Em relação às características químicas (Figura 2), houve

dispersão das amostras do solo 2, afastando-se do quadrante dos solos 1 e 3 (solos com mesmo material de origem) (Figura 3). Os maiores teores de Gb do solo 2, que foram responsáveis por seu posicionamento no quadrante inferior esquerdo, pode ser atribuído ao retrabalhamento dos sedimentos incorporados ao perfil (solo alóctone), o que favoreceu a remoção de Si e a formação desse mineral. Não há evidências morfológicas de sedimentação nos solos 1 e 3 (autóctones).

A intensa interferência das atividades de mineração e metalurgia de Pb nos solos 4 e 5 também promoveram diferenças mineralógicas nas camadas amostradas: grande dispersão das amostras 0-10, 10-20 e 20-40 cm de um mesmo solo. As amostras dos solos 4 e 5 agruparam-se na porção inferior devido aos maiores teores de Gb e Gt (Quadro 4 - Figura 3). A dispersão da amostra 4C (20 a 40 cm) em relação às demais amostras desse solo para o quadrante esquerdo foi a ocorrência de Hm apenas na camada mais profunda. Já as amostras mais profundas do local 5 apresentaram deslocamento para a esquerda devido aos maiores teores de Gb (cerca de 10 g kg^{-1} maior do que o da amostra mais superficial - Quadro 4).

O horizonte C2 do solo 8, além de apresentar maior teor de argila (Quadro 2 e Figura 2), também se diferenciou das amostras mais superficiais desse solo, por apresentar resíduo de hematita (deslocamento para a parte superior do gráfico - Figura 3).

O efeito do material de origem na mineralogia da fração argila ficou evidente na separação das amostras do solo 6 (quartzito), que se distanciou dos solos formados de rochas carbonáticas/complexos granitóides.

Nos solos 4, 5 e 8 os horizontes mais superficiais apresentaram tendência ao agrupamento (Figura 3), devido aos maiores teores de Gt (Quadro 4), favorecidos pelos maiores teores de CO (Quadro 2) (Schwertmann, 1991).

2.4 CONCLUSÕES

1. Na área de estudo, a análise por componentes principais (ACP) foi eficiente para verificar as similaridades (agrupamento) ou as diferenças, com base na granulometria e características químicas e mineralógicas, de amostras de solos de ambientes próximos e formados de diferentes materiais de origem e submetidos a variados graus de interferência antrópica.
2. ACP da granulometria e das características químicas: devido à homogeneidade dos perfis, a profundidade de amostragem (horizonte e camadas até 40 cm) não foi importante no agrupamento das amostras. O material de origem definiu a divisão das amostras em dois grandes grupos, por sua forte influência nos teores de argila e nos valores de pH. Apenas nos solos com maior interferência antrópica a intensa incorporação de rejeitos da metalurgia de

metais pesados nos perfis superou o efeito do material de origem na ACP. Com relação aos processos pedogenéticos, os diferentes níveis de adição natural de matéria orgânica foi mais importante que a incorporação de sedimentos via colúvio nos perfis na separação de grupos homogêneos de amostras.

3. ACP dos atributos mineralógicos da fração argila: os teores de hematita, se contrapondo aos teores de goethita, mais os teores gibbsita, foram preponderantes para o agrupamento das amostras. Apenas dentro do quadrante de amostras com maiores teores de hematita, a variação nos teores de caulinita foi importante para a subdivisão de grupos de amostras mais homogêneos. Solos com diferentes graus de desenvolvimento (Neossolos e Cambissolos) apresentaram mineralogia similar e não foram separados pela ACP. A intensa interferência antrópica também influenciou a mineralogia das amostras de solos. Diferente da ACP para a granulometria e características químicas, as amostras do solo alóctone (incorporação de sedimentos de colúvio) foram separadas em um grupo homogêneo e distinto por apresentarem maiores teores de gibbsita.

2.5 LITERATURA CITADA

- BARBAR, L.C. & MELO, V.F. Variabilidade das características químicas e mineralógicas de solos da região metropolitana de Curitiba (PR). *Scientia Agraria*, 9:187-197, 2008.
- BARROS, Y.J. MELO, V.F.; ZANELLO, S.; ROMANO, E.N.L. & LUCIANO, P.R. Teores de metais pesados e caracterização mineralógica de solos do cemitério municipal de Santa Cândida, Curitiba (PR). *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1763-1773, 2008.
- BORUVKA, L. & KOZAK, J. Geostatistical investigation of a reclaimed dumpsite soil with emphasis on aluminum. *Soil Tillage Res.*, 59:115-126, 2001.
- CARVALHO JUNIOR, W.; SCHAEFER, C.E.G.R.; CHAGAS, C.S. & FERNANDES FILHO, E.I. Análise multivariada de Argissolos da faixa Atlântica Brasileira. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2081-2090, 2008.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2006. 306 p.
- GELADI, P. Principal component analysis on multivariate images. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 5:209-220, 1989.

- GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C. & LIMA, J.M.J.C. Toposseqüências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I-Mineralogia da fração de argila. R. Bras. Ci. Solo, 30:293-306, 2006.
- GOLOBOËANIN, D.D.; ŠKRIBÆ, B.D. & MILJEVIÆ, N.R. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. Chemometrics Intelligent Laboratory Systems, 72:219-223, 2004.
- IPARDES - INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL Disponível em: <http://www.pr.gov.br/ipardes/publicacoes/anuario/anuario_2005/index.html>. Acesso em 05 fev. 2008.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays Clay Miner., 30:401-408, 1982.
- KITCHEN, N.R.; HAVLIN, J.L. & WESTFALL, D.G. Soil sampling under no-till banded phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. J., 54:1661-1665, 1990.
- LAGES, S.G. Análise pedológica aplicada à identificação de descontinuidades estratigráficas: vertentes do córrego do quebra, Depressão de Gouveia, MG. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 100p. (Dissertação Mestrado)
- McKEAGUE, J.A. Manual on soil sampling and methods of analysis. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212 p.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. R. Bras. Ci. Solo, 25:19-32, 2001a.
- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 65:1324-1333, 2001b.
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. J. Soil Sci., 12:294-306, 1961.
- OLIVEIRA, M.A.F; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W. & DAITX, E.C. Caracterização isotópica de metabasitos e anfibolitos dos grupos Açungui e Setuva na porção sul da faixa Ribeira. Geologia USP Série Científica, 2:161-170, 2002.
- SANTOS, J.S.; SANTOS, M.L.P. & OLIVEIRA, E. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais. Quím. Nova, 31:1107-1111, 2008.

- SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides VIII. Unit-cell dimension of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:3644, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.J. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Miner.*, 27:105-112, 1979.
- SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil*, 130:1-25, 1991.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Miner.*, 26:463-472, 1991.
- SPLECHTNA, B.E. & KLINKA, K. Quantitative characterization of nutrient regimes of high-elevation forest soils in the Southern coastal region of British Columbia, Canada. *Geoderma*, 102:153-174, 2001.
- TORRENT, J. & CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. *Geoderma*, 37:57-66, 1986.
- UFPR - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas. 2.ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2003. 143 p.
- URENIUK, G. Os recursos hídricos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape e do Litoral Sul. In: Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo (Ed.). Programa de Educação Ambiental do Vale do Ribeira. 1992, p. 119-145.
- VALLADARES, G.S.; GOMES, E.G.; MELLO, J.C.C.B.S. de; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. dos; EBELING, A.G. & BENITES, V.M. Análise dos componentes principais e métodos multicritério ordinais no estudo de organossolos e solos afins. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:285-296, 2008.
- WHITE, A.F. & BRANTLEY, S.L. Chemical weathering rates of silicate minerals: An overview. *Rev. Mineral. Geochem.*, 31:1-22, 1995.
- WOLLENHAUPT, N.C.; WOLKOWSKI, R.P. & CLAYTON, M.K. Mapping soil test phosphorus and potassium for variable-rate fertilizer application. *Journal of Production Agriculture*, 7:441-448, 1994.
- WOWK, G.I.T. & MELO, V.F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. *R. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, 9:613-622, 2005.

CAPÍTULO 3 – EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS DE CHUMBO E ZINCO EM SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE METAIS PESADOS

RESUMO

A extração sequencial permite obter informações mais detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte dos metais pesados em ambientes naturais. Com o objetivo de estudar as formas de Pb e Zn no solo, oito perfis de diferentes locais dentro de área de mineração e metalurgia de chumbo (Pb), no município de Adrianópolis (PR), vale do Rio Ribeira, foram selecionados e as amostras coletadas de 0 a 10, 10 a 20 e 20 a 40 cm. Foram determinados os teores totais de Pb e Zn e sua especiação nas formas: solúvel; trocável; ligada a carbonatos; ligada à matéria orgânica; ligada aos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade; ligada aos óxidos de Al mais cristalinos e caulinita; residual. Com base nos valores percentuais de participação de cada fração nos teores totais, procedeu-se o agrupamento das amostras similares por meio da análise de componentes principais (PCA). Houve basicamente duas formas de contaminação dos perfis de solo, sendo uma em decorrência das partículas das chaminés e a outra em função do acúmulo de rejeitos sólidos sobre os solos. A primeira foi mais prejudicial ao ambiente em virtude dos maiores teores totais e de formas mais solúveis do solo (solução do solo mais trocável). De modo geral, houve maior associação de Pb aos carbonatos, seguida das frações residual e óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade. O Zn apresentou-se em formas mais insolúveis, aumentando a participação da fração residual nos teores totais. A PCA foi sensível às diferentes formas de Pb nos solos, pois promoveu o agrupamento das amostras, principalmente, em função das percentagens (participação em relação aos teores totais) trocáveis, ligadas aos óxidos de Fe e Al e ligadas aos carbonatos.

Termos de indexação: especiação de metais pesados; adsorção específica; adsorção não específica; formas solúveis de metais pesados.

SUMMARY: SEQUENTIAL EXTRACTION OF THE LEAD AND ZINC IN SOILS FROM MINING AND PROCESSING HEAVY METALS ÁREA

The sequential extraction allows obtaining information regards origin, occurrence way, biological availability, and movement of the heavy metals in soils. With objective to study the Pb and Zn soil forms, eighth profiles from different locations in a mining and metallurgy area at Adrianópolis (PR), Brazil, in Ribeira valley river, were selected and samples were collected at 0 -10, 10 - 20 and 20 - 40 cm of depths. Were determined the total

Pb and Zn contents and their partition in the following forms: soluble, exchangeable, carbonate linkage, organic matter linkage, Fe and Al amorphous oxides linkage, Al crystalline oxides and kaolinite linkage, residual. Pb and Zn contents were submitted to Principal Component Analysis (PCA). Basically, two contamination soil forms were identified: particulate heavy metals and great reject volume disposed directly on soil. The first form was more dangerous to environmental, with higher total and soluble Pb forms contents (soil solution plus exchangeable). In general, it was observed more Pb association with carbonates, followed by the residual and Fe and Al amorphous oxides. The Zn was in more insoluble forms, increasing the residual importance in total content. The PCA was sensible to different Pb soil forms, since the samples were grouped, mainly, in function of their exchangeable, Fe and Al amorphous oxides, and carbonate contents.

Index terms: heavy metals fractionation, specific adsorption, non specific adsorption, soluble heavy metal forms.

3.1 INTRODUÇÃO

As atividades de mineração e metalurgia de metais pesados podem contribuir diretamente e de maneira significativa na contaminação do ambiente, através da emissão de fumos metálicos e também pelo acúmulo de rejeitos provenientes do beneficiamento (Bosso & Enzweiler, 2008). Concentrações elevadas de metais pesados no solo podem interferir no ambiente afetando a produtividade, biodiversidade e sustentabilidade dos ecossistemas, além de ocasionar riscos aos seres humanos e animais (Sun et al., 2001; Kede et al., 2008). O potencial de dano destes elementos agrava-se quando os mesmos são absorvidos pelas plantas e quando sua quantidade excede a máxima capacidade de retenção do solo, tornando-se facilmente lixiviáveis, com conseqüente aporte em águas subterrâneas (Pandolfo et al., 2008).

Os parâmetros para o controle da poluição do solo baseiam-se, geralmente, na quantidade total de metais pesados, que fornece os dados de sua reserva no solo (Camargo et al., 2000). No entanto, a fração total de um metal no solo, não é um parâmetro que expresse sua disponibilidade para as plantas (Roca & Pomares, 1991), uma vez que estes estão presentes em uma enorme variedade de formas. A distribuição dos metais nos diversos sítios de adsorção das partículas reativas do solo pode ser usada para estimar a sua biodisponibilidade ou prever contaminações do ambiente (Bosso & Enzweiler, 2008; Casali et al., 2008). Este tipo de estudo pode ser realizado com o uso da técnica de extração seqüencial, também chamada de fracionamento químico de metais (Tessier et al., 1979; Shuman, 1979; Sposito et al., 1982; Mattiazzo et al., 2001). A extração seqüencial permite

obter informações mais detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e o transporte dos metais em ambientes naturais (Tessier et al., 1979).

Na extração seqüencial, a mesma amostra é tratada com uma sucessão de reagentes, chamados extratores, com a intenção específica de dissolver suas diferentes fases (ou frações) e assim caracterizar concentrações de metais pesados em cada fração (Pickering, 1981; Lima et al., 2001). Cada extrator seqüencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior (Lima et al., 2001; Nachigall et al., 2007). A progressão tem início utilizando-se um extrator fraco, como água, e termina com um extrator forte, como um ácido concentrado (Kotas & Stasicka, 2000). O tempo de extração e a relação solo-solução permitem solubilizar a fração específica do elemento da fase sólida, minimizando a interferência nas demais frações (Casali et al., 2008). A seleção de um esquema de especiação adequado para cada problemática ambiental constitui, na atualidade, um dos temas fundamentais de estudo neste campo da especiação analítica.

Apesar das enumeradas vantagens para o processo de extrações seqüenciais, o seu emprego apresenta problemas na interpretação dos dados quando o objetivo é obter previsões exatas sobre os possíveis processos de mobilização dos elementos (Lima et al., 2001). Há também questões levantadas a respeito da confiabilidade e da inexpressividade dos métodos. A variação da quantidade extraída deve-se às diferentes maneiras de atuação dos diferentes extratores e às características do solo que afetam a disponibilidade dos elementos (Pickering, 1981; Nascimento et al., 2002). Pode ainda ocorrer problemas de baixa seletividade dos extratores (Shan & Chen, 1993; Shiwatana et al., 2001), redistribuição dos metais durante os processos de extração (Tu et al., 1994; Rakasasalaya et al., 1996) e dependência dos resultados das condições operacionais (Sahuquillo et al., 1999). Outra deficiência, apontada por Baffi et al. (1998), é a influência da composição mineralógica da amostra na eficiência das extrações.

Logo, selecionar uma solução química que possa remover teores imediata e potencialmente disponíveis de um elemento requer entendimento das várias formas do elemento nos solos (Sims & Johnson, 1991). Isto implicaria em validar cada esquema de extração seqüencial em matriz semelhante a que se pretende estudar. Porém, em resposta a todas essas limitações, tais métodos ainda oferecem a melhor medida de associações químicas entre os elementos em estudo e as formas amorfas e cristalinas do solo, que não são facilmente avaliadas por outros tipos de medida (Amacher, 1996).

Têm-se verificado que os elementos de maior mobilidade encontram-se, predominantemente, ligados nas formas químicas solúvel, trocável e carbonato, enquanto os de baixa mobilidade aparecem ligados às frações óxidos de Fe, Mn, além das frações orgânica e residual (Amaral Sobrinho et al., 1994). Portanto, elevados teores de metais na fração trocável pode levar a elevados riscos de contaminação do sistema solo-água-plantas.

Este trabalho teve como objetivo determinar as formas de Pb e Zn em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados, no município de Adrianópolis (PR), por meio de extrações químicas seqüenciais, aplicando-se o controle de perda de massa das amostras pelos tratamentos. Procurou-se, também, relacionar os diferentes ambientes de contaminação da área com os teores e formas desses poluentes nos solos.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

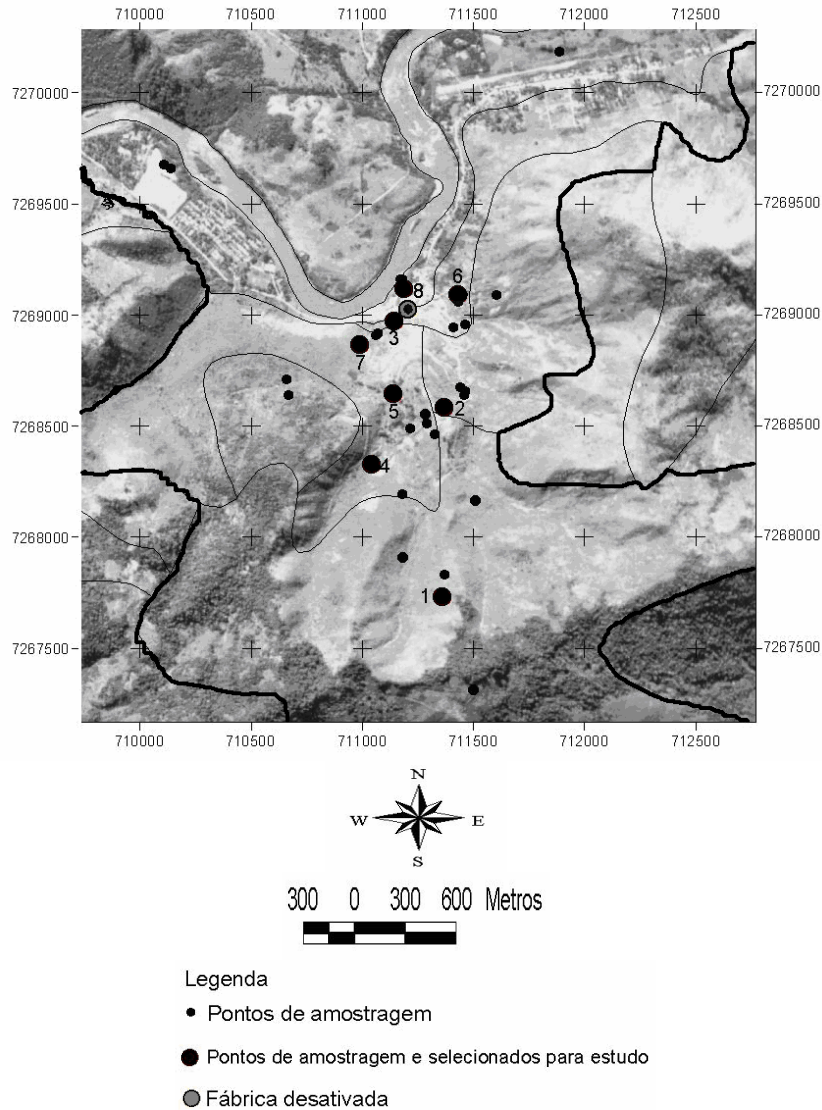
Área de Estudo e Amostragem dos Solos

O estudo foi desenvolvido a partir de 8 perfis de solos de diferentes locais dentro de área de mineração e metalurgia de chumbo (Figura 1), no município de Adrianópolis (PR). Após 50 anos de atividades de mineração e metalurgia de primeira fusão de Pb, em 1995, a mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem nenhuma proteção, cerca de 177.000 t de resíduos de beneficiamento (Eysink, 1988; Cassiano, 2001).

As amostras de solo, coletadas nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-40 cm de profundidade, foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm (TFSA).

A compartimentalização da paisagem em unidades mais homogêneas (Figura 1), com menor variabilidade das classes de solos, permitiu uma amostragem mais representativa. Com base no contorno externo das seis unidades geomorfológicas mais centrais em relação à área sob influência direta das atividades de mineração e beneficiamento de Pb, foi estabelecido o perímetro, representado pelo contorno em preto (linha espessa) na figura 1, para amostragem dos solos. Em dezembro de 2006 foram feitas as primeiras incursões na área, coletando-se amostras de solo nessas seis unidades geomorfológicas, priorizando locais com maior nível de antropização dentro de cada unidade, o que direcionou a amostragem para o eixo central da área. Foram amostrados 29 pontos (pontos pequenos em preto na Figura 1) coletando-se amostras de solo nas profundidades de 0 - 10, 10 - 20 e 20 - 40 cm (total de 87 amostras). As amostras foram levadas ao laboratório, secas ao ar, moídas, peneiradas em malha de 2 mm (terra fina seca ao ar - TFSA). Os teores de Pb foram determinados por espectrometria de absorção atômica, após digestão da amostra em forno de microondas com mistura (3:1) de HNO₃ e HCl concentrados, segundo o método SW 846-3051A (U.S.EPA, 2007).

Por fim, com base nos teores de Pb e nas observações dos diferentes ambientes decorrentes das atividades de mineração e metalurgia, foram definidos oito locais para amostragem dos solos para o presente estudo (Quadro 1 e pontos grandes em preto na Figura 1). A textura e características químicas da TFSA e mineralogia da argila das amostras são apresentadas no Quadro 2 e os detalhes metodológicos são apresentados no Apêndice.



NOTA: linha preta fina: compartimentos geomorfológicos; linha preta grossa: área selecionada.
 pontos em preto: pontos selecionados para coleta de solo em estudo preliminar; pontos em preto com diâmetro maior: pontos de amostragem de solo para o estudo.

Base cartográfica: Carta de Apiaí, IBGE, Secretaria de Planejamento da Presidência da República.

Sistema de Projeção: Universal Transversa de Mercator. Datum: SAD-69.

Figura 1 - Foto aérea georeferenciada com os compartimentos geomorfológicos, localização da fábrica desativada e pontos de amostragem.

Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo.

Local	UTM (22J)		Altitude		Observações
	N-S (m) Latitude	E-W (m) Longitude			
1	7267313 S	711502 W	546 m	Neossolo Litólico	Solo de referência sob mata nativa, com teores de metais pesados supostamente naturais. Graças a grande altitude do local em relação à fábrica (diferença de cota de 380 m), não havia evidências da influência direta das atividades de mineração no solo.
2	7268164	711513	326 m	Cambissolo Háplico	Posição intermediária da encosta, representando condição onde ocorreu incorporação de rejeito grosseiro e de coloração escura no perfil de solo, devido a deposição de colúvio das áreas mais altas.
3	7268555	711287	165 m	Neossolo Litólico	Próximo à fábrica (Figura 1), com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Esse local representou os solos que potencialmente receberam deposição de material particulado oriundos do processo de fusão do Pb, por meio da emissão de fumaça pelas chaminés.
4	7267907	711187	327 m	Mistura de solo mais rejeito fino	Vale soterrado com pilhas de rejeitos, misturados ao solo. Como resultado, a camada de coleta de amostra (0 a 40 cm) não apresentava estrutura e horizontes pedogenéticos.
5	7268070	711360	316 m	Mistura de solo mais rejeito grosseiro	Grande ocorrência de rejeito na superfície do solo (argiloso). Como resultado, a camada de coleta de amostra (0 a 40 cm) não apresentava estrutura e horizontes pedogenéticos.
6	7268671	711572	202 m	Neossolo Quartzarênico	Solo arenoso a esquerda e próximo a fábrica.
7	7268499	711158	194 m	Cambissolo	Solo argiloso com horizontes pedogenéticos preservados, próximo ao ponto 3.
8	7268701	711331	157 m	Neossolo Flúvico	Faixa entre a fábrica e o rio Ribeira, solos de textura média/arenosa.

Quadro 2 - Análises químicas e textural da TFSA e mineralógicas da fração argila das amostras dos solos⁽¹⁾

Amostra	pH H ₂ O	CTC pH 7,0	CO	Areia	Argila	Ct	Gb	Hm	Gt	Amorfo	ES	EHE
		cmol _c dm ⁻³	g dm ⁻³	-----g kg ⁻¹ -----								
1 (0-10 cm)	6,7	31,7	45,0	162	477	537	36	20	8	56	nq	nq
1 (20-40 cm)	6,8	31,2	26,9	170	516	534	33	19	4	50	nq	nq
2 (0-10 cm)	6,6	34,7	37,7	98	441	439	51	10	21	58	nq	nq
2 (20-40 cm)	7,7	30,5	19,0	89	440	442	40	11	32	45	nq	nq
3 (0-10 cm)	6,9	29,2	45,6	204	434	534	44	14	12	54	nq	-
3 (20-40 cm)	6,8	28,9	37,7	188	424	519	41	22	18	26	nq	-
4 (0-10 cm)	8,4	25,5	26,3	179	266	495	40	0	37	61	nq	nq
4 (20-40 cm)	8,4	31,3	6,3	99	255	498	40	3	42	35	nq	-
5 (0-10 cm)	8,3	11,3	28,1	807	48	443	35	3	38	97	nq	-
5 (20-40 cm)	8,0	30,5	13,0	184	313	445	46	5	27	20	nq	-
6 (0-10 cm)	4,9	7,5	11,8	730	124	526	21	0	41	58	-	-
6 (20-40 cm)	4,6	3,5	6,3	777	64	494	24	0	41	75	-	-
7 (0-10 cm)	8,3	27,1	30,5	151	483	595	35	19	22	69	nq	-
7 (20-40 cm)	8,2	30,7	18,4	117	549	675	46	11	27	61	nq	-
8 (0-10 cm)	8,3	13,3	20,8	586	149	502	32	0	39	72	nq	nq
8 (20-40 cm)	8,2	21,9	17,8	353	318	538	22	8	35	80	nq	nq

⁽¹⁾ CO - carbono orgânico, Ct - caulinita, Gb - gibbsita, Hm - hematita, Gt - goethita, Material amorfo - extração com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, ES - esmectita, EHE - EHE - esmectita com hidróxi-Al entrecamadas. nq - mineral apenas identificado por DRX (análise qualitativa). - ausência de reflexão por DRX.

Determinação dos Teores Totais de Pb e Zn

A digestão das amostras de solo foi realizada em forno de microondas (Milestone Ethos Plus), colocando-se 0,25 g de solo, previamente seco a 60 °C por 24 h, na presença de 4 mL de HNO₃, 3 mL de HF e 1 mL de H₂O₂ (30% v/v) (Lim & Jackson, 1986, com adaptações). Os frascos foram submetidos a aquecimento por 10 min a uma potência de 1.000 W até atingir a temperatura de 200±2 °C, a qual foi mantida por mais 20 min. Após 30 min de resfriamento das amostras no interior do aparelho, a suspensão foi filtrada para separar possível material residual refratário (p. ex. óxidos de titânio). Aferiu-se a massa do extrato para aproximadamente 15 g com água deionizada. O volume foi determinado com base na massa e densidade do líquido. Os extratos foram analisados por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

Fracionamento Químico de Pb e Zn

O fracionamento químico de Pb e Zn do solo foi baseado no método descrito por Mann & Ritchie (1993) e por Gomes et al. (1997), com modificações. Amostras de 2,0 g de solo seco em estufa a 60 °C por 12 horas foram transferidas para tubos de centrífuga em polipropileno com capacidade de 100 mL, para extração sequencial de Pb e Zn, nas seguintes condições (tempo de contato/agitação do solo com o extrator): 1) 10 mL de água deionizada

(30 min); 2) 20 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol L⁻¹ (60 min); 3) 20 mL de acetato de Na 1,0 mol L⁻¹ pH 5,0 (5 horas); 4) 6 mL de hipoclorito de sódio 0,7 mol L⁻¹ (banho-maria a 60°C por 30 min); 5) 40 mL de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ + Ác.oxálico 0,2 mol L⁻¹ + Ác. Ascórbico 0,1 mol L⁻¹ (4 horas sob proteção da luz); 6) 40 mL de NaOH 1,25 mol L⁻¹ (banho-maria a 75°C por 60 min); 7) HF concentrado + HNO₃ concentrado + H₂O₂ (30% v/v) (microondas a 200 °C por 20 min, nas mesmas condições descritas anteriormente). As extrações de Pb e Zn representaram, respectivamente, as frações: solúvel; trocável; ligada a carbonatos; ligada à matéria orgânica; ligada aos óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade; ligada aos óxidos de alumínio mais cristalinos e caulinita; residual.

Após cada extração, os teores de Pb e Zn foram determinados por ICP-AES. Outros procedimentos comuns às extrações seqüenciais foram: a) a massa das amostras foi tomada em balança de precisão com quatro dígitos; b) antes das pesagens, para a obtenção da massa seca inicial (antes da extração) e da massa final (após a extração), as amostras foram secas em estufa a 60°C por 12 horas; d) lavagem do resíduo de cada extração para remoção do excesso de sais com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 mol L⁻¹ e com água deionizada (exceto a fração solúvel); c) durante as extrações e lavagens da amostra, a suspensão foi centrifugada a 3500 rpm por 10 min; e) acidificação dos extratos com HNO₃ suficiente para que o extrato final ficasse com concentração de 3% para evitar a sua deterioração; f) extratos estocados em frascos de polietileno, para evitar a adsorção dos metais às paredes dos frascos, como alertado por Kim & Hill (1993).

A contribuição dos metais extraídos nos diferentes tratamentos seqüenciais nos teores totais de Pb e Zn foi calculada considerando a quantidade de material removido e os teores desses mesmos metais obtidos em cada extração seqüencial. Maiores detalhes dos cálculos podem ser observados no Apêndice.

Análise Estatística

Os valores percentuais de participação de cada fase no total extraído foram então submetidos à análise dos componentes principais (PCA) utilizando o programa Statistica 6.1. A PCA é uma técnica que indica as associações entre variáveis reduzindo, assim, a dimensão do número de dados e agrupando aquelas com maior similaridade (Moita Neto & Moita, 1998; Goloboèanin et al., 2004; Santos et al., 2008; Valladares et al., 2008). Para a apresentação dos resultados optou-se pelo gráfico de Scores e Loadings no mesmo gráfico da PCA, para assim permitir uma melhor visualização da influência das variáveis sobre o agrupamento das amostras. No gráfico de “scores” da PCA foram adicionados vetores, que

representam os “loadings”. Estes vetores indicam quais variáveis foram as responsáveis pelo deslocamento e/ou agrupamento de amostras.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Chumbo

Todos os perfis sob influência direta das atividades de mineração e metalurgia (solos 2 a 8) (Quadro 1 e Figura 1) apresentaram altos teores de Pb total (Quadro 3) e se comparados com os níveis de referência sugeridos pela Cetesb (2005), são superiores aos teores de intervenção residencial (300 mg kg^{-1}) ou industrial (900 mg kg^{-1}). Mesmo o solo 1, tomado como referência, apresentou teor na camada de 0 a 10 cm superior a 180 mg kg^{-1} , limite para intervenção agrícola, o que é coerente com a riqueza do material de origem da região em galena (PbS).

Nos pontos 1, 2, 6 e 7 os maiores teores do metal estão localizados na camada de 0 a 10 cm. Isto ocorre devido à baixa solubilidade e forte adsorção do Pb aos colóides orgânicos do solo (Welch & Lund, 1989; Kabata Pendias & Pendias, 2001; Zhang et al., 2005).

Os maiores teores totais de Pb foram observados no solo 3, com acréscimo de concentração ao longo do perfil, atribuídos à grande proximidade com a antiga fábrica (Figura 1). Os materiais particulados resultantes das chaminés depositaram neste local grande quantidade de Pb, pois as partículas emitidas tendem a cair próximas à fonte de emissão. As atividades de mineração e de processamento de minérios sulfetados de Pb produzem, além de rejeitos e escória de forno, emissões gasosas contendo SO_2 e CO e poeiras contendo partículas com 20 a 65% de Pb (Burgess, 1995).

Dentre os pontos amostrados próximos à fábrica, o solo 6 foi o que apresentou os menores teores de Pb, atribuído a baixa capacidade adsorptiva do solo (alto teor de areia – Quadro 2). Na área a esquerda da fábrica (solo 6), os solos foram formados a partir do intemperismo de quartzito. Já o predomínio de rochas carbonáticas e granito/gnaiss na região (Oliveira et al., 2002) determinou os maiores teores de argila nos demais solos. Os maiores teores de areia na camada 0 a 10 cm no solo 5 e em todo o solo 4 (Quadro 4) foi devido à mistura de rejeitos sólidos grosseiros.

O ponto 5, que caracteriza outra forma de contaminação da área (extensas áreas foram cobertas com grande volume de rejeitos sólidos e devido aos processos erosivos foram também incorporados aos perfis de solos), também apresentou elevados teores totais de Pb (Quadro 3).

Não se verificou correlações entre os teores totais e das extrações seqüenciais de Pb (Quadro 3) e os teores de carbono orgânico, pH e demais características químicas. Yamashita (2004), que trabalhou com amostras de solo da região do Vale do Ribeira, no município de Iporanga e obteve o mesmo comportamento. Essa falta de relação causa-efeito entre os teores de Pb e características químicas é atribuída à contaminação mais intensa de determinadas áreas e camadas de solos, ou seja, a poluição não foi homogênea na área.

Com relação à extração seqüencial (Quadros 3 e 4) é importante destacar que neste trabalho tomou-se o cuidado de pesar as amostras antes e após cada etapa da extração, o que não é usual na maioria das metodologias propostas na literatura; usa-se apenas a massa inicial da amostra na primeira extração para calcular o teor de metais pesados em todas as etapas subseqüentes, sem considerar que, mesmo sendo extrações parciais, verifica-se remoção de parte da fase mineral e orgânica em questão. Os valores percentuais entre parênteses na quadro 3 significam que caso não tivesse sido tomado este cuidado com a pesagem, os teores nas extrações seqüências que promovem redução de massa estariam, em sua maioria, subestimados, chegando-se em até 13% de erro, como é o caso da extração com NaOH 1,25 mol L⁻¹ na amostra 1 (0-10 cm) ($39,1 \times 0,87 = 34,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Desta forma, sugere-se que ao longo do desenvolvimento das metodologias, inclua-se esta etapa para dar maior confiabilidade aos resultados, expressando-se os reais teores dos metais em cada fração do solo.

Quadro 3 - Teores de Pb total e obtidos nas extrações sequenciais das amostras dos solos⁽¹⁾

Amostra	Pb-total	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
1 (0-10 cm)	426,3	0,3	nd	140,6	59,9 (93)	86,0 (92)	39,1 (87)	234,4
1 (10-20 cm)	87,4	nd	0,5	6,0	13,1 (92)	34,7 (91)	19,8 (88)	25,2
1 (20-40 cm)	33,3	0,3	nd	1,4	0,5 (90)	26,0 (90)	nd	6,7
2 (0-10 cm)	3988,8	4,2	74,3	1330,5	947,9 (98)	525,5 (98)	565,9 (92)	745,4
2 (10-20 cm)	2995,4	2,7	9,8	761,8	1566,9 (97)	494,2 (98)	200,3 (93)	1598,0
2 (20-40 cm)	3123,2	3,2	9,6	817,9	2135,1 (98)	596,4 (99)	3058,7 (93)	936,9
3 (0-10 cm)	15293,1	21,5	783,3	8234,2	4378,0 (97)	498,7 (98)	1925,3 (94)	4104,0
3 (10-20 cm)	17913,2	32,6	670,8	6430,7	4548,7 (98)	637,3 (97)	5537,7 (93)	4906,3
3 (20-40 cm)	19434,0	30,7	903,6	9692,8	3601,4 (98)	520,6 (98)	564,9 (94)	3599,8
4 (0-10 cm)	3892,7	1,6	2,9	959,8	1087,5 (96)	386,7 (95)	651,5 (90)	868,4
4 (10-20 cm)	7227,9	0,2	2,7	1561,4	2021,2 (97)	494,1 (96)	1204,1 (91)	2495,9
4 (20-40 cm)	5021,2	0,3	2,2	976,8	104,1 (96)	544,3 (97)	1470,8 (91)	2512,4
5 (0-10 cm)	14530,1	6,1	6,0	1913,5	275,3 (94)	274,0 (95)	1571,6 (90)	13428,4
5 (10-20 cm)	5806,8	1,2	3,3	2110,3	247,4 (96)	282,1 (97)	1713,4 (92)	1707,1
5 (20-40 cm)	10140,1	0,6	4,3	2287,8	359,5 (97)	234,2 (97)	2299,9 (92)	5298,2
6 (0-10 cm)	695,9	4,0	124,2	190,7	1,9 (96)	280,0 (96)	40,0 (92)	57,6
6 (10-20 cm)	240,9	0,6	12,8	65,2	nd	122,1 (95)	nd	nd
6 (20-40 cm)	105,4	0,1	3,2	19,8	nd	47,6 (90)	nd	nd
7 (0-10 cm)	2570,6	4,5	12,2	799,2	399,6 (99)	344,8 (98)	351,1 (96)	1332,5
7 (10-20 cm)	1266,7	0,3	3,4	273,3	307,6 (100)	231,7 (100)	147,1 (98)	598,4
7 (20-40 cm)	1270,6	0,4	0,5	237,2	336,8 (100)	310,4 (100)	171,9 (98)	552,4
8 (0-10 cm)	4796,3	1,9	9,2	3193,3	396,7 (93)	288,2 (92)	873,3 (90)	2219,2
8 (10-20 cm)	6062,1	1,5	6,8	2960,7	418,6 (92)	455,3 (92)	833,4 (89)	1628,4
8 (20-40 cm)	2807,4	nd	1,0	1153,3	430,5 (93)	259,7 (93)	402,5 (90)	644,8

⁽¹⁾ Extrações sequenciais: Solúvel (H₂O), Trocável (Ca(NO₃)₂), Carbonatos (Acetato de Sódio), Matéria Orgânica (Hipoclorito de Sódio), Óxidos de Ferro e Alumínio de baixa cristalinidade (Oxalato de Amônio), Óxidos de Alumínio mais cristalinos e caulinita (NaOH 1,25 mol L⁻¹), Residual (HF/HNO₃/H₂O₂). Valores entre parênteses (%) podem ser usados para calcular os teores de Pb (subestimação) caso não houvesse o controle de perda de massa nas amostras nas extrações sequenciais: por exemplo, na extração com NaOH 1,25 mol L⁻¹ na amostra 1 (0 a 10 cm), o teor seria 13% inferior (34,02 mg kg⁻¹) sem o controle de massa. nd = teores não detectados pelo método analítico (ICP - AES).

Os teores de Pb nas frações trocável e solúvel foram baixos (Quadro 3) devido à característica deste metal não permanecer nestas formas por longo período (Alloway, 1993). Porém, nos pontos 3 e 6, ocorreu contribuição mais expressiva da fração trocável nos teores totais (Quadro 4). Mesmo com menor participação em relação ao total (3,5 a 5,2%), o solo 3 apresenta maior risco ambiental na atualidade (atividades paralisadas) que o solo 6, pelos elevados teores de Pb nas frações solução do solo mais trocável (adsorção não específica) (Quadro 3).

Quadro 4 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais em relação ao Pb total dos solos⁽¹⁾

Amostra	Pb-total	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/ HNO ₃ / H ₂ O ₂
	mg kg ⁻¹	%						
1 (0-10 cm)	426,3	0,1	0,0	26,7	11,1	15,9	6,9	39,4
1(10-20 cm)	87,4	0,0	0,5	6,4	13,6	36,0	19,6	23,9
1 (20-40 cm)	33,3	0,8	0,0	4,2	1,3	75,9	0,0	17,8
2 (0-10 cm)	3988,8	0,1	1,9	33,1	22,9	12,7	13,2	16,2
2 (10-20 cm)	2995,4	0,1	0,2	17,3	34,7	10,9	4,2	32,7
2 (20-40 cm)	3123,2	0,0	0,1	11,3	28,9	8,0	39,7	11,9
3 (0-10 cm)	15293,1	0,1	4,1	43,4	22,2	2,5	9,2	18,5
3 (10-20 cm)	17913,2	0,2	3,1	30,0	20,5	2,9	23,5	19,8
3 (20-40 cm)	19434,0	0,2	5,0	53,2	19,0	2,8	2,8	17,1
4 (0-10 cm)	3892,7	0,0	0,1	25,5	27,7	9,8	16,0	20,9
4 (10-20 cm)	7227,9	0,0	0,0	21,4	26,4	6,4	15,0	30,8
4 (20-40 cm)	5021,2	0,0	0,0	19,5	1,9	9,8	25,6	43,2
5 (0-10 cm)	14530,1	0,0	0,0	12,5	1,7	1,7	9,0	75,2
5 (10-20 cm)	5806,8	0,0	0,1	37,9	4,1	4,6	27,1	26,2
5 (20-40 cm)	10140,1	0,0	0,1	24,3	3,5	2,2	21,5	48,5
6 (0-10 cm)	695,9	0,6	18,0	27,7	0,3	40,0	5,6	8,0
6 (10-20 cm)	240,9	0,3	6,4	32,6	0,0	60,7	0,0	0,0
6 (20-40 cm)	105,4	0,1	4,6	28,0	0,0	67,3	0,0	0,0
7 (0-10 cm)	2570,6	0,2	0,4	26,8	12,6	10,8	10,6	38,8
7 (10-20 cm)	1266,7	0,0	0,2	18,7	20,2	15,2	9,2	36,5
7 (20-40 cm)	1270,6	0,0	0,0	15,7	21,6	19,9	10,5	32,2
8 (0-10 cm)	4796,3	0,0	0,1	48,6	5,6	4,0	11,9	29,7
8 (10-20 cm)	6062,1	0,0	0,1	49,8	6,5	7,0	12,5	24,0
8 (20-40 cm)	2807,4	0,0	0,0	42,3	14,7	8,9	13,3	20,8
Média		0,1	1,9	27,4	13,4	18,2	12,8	26,3

⁽¹⁾ Extrações seqüenciais: Solúvel (H₂O), Trocável (Ca(NO₃)₂), Carbonatos (Acetato de Sódio), Matéria Orgânica (Hipoclorito de Sódio), Óxidos de Ferro e Alumínio de baixa cristalinidade (Oxalato de Amônio), Óxidos de Alumínio mais cristalinos e caulinita (NaOH 1,25 mol L⁻¹), Residual (HF/ HNO₃/H₂O₂). Média - contribuição média das extrações seqüenciais no Pb total.

O alto teor de Pb na forma trocável obtido nas amostras de solo 3 pode ser atribuído aos altos teores totais e à presença de esmectita e à alta CTC a pH 7,0 do solo (37,7 a 45,6 cmol_c kg⁻¹ - Quadro 2). O menor pH do solo 6 (Quadro 2) deve ter contribuído para a

manutenção das formas trocáveis de Pb (Quadro 3), principalmente, na camada mais superficial, pelo maior teor de matéria orgânica. Os dados do solo 3 evidenciam que a contaminação da área com Pb particulado (fumaça das chaminés) foi mais prejudicial ao ambiente (maiores teores totais e solução do solo mais trocável) que a destinação de grande volume de rejeitos sobre os solos (p. ex., solo 5). Barros (2008) trabalhou com parte dos solos do presente estudo e interpretou o maior número de bactérias esporuláveis no solo 3 como um mecanismo de resistência desses organismos aos elevados teores de Pb. O solo 6, mesmo estando na direção de passagem das fumaças da chaminé principal, a sua baixa capacidade de armazenamento de Pb deve ter favorecido a passagem contínua e gradual do metal para o nível freático (maior risco ambiental no passado, durante as atividades da fábrica). Adicionalmente, a remediação de ambientes próximos à fábrica são mais difíceis que naqueles com pilhas de rejeitos sobre o solo (possibilidade de remoção direta dos rejeitos e destinação em aterros industriais). Andrade et al. (2009) testou três espécies de plantas para fitorremediação de Pb nos solos da mesma área e concluiu que o girassol acumulou maior quantidade do metal na parte aérea.

Com relação às formas mais estáveis de Pb (precipitado - carbonato; adsorvidos por complexos de esfera interna - matéria orgânica, óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade, óxidos de Al mais cristalinos e caulinita; e na estrutura de minerais - residual), em média, observou-se maior associação aos carbonatos, seguida da fração residual e óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (Quadro 4). A ocorrência de rochas calcárias na região e os elevados valores de pH dos solos (Quadro 2) favorecem a precipitação do Pb na forma de carbonatos (Amaral Sobrinho et al., 2009). Sposito et al. (1982) fizeram a especiação de metais em solos calcários e encontraram Zn e Pb associados principalmente aos carbonatos. Corsi & Landim (2002) obtiveram em sedimentos da região do Vale do Ribeira contribuições de carbonatos (em média 22,36%) semelhantes aos do presente trabalho, porém a maior parte do Pb nos sedimentos estava associada aos óxidos de Fe e Mn.

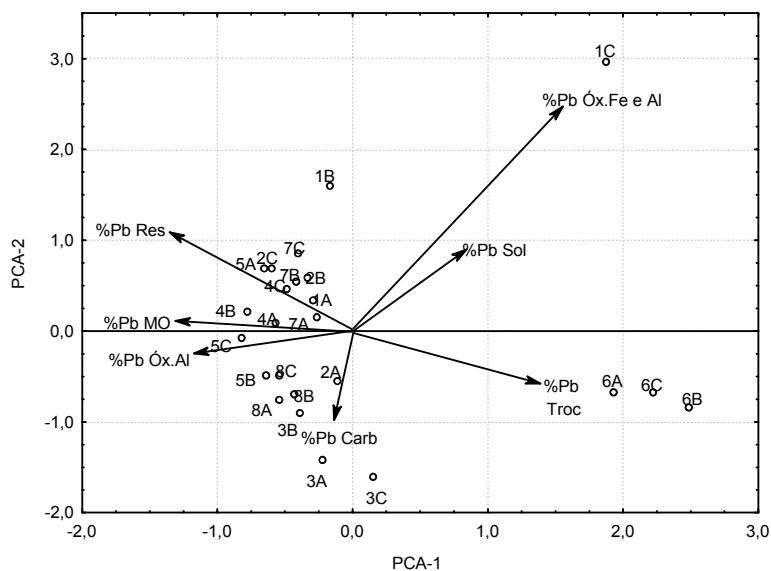
A alta percentagem de Pb-carbonato (Quadro 4), aliado aos altos teores extraídos pelo CH_3COONa (Quadro 3), torna esse ambiente com grandes riscos ambientais caso haja uma acidificação do solo. No solo 5, devido a grande ocorrência de resíduos frescos na superfície e incorporados ao solo (principalmente na superfície), determinou que 75,2% do Pb total está distribuído na fração residual na camada de 0 a 10 cm, o que indica baixa solubilidade desses resíduos. No solo 6 o efeito do material de baixa cristalinidade na retenção de Pb (extração com oxalato de amônio) foi intensificado devido aos seus baixos teores de matéria orgânica e argila. Já no solo 8, área entre a fábrica e o rio Ribeira (Figura 1), onde a principal fonte de Pb

é a água pluvial que lava a fábrica e deságua no rio, as formas solúveis do metal precipitaram com os carbonatos (valores de pH superiores a 8,2) e a extração com CH_3COONa foi responsável por mais de 40% do Pb total (Quadro 4).

A ausência de correlações expressivas e significativas entre os constituintes coloidais do solo (matéria orgânica e minerais de baixa e alta cristalinidades da fração argila - Quadro 2) e as suas respectivas frações na extração sequencial (Quadros 3 e 4) é atribuída a contaminação pontual da área, remoções apenas parciais dos componentes (extrações com baixa energia) e as diferenças qualitativas dos minerais e da fração húmica (área superficial específica, cristalinidade, etc.).

Os resultados das percentagens do Pb total em cada fração foram ordenados por meio da análise por componentes principais (PCA) (Figura 2) onde os componentes principais 1 e 2 (PCA-1 e PCA-2) explicaram 72,48%, sendo que a PCA-1 explicou 50,97% e a PCA-2 21,51% da variabilidade total dos dados. Os escores do componente principal 1 (PCA-1) correlacionaram-se positivamente com a %Pb Sol ($r = 0,78$), %Pb Óx. Fe e Al ($r = 0,77$) e %Pb Troc ($r = 0,70$); negativamente, com a %Pb Óx. Al ($r = -0,86$), %Pb Res ($r = -0,82$) e %Pb MO ($r = -0,71$). A componente principal 2 correlacionou-se negativamente com a %Pb Carb ($r = -0,94$).

Por esta análise observou-se bom agrupamento das amostras do solo 6 (Figura 2). O isolamento dessas amostras no quadrante inferior direito no gráfico da PCA, fortemente influenciado pelas maiores percentagem de Pb trocável; observar a direção da seta de %Pb trocável e os dados do quadro 4. A amostra mais profunda do ponto 1 (20-40 cm) distanciou-se graficamente pois possui características diferenciadas, devido a maior % de Pb ligado aos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (Quadro 4). As altas % Pb carbonato direcionaram as amostras do solo 3 para a parte inferior do gráfico de PCA e as % Pb trocável superiores em relação aos solos 2, 5 e 8, as quais também apresentaram elevadas %Pb carbonato, promoveu o deslocamento dessas amostras para cima, posicionando-as na linha limite dos quadrantes inferior e superior.



NOTA: O número representa o ponto de coleta e a letra a profundidade. (A= 0 a 10 cm; B= 10 a 20 cm; C= 20 a 40 cm).

Figura 2 - Gráfico dos componentes principais (PCA-1 e PCA-2) das amostras e das contribuições percentuais do Pb total em cada fração. Sol. – solúvel; Troc. – trocável; Carb – Carbonatos; MO - Matéria Orgânica; Óx. Fe e Al - Óxidos de Ferro e Alumínio de baixa cristalinidade; Óx. Al - Óxidos de Alumínio mais cristalinos e caulinita; Res – Residual.

Zinco

Guimarães (2007) correlacionou os teores totais de Pb e Zn encontrados nos rejeitos de mineração da Mina do Rocha (Vale do Ribeira) e obteve correlações expressivas entre esses metais (r entre Pb e Zn = 0,90). Tomando os teores das extrações sequenciais de Pb e Zn (Quadro 5) observaram-se correlações significativas entre as frações trocáveis e residuais para esses metais ($r = 0,99$ e $0,84$, respectivamente).

Os maiores teores totais de Zn foram observados na camada mais superficial dos solos (0-10 cm) (Quadro 5). Somente o ponto 3 é que teve certa homogeneidade de valores ao longo do perfil, o que é explicado por sua proximidade à fábrica (Figura 1).

Foi possível observar que existem dois grupos distintos: os solos 3, 5 e 8 são os mais críticos, pois apresentaram concentrações maiores que 400 mg kg^{-1} de Zn, concentração esta acima do limite tóxico às plantas (Mattiazzo et al., 2001), enquadrando-se, segundo Cetesb (2005), em intervenção para uso agrícola. Os demais pontos estão dentro do limite de qualidade de solo estabelecidos por esse órgão ambiental e o menor teor de argila e matéria orgânica do solo 6 não permitiram o acúmulo de Zn nas amostras.

Quadro 5 - Teores de Zn total e obtidos nas extrações sequenciais das amostras dos solos⁽¹⁾

Amostra	Zn-total	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/ HNO ₃ / H ₂ O ₂
	mg kg ⁻¹							
1 (0-10 cm)	70,0	1,2	nd	24,4	7,7	37,4	nd	57,0
1(10-20 cm)	16,6	1,3	nd	nd	nd	nd	nd	17,8
1 (20-40 cm)	8,8	1,5	nd	23,3	0,9	9,1	nd	22,0
2 (0-10 cm)	135,6	1,8	16,2	0,0	nd	22,2	nd	66,5
2 (10-20 cm)	92,4	0,4	4,7	0,0	nd	2,1	nd	170,0
2 (20-40 cm)	83,2	0,4	10,6	3,0	5,2	2,9	38,1	88,4
3 (0-10 cm)	1361,4	4,3	206,9	191,4	177,9	361,1	32,7	517,5
3 (10-20 cm)	1618,6	4,5	199,9	198,0	189,0	527,6	48,5	524,7
3 (20-40 cm)	1481,4	4,9	237,3	211,9	156,6	458,8	nd	510,1
4 (0-10 cm)	142,7	0,3	nd	8,5	26,2	64,0	nd	93,0
4 (10-20 cm)	45,8	nd	nd	4,6	17,2	18,9	nd	58,1
4 (20-40 cm)	50,0	nd	2,2	46,7	nd	89,4	nd	68,2
5 (0-10 cm)	19719,7	9,3	16,4	2354,1	316,6	622,8	815,1	20257,8
5 (10-20 cm)	1471,1	0,9	nd	67,8	nd	221,6	42,6	814,2
5 (20-40 cm)	1143,4	0,3	nd	51,9	nd	486,1	30,1	729,1
6 (0-10 cm)	nd	0,2	40,2	64,8	nd	55,0	nd	nd
6 (10-20 cm)	nd	0,3	12,3	21,0	nd	86,8	nd	nd
6 (20-40 cm)	nd	0,2	0,2	nd	nd	28,2	nd	nd
7 (0-10 cm)	234,6	1,6	nd	25,9	10,9	99,3	nd	160,8
7 (10-20 cm)	44,1	0,1	nd	nd	nd	0,7	nd	48,4
7 (20-40 cm)	60,3	0,3	nd	9,1	15,0	27,3	nd	54,7
8 (0-10 cm)	3778,2	0,8	5,1	538,0	78,8	694,7	36,6	5961,9
8 (10-20 cm)	3118,9	0,6	8,7	385,0	75,4	817,7	39,4	2024,1
8 (20-40 cm)	1926,0	0,1	nd	192,5	102,5	374,8	9,5	1345,1

⁽¹⁾ Extrações sequenciais: Solúvel (H₂O), Trocável (Ca(NO₃)₂), Carbonatos (Acetato de Sódio), Matéria Orgânica (Hipoclorito de Sódio), Óxidos de Ferro e Alumínio de baixa cristalinidade (Oxalato de Amônio), Óxidos de Alumínio mais cristalinos e caulinita (NaOH 1,25 mol L⁻¹), Residual (HF/ HNO₃/H₂O₂). nd = teores não detectados pelo método analítico (ICP-AES).

Quanto à fração solúvel, o solo 1 foi o que teve a maior contribuição em relação ao Zn total do solo (Quadro 6), porém estes valores não representam potencial poluidor, visto que o teor total de Zn neste ponto é baixo.

Em relação ao Pb, verificou-se a tendência dos solos mais contaminados apresentarem Zn em formas mais insolúveis, aumentando a participação da fração residual nos teores totais (Quadros 5 e 6). Gomes et al. (1997) atribui as elevadas concentrações de metais pesados associados à fração residual, freqüentemente, à baixa capacidade de solubilização da fração óxidos de ferro cristalinos, pela solução extratora. Quando o pH do solo é elevado (próximo ou acima da neutralidade), o Zn é mais adsorvido pelos óxidos e hidróxidos de Fe, de Al e de Mn (Stahl & James, 1991; Zhang et al. (1997). Sims (1986) trabalhou com solo arenoso com baixo teor de matéria orgânica e verificou que, numa variação de pH de 4,8 a 7,7, o Zn ligado aos óxidos de ferro amorfos aumentou de 4 para 26%, enquanto o Zn trocável diminuiu de 42

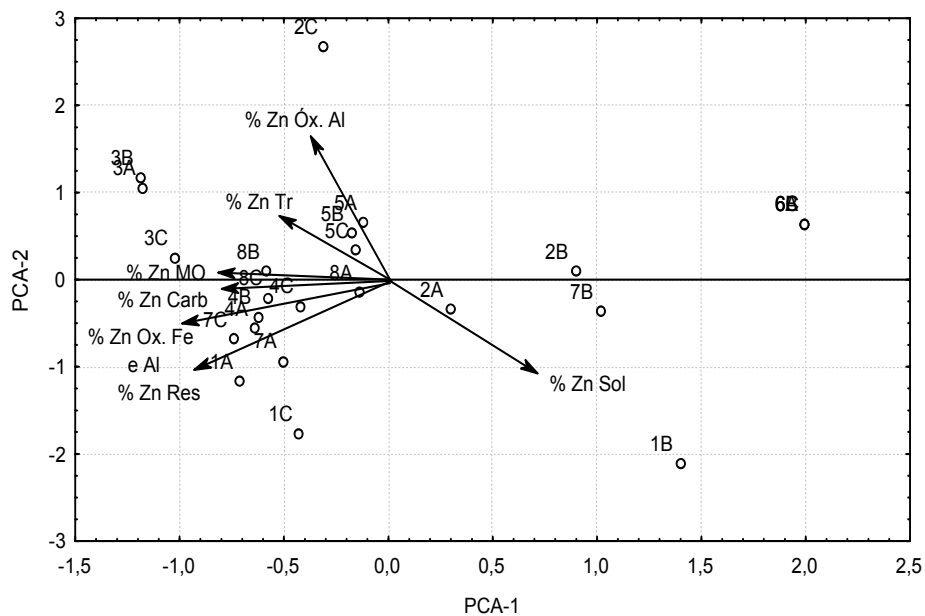
para 1%, respectivamente. A pequena contribuição do Zn presente na fração dos óxidos de alumínio mais cristalinos e caulinita (Quadro 6), possivelmente, deve-se a remoção prévia dos óxidos de Fe e Al mais reativos com oxalato de amônio.

Quadro 6 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais em relação ao Zn total dos solos⁽¹⁾

Amostra	Zn- total	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/ HNO ₃ / H ₂ O ₂
	mg kg ⁻¹	-----%						
1 (0-10 cm)	70,0	1,0	0,0	20,3	6,3	30,4	0,0	42,1
1(10-20 cm)	16,6	7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	92,3
1 (20-40 cm)	8,8	2,7	0,0	42,8	1,7	16,4	0,0	36,4
2 (0-10 cm)	135,6	1,8	16,6	0,0	0,0	22,1	0,0	59,5
2 (10-20 cm)	92,4	0,3	2,9	0,0	0,0	1,3	0,0	95,5
2 (20-40 cm)	83,2	0,3	7,7	2,2	3,7	2,0	25,8	58,4
3 (0-10 cm)	1361,4	0,3	14,9	13,8	12,3	24,8	2,1	31,8
3 (10-20 cm)	1618,6	0,3	12,6	12,5	11,5	31,8	2,8	28,6
3 (20-40 cm)	1481,4	0,3	15,9	14,2	10,1	29,7	0,0	29,7
4 (0-10 cm)	142,7	0,2	0,0	4,8	14,0	34,1	0,0	47,0
4 (10-20 cm)	45,8	0,0	0,0	5,1	17,9	19,7	0,0	57,3
4 (20-40 cm)	50,0	0,0	1,2	24,9	0,0	42,7	0,0	31,3
5 (0-10 cm)	19719,7	0,0	0,1	11,0	1,4	2,7	3,3	81,4
5 (10-20 cm)	1471,1	0,1	0,0	6,7	0,0	20,2	3,7	69,3
5 (20-40 cm)	1143,4	0,0	0,0	4,5	0,0	38,3	2,3	54,9
6 (0-10 cm)	nd	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6 (10-20 cm)	nd	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6 (20-40 cm)	nd	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7 (0-10 cm)	234,6	0,6	0,0	9,6	3,8	34,5	0,0	51,6
7 (10-20 cm)	44,1	0,3	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	98,1
7 (20-40 cm)	60,3	0,3	0,0	9,2	14,8	26,8	0,0	48,9
8 (0-10 cm)	3778,2	0,0	0,1	8,2	1,1	9,8	0,5	80,3
8 (10-20 cm)	3118,9	0,0	0,3	12,8	2,3	24,8	1,2	58,7
8 (20-40 cm)	1926,0	0,0	0,0	10,5	5,2	19,1	0,5	64,7
Média		0,7	3,0	8,9	4,4	18,0	1,8	50,1

Extrações seqüenciais: Solúvel (H₂O), Trocável (Ca(NO₃)₂), Carbonatos (Acetato de Sódio), Matéria Orgânica (Hipoclorito de Sódio), Óxidos de Ferro e Alumínio de baixa cristalinidade (Oxalato de Amônio), Óxidos de Alumínio mais cristalinos e caulinita (NaOH 1,25 mol L⁻¹), Residual (HF/ HNO₃/H₂O₂).

Os componentes principais 1 e 2 (PCA-1 e PCA-2) explicaram 55,83%, sendo que a PCA-1 explicou 37,70% e a PCA-2 18,13% da variabilidade total dos dados. Para o Zn não foi possível um bom agrupamento dos dados (Figura 3). As amostras do ponto 6, por não apresentarem Zn ficaram todas no mesmo ponto do gráfico. O ponto 1 (10-20 cm) ficou visualmente mais deslocado, devido a considerável contribuição da fração solúvel (Figura 3 e Quadro 6). Todas as amostras do ponto 5 ficaram próximas umas das outras, em função da similaridade da % Zn óxidos de Al e caulinita.



NOTA: O número representa o ponto de coleta e a letra a profundidade. (A= 0 a 10 cm; B= 10 a 20 cm; C= 20 a 40 cm).

Figura 3 - Gráfico dos componentes principais (PCA-1 e PCA-2) das contribuições percentuais de Zn em cada fração, considerando 7 fatores. Sol. – solúvel; Troc. – trocável; Carb – Carbonatos; MO - Matéria Orgânica; Óx. Fe e Al - Óxidos de Ferro e Alumínio de baixa cristalinidade; Óx. Al - Óxidos de Alumínio mais cristalinos e caulinita; Res – Residual.

3.4 CONCLUSÕES

1. A contaminação dos solos argilosos próximos à fábrica por materiais particulados das chaminés mostrou-se mais prejudicial ao ambiente em virtude dos maiores teores totais e de formas de maior solubilidade (solução do solo mais trocável).
2. Houve maior associação do Pb aos carbonatos, seguida da fração residual e óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade. A alta percentagem de Pb associado aos carbonatos torna esse ambiente com grandes riscos ambientais caso haja uma acidificação do solo. O Zn apresentou-se em formas mais insolúveis, aumentando a participação da fração residual nos teores totais.
3. A análise por componentes principais foi sensível às diferentes formas de Pb nos solos, pois promoveu o agrupamento das amostras, principalmente, em função das percentagens (participação em relação aos teores totais) trocáveis, ligadas aos óxidos de Fe e Al e ligadas aos carbonatos.
4. É necessário realizar a etapa de pesagem das amostras antes e após cada etapa da extração sequencial para evitar erros e assim dar maior confiabilidade aos resultados, expressando-se os reais teores dos metais em cada fração.

3.5 LITERATURA CITADA

- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, 1993. 339p.
- AMACHER, M.C. Nickel, Cadmium and Lead. In: SPARKS, D.L., ed. Methods of soil analysis. Chemical Methods. Part 3. Madison, Soil Science Society of America, 1996. p.739-768.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M. & OLIVEIRA, C. Formas químicas de zinco e sua absorção por plantas de milho cultivadas em solo tratado com resíduo siderúrgico. R. Bras. Ci. Solo, 18:313-320, 1994.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M. & LÃ, O.R. Química dos metais pesados nos solos. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.. (Ed.). Química e Mineralogia do Solo: Parte II - Aplicações. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v. 2, p. 249-312.
- ANDRADE, M. G.; MELO, V.F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P & REISMANN, C.B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - Fitoextração. R. Bras. Ci. Solo, 33(6) (fase de prova tipográfica), 2009.
- BAFFI, F.; IANNI, C.; RAVERA, M.; SOGGIA, F. & MAGI, E. Evaluation of the acetate buffer attack. of a sequential extraction scheme for marine paniculate. Anal. Chem. Acta., 360:27-34, 1998.
- BOSSO, S.T. & ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (Bio) disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. Quim. Nova, 31:394-400, 2008.
- BURGESS, W.A. Recognition of health in hazards in industry: a review of materials and processes. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 537p.
- CAMARGO, M.S. de; ANJOS, A.R.M.dos; ROSSI, C. & MALAVOLTA, E. Adubação fosfatada e metais pesados em Latossolo cultivado com arroz. Sci. Agric., 57: 513-518, 2000.
- CASALI, C. A.; MOTERLE, D.F.; RHEINHEIMER, D.S. dos; BRUNETTO, G.; CORCINI, A.L.M.; KAMINSKI, J. & MELO, G.W.B. de. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. R. Bras. Ci. Solo, 32:1479-1487, 2008.
- CASSIANO, A.M. Fontes de contaminação por metais pesados na bacia do rio Ribeira (SP-PR): estratégias para remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag. São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, 2001. 159p. (Tese de Doutorado)
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Decisão de diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 20 abr. 2009.

- CORSI, A.C. & LANDIM, P.M.B. Fluvial transport of lead, zinc and copper contents in polluted mining regions. *Environ. Geol.*, 41:833-841, 2002.
- EYSINK, G.G.J. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Igunde-Cananéia. *Revista CETESB de Tecnologia*, 2:6-13, 1988.
- GOLOBOÈANIN, D.D.; ŠKRIBÆ, B.D. & MILJEVIÆ, N.R. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems*, 72:219-223, 2004.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, G.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:543-551, 1997.
- GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – Rio Ribeira do Iguape-SP. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2007. 160p. (Tese de Doutorado)
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC, 2001. 413p.
- KEDE, M.L.F.M.; MOREIRA, J.C.; MAVROPOULOS, E.; ROSSI, A.M.; BERTOLINO, L.C.; PEREZ, D.V. & ROCHA, N.C.C. Estudo do comportamento do chumbo em latossolos brasileiros tratados com fosfatos: contribuições para a remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova*, 31:579-584, 2008.
- KIM, N.D. & HILL, S.J. Sorption of lead and thallium on borosilicate glass and polypropylene: implications for analytical chemistry and soil science. *Environ. Technol.*, 14:1015-1026, 1993.
- KOTAS, J. & STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107:263-283, 2000.
- KUMMER, L. Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis (PR). Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2008. 77p. (Dissertação Mestrado)
- LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L., ed. *Methods of soil analysis. Parte 2: Chemical and microbiological properties*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.1-12.
- LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M.B.O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F.D. & BARRERA, P.B. Especificação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo Método Tessier. *Quim. Nova*, 24: 734-742, 2001.
- MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 31:255-270, 1993.
- MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S. & CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.

- van & ABREU, C.A., ed. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal, CNPq; Fapesp; Potafos, 2001. p. 222.
- MOITA NETO, J.M. & MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Quim. Nova*, 21:467-469, 1998.
- NACHIGALL, G.R.; NOGUEIROL, R.C. & ALLEONI, L.R.F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. *Pesq. Agropec. Bras.*, 42:427-434, 2007.
- NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. & NEVES, J.C.L. Dessorção, extração e fracionamento de manganês em Latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:589-597, 2002.
- OLIVEIRA, M.A.F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W. & DAITX, E.C. Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira. *Geol. USP Ser. Cient.*, 2:161-170, 2002.
- PANDOLFO, C.M.; CERETTA, C.A.; MASSIGNAM, A.M.; VEIGA, M. & MOREIRA, I.C.L. Análise ambiental do uso de fontes de nutrientes associados a sistemas de manejo do solo. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 12:512-519, 2008.
- PICKERING, W.F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 12:233-266, 1981.
- RAKASASALAYA, M.; LANGDON, A.G. & KIM, N.D. Assessment of the extend of lead distribution during sequential extraction by two different methods. *Anal. Chim. Acta*, 332:1-14, 1996.
- ROCA, J. & POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants in a sewage sludge-amended soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22:2119-2136, 1991.
- SAHUQUILLO, A.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R.P.; DAVIDSON, C.M. & URE, A.M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 382:317-327, 1999.
- SANTOS, J. S. dos; SANTOS, M.L.P. dos & OLIVEIRA, E. de. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais. *Quim. Nova*, 31:1107-1111, 2008.
- SHAN, X.Q. & CHEN, B. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.* 65:802-807, 1993.
- SHIOWATANA, J.; TANTIDANAI, N.; NOOKABKAEW, S. & NACAPRICHA, D.A. Novel Continuous-Flow Sequential Extraction Procedure for Metal Speciation in Solids. *J. Environ. Qual.*, 30:1195-1205, 2001.
- SHUMAN, L.M. Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sc.*, 127:10-17, 1979.

- SIMS, J.T. & JOHNSON, G.V. Micronutrients soil tests. In: MORTVERDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., ed. Micronutrients in agriculture. Madison, SSSA, 1991. p.427-472.
- SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:367-373, 1986.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:260-264, 1982.
- STAHL, R.S. & JAMES, B.R. Zinc sorption by iron-oxide-coated sand as a function of pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1287-1290, 1991.
- SUN, B.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E. & McGRATH, S.P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.*, 113:111-120, 2001.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- TU, Q.; SHAN, X.Q.; QIAN, J. & NI, Z.M. Trace metal redistribution during extraction of model soils by acetic acid/sodium acetate. *Anal. Chem.*, 66:3562-3598, 1994.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S.EPA. Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Washington, DC, Revision 1, 2007. 30 p. Acesso em 07 mar. 2008.
- VALLADARES, G.S.; GOMES, E.G.; MELLO, J.C.C.B.S. de; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. dos; EBELING, A.G. & BENITES, V.M. Análise dos componentes principais e métodos multicritério ordinais no estudo de organossolos e solos afins. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:285-296, 2008.
- WELCH, J.E. & LUND, L.J. Zinc movement in sewage-sludgetreated soil as influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level. *Soil Science*, 147:208-214, 1989.
- YAMASHITA, D.M. Mobilidade de arsênio e metais pesados em solos do Vale do Ribeira, Iporanga, SP. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 69p. (Dissertação de Mestrado)
- ZHANG, M.; ALVA, A.K.; LI, Y.C. & CALVERT, D.V. Chemical association of Cu, Zn, Mn and Pb in selectec sandy citrus soils. *Soil Sci.*, 162:181-188, 1997.
- ZHANG, M.; LI, W.; YANG, Y.; CHEN, B. & SONG, F. Effects of readily dispersible colloid on adsorption and transport of Zn, Cu, and Pb in soils. *Environment International*, 31:840-844, 2005.

CAPÍTULO 4 - ASSOCIAÇÃO DE CHUMBO E ZINCO COM A MATÉRIA ORGÂNICA E MINERAIS DE SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE METAIS PESADOS

RESUMO

Além das formas mais reativas no solo (adsorção de esferas externa e interna aos colóides orgânicos e minerais), os metais podem ocorrer na estrutura dos minerais, normalmente, por substituição isomórfica, e a soma de todas essas formas define seus teores totais em diferentes frações do solo. O objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia de fracionamento químico, empregando métodos com maior poder de extração (modificações ao método proposto por Melo et al., 2002), para remover completamente a fase orgânica e diferentes fases minerais e determinar os teores totais de Zn e Pb associados a cada fração. Utilizou-se a difratometria de raios X para acompanhar as possíveis variações mineralógicas durante as extrações sequenciais. Foram retiradas amostras (camadas de 0 a 10, 10 a 20 e 20 a 40 cm) de oito perfis de solos de área de mineração e metalurgia de Pb, no município de Adrianópolis (PR), Vale do Rio Ribeira. Foram determinados os teores de Pb e Zn totais e nas seguintes frações (extrações sequenciais): trocável; carbonatos; matéria orgânica; óxidos de Fe amorfos e cristalinos; óxidos de Al, aluminossilicatos amorfos e caulinita; residual. Os teores totais (extração com HF) máximos de Pb e Zn nos solos foram de 19.434,0 e de 19.719,7 mg kg⁻¹, respectivamente, o que evidenciou a intensa contaminação da área. A remoção completa da matéria orgânica e das fases minerais nas extrações sequenciais resultou na baixa participação da forma residual de Zn e Pb nos teores totais desses metais nos solos: em relação a fase mineral tem-se menor associação dos metais aos minerais primários, argilas do tipo 2:1 e óxidos refratários. Para solos que não tenham rochas calcárias no material de origem, a exclusão da extração com acetato de Na pH 5,0, que em razão de sua baixa seletividade às formas de Zn e Pb ligados aos carbonatos, promoveu também a liberação desses metais das fases orgânica e óxidos de Fe, aumentaria a eficiência do método sequencial proposto. A maior ocorrência de Zn do que de Pb na estrutura dos óxidos de Fe por substituição isomórfica foi atribuída a menor diferença de raio iônico do primeiro metal em relação ao Fe. O predomínio de caulinita na fração argila foi responsável pela alta liberação de Pb (adsorção específica) na extração com NaOH 5 mol L⁻¹.

Termos de indexação: substituição isomórfica; análise sequencial; óxidos de Fe; caulinita.

SUMMARY: ASSOCIATION OF LEAD AND ZINC WITH ORGANIC MATTER AND MINERAL OF SOILS FROM MINING AND PROCESSING HEAVY METALS AREA

In addition to the more reactive forms in the soil (adsorption of external and internal spheres of organic and minerals colloids), the metals can occur in the structure of minerals, usually by isomorphous substitution, and the sum of all these forms define their total contents in different fractions of soil. The aim of this work was to propose a methodology for chemical fractionation, using methods with more powerful of extraction (modifications to the method proposed by Melo et al., 2002), to remove completely the organic phase and different mineral phases and to determine the total concentration of Zn and Pb associated in each fraction. X-ray diffraction was utilized to observe possible mineralogical changes during the sequential extractions. The soil samples (0 to 10, 10 to 20 and 20 to 40 cm) were taken from eight locations of a Pb mining and processing area in Adrianópolis (PR), Vale do Ribeira. Were determined the contents of Pb and Zn total and in the following fractions (sequential extraction): exchangeable; carbonates; organic matter; oxides of Fe amorphous and crystalline; oxide of Al; amorphous aluminosilicates and kaolinite; residual. The major total levels (extraction with HF) of Pb and Zn in soils were 19,434 and 19,719 mg kg⁻¹, respectively, which showed the intense contamination of the area. The complete removal of organic matter and mineral phases in sequential extractions resulted in low participation of the residual form of Zn and Pb in the total levels of these metals in the soil: in relation to the mineral phase there is a lower association of metals with primary minerals, clays 2:1 and refractory oxides. For soils that do not have limestone in the source material, the excluding of extraction with acetate of Sodium pH 5.0, which due to its low selectivity to the forms of Zn and Pb associated to carbonates, promoted also the release of these metal in organic phases and iron oxides phases, would increase the efficiency of the sequential method proposed. The major occurrence of Zn than Pb in the structure of iron oxides by isomorphous substitution was given to the smaller difference in ionic radius of the first metal by Fe. The predominance of kaolinite in the clay fraction was responsible for the high release of Pb (specific adsorption) in the extraction with NaOH 5 mol L⁻¹.

Index terms: *isomorphous substitution, sequential analysis; iron oxide, kaolinite.*

4.1 INTRODUÇÃO

No município de Adrianópolis foram desenvolvidas as atividades de mineração e metalurgia de primeira fusão de Pb, sendo a área total da empresa de 485,5 ha. Tal atividade

teve início em 1945, e ocorreu de forma inadequada, sem controle efetivo, quanto aos cuidados com o meio ambiente. O mineral de interesse econômico na área foi a galena (PbS), associada a rochas carbonáticas (Moraes, 1997; Silva, 1997). A jazida no município de Adrianópolis (Painéis de Brejaúvas) foi responsável por cerca de 55 % da produção de Pb do Vale do Ribeira; foram extraídos aproximadamente 1.330.000 t de minério, com teor médio de 69 g kg⁻¹ de Pb (Moraes, 1997). Em 1995 a mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem nenhuma proteção, cerca de 177.000 t de resíduos de beneficiamento de Pb (Eysink, 1988; Cassiano, 2001). Tessler et al. (1987) e Eysink et al. (1988) demonstraram que os sedimentos do rio Ribeira apresentavam elevados teores de metais pesados, principalmente Pb, em locais próximos à fábrica.

Os dados dos trabalhos de Barros (2008), Kummer (2008), Andrade (2009) e Andrade et al. (2009a,b) mostraram expressiva difusão de Pb e Zn, provenientes das pilhas de resíduos espalhadas na área e de formas particuladas emitidas pelas chaminés da fábrica, nos solos, águas e sedimentos, o que contribuiu para a entrada desses poluentes na cadeia trófica, interferindo negativamente no desenvolvimento de plantas, microrganismos e da mesofauna edáfica do solo.

Os metais ocorrem nos solos sob diferentes formas, podendo ser separadas utilizando-se técnicas de fracionamento que permitem inferir sobre a concentração do elemento em diferentes frações orgânicas e minerais do solo (Tessier et al., 1979; Shuman, 1979; Sposito et al., 1982; Mattiazzo et al., 2001). Esta determinação é importante para avaliar a potencialidade dos solos em disponibilizar tais elementos para os organismos e para as águas subterrâneas (Wowk & Melo, 2005; Nascimento et al., 2006; Oliveira & Nascimento, 2006). A extração seqüencial, por ser um fracionamento químico definido operacionalmente, apresenta resultados que são dependentes de características do processo de extração, tais como: tipo, concentração e pH dos reagentes, relação amostra-extrator, tempo de extração, temperatura, métodos de agitação e separação das formas, entre outros (Shiowatana et al., 2001).

Existem diversos métodos de especiação propostos na literatura, porém não há uma uniformidade dos procedimentos de fracionamento e cada pesquisador usa seu próprio esquema ou uma modificação de um modelo previamente desenvolvido (Bertoni, 2003). Dentre os vários procedimentos existentes, os mais usados são os propostos por Tessier et al. (1979), Shuman (1979), Sposito et al. (1982) e Miller et al (1986). As frações consideradas na maioria dos métodos são: trocável, ligados aos carbonatos, ligados aos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, ligada organicamente e residual. Nestas metodologias, a extração dos seus

constituintes é apenas parcial devido à natureza dos tratamentos usados. Por exemplo, para determinação da fração de metais pesados reativos ligados aos óxidos de Fe, normalmente, usa-se soluções diluídas de oxalato de amônio. Esse extrator é eficiente apenas na solubilização de óxidos de Fe de baixa cristalinidade (p. ex. ferrihidrita) (Norrish & Taylor, 1961). Adicionalmente, a solução pode extrair metais pesados adsorvidos especificamente na superfície dos óxidos de Fe cristalinos, mas não aqueles presentes no interior da estrutura, por substituição isomórfica ao Fe^{3+} . A extração completa dos óxidos de Fe cristalinos (hematita e goethita) é obtida apenas com a utilização de agentes redutores fortes, como o ditionito de sódio (extração com ditionito-citrato-bicarbonato) (Mehra & Jackson, 1960). Mesmo extraindo grande parte de matéria orgânica utilizando-se solução de hipoclorito concentrado, comumente verifica-se a permanência da coloração escura até a fase residual. Portanto, a perda de massa da amostra ao longo das extrações seqüencial propostas por estas metodologias, provavelmente, não representam a extração total dos constituintes em cada etapa.

Dessa forma, o termo mais apropriado para as extrações seqüenciais usualmente empregadas para especiação de metais pesados (Tessier et al., 1979; Shuman, 1979; Sposito et al., 1982; Miller et al., 1986; Mann & Ritche, 1993) seria a liberação de formas mais reativas (não totais) dos metais pesados em vários constituintes do solo.

Então, o objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia de fracionamento químico, empregando métodos com maior poder de extração para determinar os teores totais de Zn e Pb na matéria orgânica e nas diferentes fases minerais. Utilizou-se a difratometria de raios X para acompanhar as possíveis variações mineralógicas durante as extrações seqüenciais.

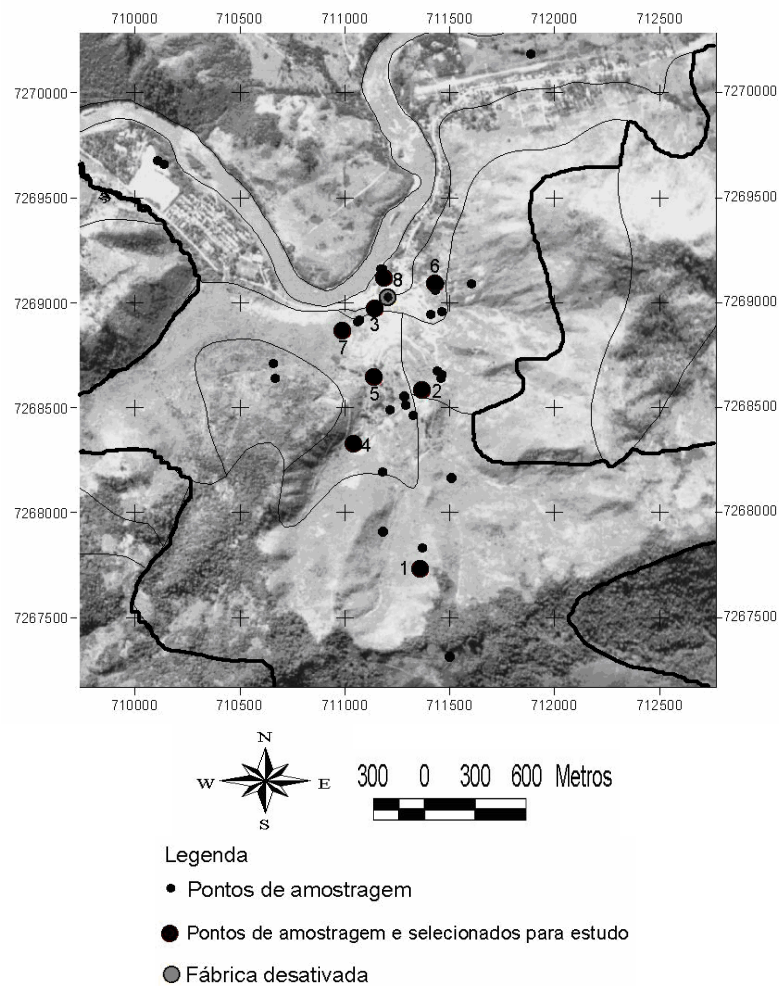
4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo e amostragem dos solos

A área situa-se no município de Adrianópolis (PR), na localidade de Panelas de Brejaúvas, distante 12 quilômetros da cidade e próxima às margens do rio Ribeira, fronteira com o Estado de São Paulo. Segundo Maack (1981) a sub-bacia hidrográfica do rio Ribeira pertence à Bacia Hidrográfica do Atlântico, e é formada pelo ribeirão Ribeirinha e o rio Açungui e seus afluentes. A área de influência do rio Ribeira é de 9.929 km², abrangendo a porção mais setentrional da área considerada. A quadrícula de Adrianópolis apresenta geologia complexa, com as seguintes formações e litologias em ordem decrescente de ocorrência (Daitx, 1996; Oliveira et al., 2002): 1) complexos granitóides (Três Córregos e Cunhaporanga); 2) dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico; 3) rochas vulcano-

sedimentar, com domínio de rochas psamo-pelíticas; 4) carbonatos e rochas psamo-pelíticas; 5) gnaisses variados, xistos e quartzitos de baixo a médio grau metamórfico e; 6) metabrechas, metaconglomerados e metapelitos.

O estudo foi desenvolvido a partir de 8 perfis de solos de diferentes locais dentro de área de mineração e metalurgia de Pb (Figura 1 e Quadro 1). Foram coletadas amostras nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-40 cm de profundidade. Depois da coleta, os solos foram secos ao ar e passados em peneira com malha de 2 mm (TFSA). A textura e características químicas da TFSA e mineralogia da argila das amostras são apresentadas no quadro 2 e os detalhes metodológicos são obtidos em Kummer (2008).



NOTA: linha preta fina: compartimentos geomorfológicos; linha preta mais grossa: área de maior impacto das atividades de mineração e metalurgia de Pb; pontos menores em preto: pontos selecionados para coleta de solo em estudo preliminar; pontos maiores em preto: pontos de amostragem de solo para o presente estudo.

Base cartográfica: Carta de Apiaí, IBGE, Secretaria de Planejamento da Presidência da República.

Sistema de Projeção: Universal Transversa de Mercator. Datum: SAD-69.

Figura 1 - Foto aérea georeferenciada com os compartimentos geomorfológicos, a localização da fábrica desativada e os pontos de amostragem.

Quadro 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo.

Local	UTM (22J)		Altitude		Observações
	N-S (m) Latitude	E-W (m) Longitude			
1	7267313 S	711502 W	546 m	Neossolo Litólico	Solo de referência sob mata nativa, com teores de metais pesados supostamente naturais. Graças a grande altitude do local em relação à fábrica (diferença de cota de 380 m), não havia evidências da influência direta das atividades de mineração no solo.
2	7268164	711513	326 m	Cambissolo Háplico	Posição intermediária da encosta, representando condição onde ocorreu incorporação de rejeito grosseiro e de coloração escura no perfil de solo, devido a deposição de colúvio das áreas mais altas.
3	7268555	711287	165 m	Neossolo Litólico	Próximo à fábrica (Figura 1), com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Esse local representou os solos que potencialmente receberam deposição de material particulado oriundos do processo de fusão do Pb, por meio da emissão de fumaça pelas chaminés.
4	7267907	711187	327 m	Mistura de solo mais rejeito fino	Vale soterrado com pilhas de rejeitos, misturados ao solo. Como resultado, a camada de coleta de amostra (0 a 40 cm) não apresentava estrutura e horizontes pedogenéticos.
5	7268070	711360	316 m	Mistura de solo mais rejeito grosseiro	Grande ocorrência de rejeito na superfície do solo (argiloso). Como resultado, a camada de coleta de amostra (0 a 40 cm) não apresentava estrutura e horizontes pedogenéticos.
6	7268671	711572	202 m	Neossolo Quartzarênico	Encontrava-se sob condições similares ao ponto 3. Solo arenoso à esquerda, próximo à fábrica e sujeito à contaminação com Pb particulado de deposição atmosférica.
7	7268499	711158	194 m	Cambissolo Háplico	Solo argiloso com horizontes pedogenéticos preservados, próximo ao ponto 3.
8	7268701	711331	157 m	Neossolo Flúvico	Faixa entre a fábrica e o rio Ribeira, solos de textura média/arenosa. Foi escolhido para análise da contaminação pelas águas pluviais que passam pela fábrica e escorrem na superfície do solo até o rio Ribeira.

Quadro 2 - Análises químicas e textural da TFSA e mineralógicas da fração argila das amostras dos solos⁽¹⁾

Amostra	pH H ₂ O	CTC pH 7,0 cmol _c dm ⁻³	C.O. g dm ⁻³	Areia	Argila	-----g kg ⁻¹ -----				
						Ct	Gb	Hm	Gt	Material amorfo
1 (0-10 cm)	6,7	31,7	45,0	162	477	537,4	35,9	19,7	7,8	55,6
1 (10-20 cm)	6,4	29,3	29,3	169	507	541,6	34,4	33,1	7,7	75,3
1 (20-40 cm)	6,8	31,2	26,9	170	516	534,2	33,4	19,0	4,1	50,0
2 (0-10 cm)	6,6	34,7	37,7	98	441	438,6	51,3	9,7	21,4	57,8
2 (10-20 cm)	7,3	34,4	28,1	106	453	423,3	50,0	19,4	30,4	54,6
2 (20-40 cm)	7,7	30,5	19,0	89	440	441,6	40,0	10,6	31,8	44,6
3 (0-10 cm)	6,9	29,2	45,6	204	434	534,4	43,7	14,1	11,8	54,1
3 (10-20 cm)	6,8	29,1	37,7	204	464	535,5	36,2	23,0	17,1	42,6
3 (20-40 cm)	6,8	28,9	37,7	188	424	518,5	41,2	21,5	18,4	26,4
4 (0-10 cm)	8,4	25,5	26,3	179	266	494,8	39,5	0,0	36,8	60,6
4 (10-20 cm)	8,3	35,5	6,3	120	212	441,3	29,3	0,1	27,6	86,2
4 (20-40 cm)	8,4	31,3	6,3	99	255	497,8	39,9	3,1	41,8	34,7
5 (0-10 cm)	8,3	11,3	28,1	807	48	443,4	35,1	3,2	37,9	96,9
5 (10-20 cm)	8,3	26,4	20,8	336	349	532,4	45,4	0,8	41,4	26,0
5 (20-40 cm)	8,0	30,5	13,0	184	313	445,0	46,1	4,8	27,3	19,9
6 (0-10 cm)	4,9	7,5	11,8	730	124	525,6	21,2	0,0	41,1	58,4
6 (10-20 cm)	4,6	4,3	6,9	747	95	505,8	16,2	0,0	27,4	102,4
6 (20-40 cm)	4,6	3,5	6,3	777	64	494,0	24,4	0,0	41,2	75,2
7 (0-10 cm)	8,3	27,1	30,5	151	483	595,2	34,8	19,2	22,2	69,4
7 (10-20 cm)	8,3	29,5	18,4	125	515	601,8	32,7	13,6	28,6	61,7
7 (20-40 cm)	8,2	30,7	18,4	117	549	674,5	45,5	10,5	26,9	61,1
8 (0-10 cm)	8,3	13,3	20,8	586	149	501,8	32,2	0,0	38,5	71,9
8 (10-20 cm)	8,3	14,0	20,8	553	206	509,1	40,2	0,0	45,4	91,1
8 (20-40 cm)	8,2	21,9	17,8	353	318	538,3	21,5	7,6	35,1	79,8

⁽¹⁾ C.O. - carbono orgânico, Ct - caulinita, Gb - gibbsita, Hm - hematita, Gt - goethita, Material amorfo - extração com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹.

Teores totais de Pb e Zn

A digestão das amostras foi realizada em forno de microondas (Milestone Ethos Plus), colocando-se 0,25 g de solo, previamente seco a 60 °C por 24 h, na presença de 4 mL de HNO₃, 3 mL de HF e 1 mL de H₂O₂ (30% v/v) (Lim e Jackson, 1986, com adaptações). Os frascos foram submetidos a aquecimento por 10 min a uma potência de 1.000 W até atingir a temperatura de 200±2 °C, a qual foi mantida por mais 20 min. Após 30 min de resfriamento das amostras no interior do aparelho, a suspensão foi filtrada para separar possível material residual refratário (p. ex. óxidos de Ti). Aferiu-se a massa do extrato para aproximadamente 15 g com água deionizada. O volume foi determinado com base na massa e densidade do líquido. Os teores de Zn e Pb foram determinados por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). No momento da leitura, adicionou-se ácido

bórico aos extratos para eliminar o excesso de HF para não danificar o tubo de quartzo, onde é gerada a tocha (Abreu Junior et al., 2009).

Fracionamento químico de Zn e Pb

A extração seqüencial de Zn e Pb nas amostras de solo foi baseada no método proposto por Melo et al. (2002) e Melo et al. (2003), desenvolvido para estimar a contribuição dos diferentes minerais da argila (formas estruturais) no teor total de K dessa fração, dividindo-se os metais nas seguintes formas: trocável; carbonato; matéria orgânica; óxidos de Fe amorfos e cristalinos; óxidos de Al, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e caulinita; residual.

Em relação aos métodos tradicionais de extrações seqüenciais para estimativa apenas das formas mais reativas dos metais pesados em vários constituintes do solo (Tessier et al., 1979; Shuman, 1979; Sposito et al., 1982; Miller et al., 1986; Mann & Ritchie, 1993; Gomes, 1996), optou-se, no presente estudo, por extrações mais fortes para estimar os teores totais de metais pesados associados aos diferentes componentes dos solos. Entre as modificações propostas aos métodos tradicionais, estão: uso de extratores mais reativos e de maior concentração; ampliação na relação solo-solução e elevação do período de contato entre os dois.

Após cada extração, os teores de Zn e Pb foram determinados por ICP-AES. Outros procedimentos comuns às extrações seqüenciais foram: a) a massa das amostras foi tomada em balança de precisão com quatro dígitos; b) antes das pesagens, para a obtenção da massa seca inicial (antes da extração) e da massa final (após a extração), as amostras foram secas em estufa a 60°C por 12 horas; d) lavagem do resíduo de cada extração para remoção do excesso de sais com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 mol L⁻¹ e com água deionizada; c) durante as extrações e lavagens da amostra, a suspensão foi centrifugada a 3500 rpm por 10 min; e) acidificação dos extratos com HNO₃ suficiente para que o extrato final ficasse com concentração de 3% para evitar a sua deterioração; f) extratos estocados em frascos de polietileno, para evitar a adsorção dos metais às paredes dos mesmos, como alertado por Kim & Hill (1993).

Etapa 1) Fração trocável: 3g de solo e 30 mL de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol L⁻¹ foram agitados por 1 hora em tubo de centrífuga. A finalidade dessa etapa foi tornar a amostra livre de formas trocáveis de Pb e Zn (adsorção não específica) para não haver interferência na determinação das formas precipitadas, ligadas por complexos de esfera interna e na estrutura de compostos orgânicos e de minerais.

Etapa 2) Fração carbonatos: 30 mL de acetato de Na 1,0 mol L⁻¹, pH 5 (ajustado com ácido acético) foram adicionados ao tubo, agitando-se a amostra por 5 horas. O material

foi centrifugado e o sobrenadante reservado em frasco. Repetiu-se o procedimento mais duas vezes, recolhendo-se os sobrenadantes no mesmo recipiente.

Etapa 3) Fração matéria orgânica: 30 mL de NaClO 0,7 mol L⁻¹ foram adicionados ao tubo, aquecendo-se o mesmo em banho-maria a 90°C durante 30 min, com agitação ocasional. Esse procedimento foi repetido mais três vezes e os sobrenadantes combinados.

Etapa 4) Fração óxidos de Fe amorfos e cristalinos: 40 mL de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹, 5 mL bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹ e 1g de ditionito de sódio em pó foram colocados em contato com a amostra, aplicando-se aquecimento por 30 min a 70°C, com agitação ocasional. Após os 15 min iniciais foi adicionada nova porção de 1 g de ditionito em pó. Repetiu-se o procedimento mais duas vezes e os sobrenadantes foram combinados.

Etapa 5) Fração óxidos de Al, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e caulinita: uma alíquota de 1,0 g do resíduo anterior foi transferida para cadinhos de teflon, ao qual foram adicionados 100 mL de NaOH 5,0 mol L⁻¹. O material foi levado a banho de areia a 220°C durante 1,5 h. Transferiu-se o conteúdo para tubo e após centrifugação o sobrenadante foi recebido em balão volumétrico de 100 mL. Para remover a sodalita formada [Na₄Al₃Si₃O₁₂(OH)] foram efetuadas duas lavagens do resíduo com 90 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹ (Norrish & Taylor, 1961) com tempo de contato de 10 minutos para cada lavagem (Singh & Gilkes, 1991). O extrato das duas lavagens com HCl foram combinados. Os teores de Zn e Pb dessa etapa foi obtido pela soma dos teores das soluções de NaOH e de HCl.

Etapa 6) Fração residual: digestão em forno de microondas, misturando-se 0,25g do resíduo obtido na etapa anterior, 4 mL de HNO₃ conc., 3 mL de HF conc. e 1 mL de H₂O₂ (30%). Seguiram-se os mesmos procedimentos da extração total do solo natural (sem tratamentos), conforme descrito anteriormente.

A contribuição percentual dos metais extraídos nos diferentes tratamentos seqüenciais nos teores totais de Zn e Pb foi calculada, considerando a quantidade de material removido e os teores desses mesmos metais obtidos em cada extração seqüencial. Maiores detalhes dos cálculos podem ser obtidos em Kummer (2008).

Para acompanhar o efeito das extrações sobre a mineralogia das amostras foram realizados, paralelamente, os mesmos procedimentos da extração seqüencial, porém sem controle de peso e coleta de extrato, pois em cada etapa foi retirada uma alíquota do material sólido para proceder a identificação mineralógica. As amostras foram secas, moídas e peneiradas em peneira de 0,2 mm e montadas em placa de Koch (amostras não orientadas) para análise por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW1050/70, com velocidade de 1 ° 2θ min⁻¹ e amplitude

de 4 a 65 ° 2θ. O difratômetro, equipado com filtro de Ni e utilizando radiação CuKα, foi operado a 20 mA e 40 kV.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os altos valores de pH dos solos (Quadro 2), por influência de rochas calcárias de baixo grau metamórfico na área (Daitx, 1996; Oliveira et al., 2002), favoreceram a formas de Zn e Pb associadas aos carbonatos (Quadros 3 a 6). Acima de pH 6,36 tem-se o predomínio do íon HCO₃⁻ sobre o ácido carbônico (Lindsay, 2001; Mello & Perez, 2009), o que pode promover a formação de precipitado (PbHCO₃)₂⁰ (Amaral Sobrinho et al., 2009). Devido aos altos teores de Zn e Pb carbonato (Quadros 3 e 5), a participação dessas formas nos teores totais dos metais foi expressiva (Quadros 4 e 6).

Quadro 3 - Teores de Zn total e obtidos nas extrações sequenciais das amostras dos solos⁽¹⁾

Amostra	Zn-total	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	DCB	NaOH 5,0 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
	mg kg ⁻¹						
1 (0-10 cm)	70,0	nd	13,7	nd	nd	3,5	26,5
1(10-20 cm)	16,6	nd	nd	nd	nd	nd	14,5
1 (20-40 cm)	8,8	nd	nd	nd	nd	nd	3,9
2 (0-10 cm)	135,6	nd	29,0	nd	nd	nd	32,9
2 (10-20 cm)	92,4	nd	9,0	nd	nd	nd	25,3
2 (20-40 cm)	83,2	nd	3,3	nd	nd	nd	20,8
3 (0-10 cm)	1361,4	181,4	654,8	nd	202,1	406,3	128,6
3 (10-20 cm)	1618,6	216,5	755,3	nd	219,4	454,0	201,0
3 (20-40 cm)	1481,4	231,5	657,2	nd	304,3	404,9	150,1
4 (0-10 cm)	142,7	nd	100,9	nd	1,1	nd	34,4
4 (10-20 cm)	45,8	nd	31,4	nd	nd	nd	2,7
4 (20-40 cm)	50,0	nd	57,2	nd	nd	nd	1,0
5 (0-10 cm)	19719,7	15,2	329,4	26,2	2991,1	12727,2	17338,5
5 (10-20 cm)	1471,1	nd	461,5	nd	271,5	437,4	319,4
5 (20-40 cm)	1143,4	nd	312,7	nd	230,5	623,5	412,5
6 (0-10 cm)	9,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6 (10-20 cm)	12,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6 (20-40 cm)	11,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd
7 (0-10 cm)	234,6	nd	167,5	nd	31,8	4,4	63,4
7 (10-20 cm)	44,1	nd	27,2	nd	nd	nd	12,5
7 (20-40 cm)	60,3	nd	64,5	nd	nd	nd	nd
8 (0-10 cm)	3778,2	4,2	325,2	nd	764,5	3284,7	1701,2
8 (10-20 cm)	3118,9	0,3	290,1	nd	482,8	2160,9	2041,1
8 (20-40 cm)	1926,0	nd	301,8	nd	256,4	518,0	800,6

⁽¹⁾ Extrações sequenciais: trocável (Ca(NO₃)₂), carbonatos (acetato de sódio), matéria orgânica (hipoclorito de sódio), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Fe amorfos e cristalinos (DCB), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Al, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e caulinita (NaOH 5,0 mol L⁻¹), residual (HF/ HNO₃/H₂O₂). nd = não detectado pelo método analítico (ICP-AES).

Na etapa de extração total da matéria orgânica, praticamente não houve liberação de Zn e Pb (Quadros 3 e 5), mesmo que outros estudos demonstraram a forte interação colóide orgânico-metal pesado (Welch & Lund, 1989; Kabata Pendias & Pendias, 2001; Zhang et al., 2005). O extrator utilizado na etapa anterior, responsável pela extração da fase ligada a carbonatos (acetato de sódio), possivelmente, apresentou baixa seletividade, e extraiu os metais ligados à matéria orgânica e aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos. O ácido acético usado para ajustar o pH da solução em 5,0 dissolve hidróxidos e carbonatos de baixa cristalinidade e também pode retirar metais pesados ligados à matéria orgânica (Stover et al., 1976; Fageria et al., 2009).

Quadro 4 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais em relação ao Zn total dos solos⁽¹⁾

Amostra	Zn- total	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	DCB	NaOH 5,0 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
	mg kg ⁻¹	-----%					
1 (0-10 cm)	70,0	0,0	46,0	0,0	0,0	9,9	44,2
1(10-20 cm)	16,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
1 (20-40 cm)	8,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2 (0-10 cm)	135,6	0,0	61,3	0,0	0,0	0,0	38,7
2 (10-20 cm)	92,4	0,0	38,4	0,0	0,0	0,0	61,6
2 (20-40 cm)	83,2	0,0	22,7	0,0	0,0	0,0	77,3
3 (0-10 cm)	1361,4	12,9	46,7	0,0	12,9	24,0	3,5
3 (10-20 cm)	1618,6	13,3	46,6	0,0	12,1	23,3	4,8
3 (20-40 cm)	1481,4	14,9	42,3	0,0	17,6	21,6	3,6
4 (0-10 cm)	142,7	0,0	81,6	0,0	0,8	0,0	17,6
4 (10-20 cm)	45,8	0,0	96,1	0,0	0,0	0,0	3,9
4 (20-40 cm)	50,0	0,0	99,2	0,0	0,0	0,0	0,8
5 (0-10 cm)	19719,7	0,1	1,7	0,1	12,8	50,1	35,2
5 (10-20 cm)	1471,1	0,0	37,8	0,0	19,6	30,0	12,6
5 (20-40 cm)	1143,4	0,0	27,5	0,0	16,2	40,9	15,3
6 (0-10 cm)	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6 (10-20 cm)	12,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6 (20-40 cm)	11,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7 (0-10 cm)	234,6	0,0	74,1	0,0	12,8	1,6	11,5
7 (10-20 cm)	44,1	0,0	83,7	0,0	0,0	0,0	16,3
7 (20-40 cm)	60,3	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8 (0-10 cm)	3778,2	0,1	6,7	0,0	13,7	56,6	23,0
8 (10-20 cm)	3118,9	0,0	7,4	0,0	11,0	47,3	34,3
8 (20-40 cm)	1926,0	0,0	21,0	0,0	16,3	31,4	31,3

⁽¹⁾ Extrações seqüenciais: trocável (Ca(NO₃)₂), carbonatos (acetato de sódio), matéria orgânica (hipoclorito de sódio), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Fe amorfos e cristalinos (DCB), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Al, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e caulinita (NaOH 5,0 mol L⁻¹), residual (HF/ HNO₃/H₂O₂).

Outra possibilidade para sub estimativa dos teores de Zn e Pb ligados à fração orgânica é a reprecipitação e redistribuição dos metais durante os processos de extração com

hipoclorito de Na em meio básico (Miller et al., 1986; Tu et al., 1994; Rakasasalaya et al., 1996). No presente trabalho, a quantidade de hipoclorito de Na foi superior ao normalmente utilizado nas extrações desta fase (Mann & Ritchie, 1993; Gomes, 1996).

Soluções ácidas diluídas têm sido empregadas em estudos de cinética para dissoluções sequenciais de óxidos de Fe: HNO₃ pH 1,5 (Bloom, 1983); HCl 1 mol L⁻¹ (Singh & Gilkes, 1992). Possivelmente, o ácido acético adicionado para ajustar o pH da solução extratora dos metais ligados aos carbonatos solubilizou formas menos cristalinas de óxidos de Fe e promoveu a retirada de Zn e Pb adsorvidos especificamente à superfície de hematita e goethita. Com essa extração prévia pode-se associar o Zn extraído pelo DCB (Quadro 3) às formas estruturais, por substituições isomórficas (SI) de octaedros de Fe por octaedros desse metal na hematita e goethita (Lim-Nuñez & Gilkes, 1987; Costa et al., 2006). Por ser essencial às plantas, a entrada de Zn na estrutura faz dos óxidos de Fe uma reserva natural desse micronutriente (Ferreira et al., 1994).

Nos solos com maiores teores de Zn total (3, 5 e 8) os teores de Zn-DCB oscilaram entre 202,1 a 2991,1 mg kg⁻¹ (Quadro 3) e a participação dessa forma nos teores totais do metal foi de 11 a 19,6% (Quadro 4). A diferença de raio iônico entre Fe³⁺ (0,065 nm) e Zn²⁺ (0,074 nm, ambos na coordenação octaédrica), é de apenas 14%, inferior a 30%, considerado limite superior para que ocorra a SI a baixas temperaturas (Zanardo & Marques Júnior, 2009), o que favoreceu a entrada de Zn nos óxidos de Fe. Por outro lado, devido ao maior raio iônico do Pb²⁺ (0,119 nm) e a grande diferença em relação ao Fe³⁺ (83%), a ocorrência de Pb na coordenação octaédrica na estrutura dos óxidos de Fe deve ter sido inviabilizada; os teores de Pb-DCB, mesmo nos solos com elevados teores totais do elemento foram baixos (Quadro 5). Já o Pb⁴⁺, de ocorrência mais restrita na natureza, com menor raio iônico (0,078 nm e diferença de 20% em relação ao raio iônico do Fe³⁺), foi relacionado como substituinte na estrutura da goethita (Cornell & Schwertmann, 1996; Costa & Bigham, 2009). Similarmente, outros microelementos, como Ni, Cr, Co, Cu, Ti, etc, podem estar presentes na estrutura dos óxidos de Fe (Schellman, 1983; Singh & Gilkes, 1992).

Quadro 5 - Teores de Pb total e obtidos nas extrações sequenciais das amostras dos solos⁽¹⁾

Amostra	Pb-total	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	DCB	NaOH 5,0 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
	mg kg ⁻¹						
1 (0-10 cm)	426,3	1,8	154,7	nd	nd	394,1	nd
1(10-20 cm)	87,4	nd	19,4	nd	nd	50,6	nd
1 (20-40 cm)	33,3	nd	12,0	nd	nd	10,2	nd
2 (0-10 cm)	3988,8	63,5	2415,5	nd	14,6	2291,6	nd
2 (10-20 cm)	2995,4	9,7	1957,9	nd	23,6	2114,8	1,9
2 (20-40 cm)	3123,2	7,7	1968,8	nd	19,4	2404,9	0,0
3 (0-10 cm)	15293,1	717,0	13000,8	nd	nd	6091,9	210,9
3 (10-20 cm)	17913,2	834,5	21041,7	nd	nd	6989,6	408,9
3 (20-40 cm)	19434,0	856,6	19359,9	nd	nd	5999,9	328,0
4 (0-10 cm)	3892,7	3,6	1976,3	nd	nd	1647,4	nd
4 (10-20 cm)	7227,9	3,1	2208,3	28,7	19,3	5188,7	142,7
4 (20-40 cm)	5021,2	3,4	2275,0	47,1	4,8	3522,0	15,3
5 (0-10 cm)	14530,1	3,0	8514,8	212,2	nd	7017,0	11443,9
5 (10-20 cm)	5806,8	3,1	4102,7	nd	nd	2585,9	88,0
5 (20-40 cm)	10140,1	3,7	8937,4	nd	3,1	4272,0	233,0
6 (0-10 cm)	695,9	175,0	283,5	44,0	nd	305,1	nd
6 (10-20 cm)	240,9	20,0	226,8	nd	nd	nd	nd
6 (20-40 cm)	105,4	2,8	128,7	nd	nd	nd	nd
7 (0-10 cm)	2570,6	14,7	1919,8	nd	nd	2229,8	nd
7 (10-20 cm)	1266,7	3,7	685,2	nd	nd	1205,1	nd
7 (20-40 cm)	1270,6	1,5	544,8	nd	nd	1265,2	nd
8 (0-10 cm)	4796,3	10,4	5052,2	nd	nd	1638,7	437,9
8 (10-20 cm)	6062,1	4,9	5411,5	18,2	nd	1544,8	725,4
8 (20-40 cm)	2807,4	1,8	2512,7	nd	nd	1008,5	189,7

⁽¹⁾ Extrações sequenciais: trocável (Ca(NO₃)₂), carbonatos (acetato de sódio), matéria orgânica (hipoclorito de sódio), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Fe amorfos e cristalinos (DCB), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Al, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e caulinita (NaOH 5,0 mol L⁻¹), residual (HF/ HNO₃/H₂O₂). nd = não detectado pelo método analítico (ICP-AES).

A adição da etapa de extração de metais adsorvidos especificamente ou na estrutura dos óxidos de Al (gibbsita), dos aluminossilicatos de baixa cristalinidade e da caulinita (NaOH 5 mol L⁻¹) foi eficiente para reduzir a fração Pb-residual nos teores totais do metal (Quadro 6): participação média apenas de 1,8%. Utilizando a técnica de extrações seqüências menos agressivas para remoção da matéria orgânica e das fases minerais (Mann & Ritche, 1993; Gomes, 1996) e as mesmas amostras do presente estudo, Kummer (2008) obteve participação média da fração residual no Pb total de 26,3%. Para o Zn, no presente trabalho, a contribuição da fração residual no teor total (Quadro 4) foi de 22,3%, contra 50,1% no estudo de Kummer (2008). Assim, a presente proposta metodológica, usada para remover em cada etapa não apenas as formas mais reativas, foi eficiente para determinar a totalidade do metal associado a cada fração. Observando-se o Quadro 7, fica clara a importância da inclusão da extração com NaOH 5,0 mol L⁻¹: nota-se grande perda de massa da amostra com essa

extração, o que significa que caso não tivesse sido realizada essa etapa, a fração residual estaria superestimada. O alto teor de areia do solo 6 (Quadro 2), constituída principalmente por quartzo (Kummer, 2008), mineral solúvel em HF, resultou na alta percentagem de remoção de massa com a digestão do resíduo na análise sequencial (Quadro 7). No solo 5, devido a grande ocorrência de resíduos de metalurgia frescos na superfície e incorporados ao solo (principalmente na superfície) (Quadro 1), determinou que 24,4% do Pb total está distribuído na fração residual na camada de 0 a 10 cm, o que indica baixa solubilidade desses rejeitos.

Quadro 6 - Contribuição percentual das extrações seqüenciais em relação ao Pb total dos solos⁽¹⁾

Amostra	Pb-total	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	DCB	NaOH 5,0 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
	mg kg ⁻¹	-----%-----					
1 (0-10 cm)	426,3	0,4	31,6	0,0	0,0	68,0	0,0
1(10-20 cm)	87,4	0,0	30,5	0,0	0,0	69,5	0,0
1 (20-40 cm)	33,3	0,0	57,4	0,0	0,0	42,7	0,0
2 (0-10 cm)	3988,8	1,4	54,1	0,0	0,3	44,2	0,0
2 (10-20 cm)	2995,4	0,3	50,6	0,0	0,6	48,6	0,0
2 (20-40 cm)	3123,2	0,2	47,0	0,0	0,4	52,4	0,0
3 (0-10 cm)	15293,1	3,8	69,0	0,0	0,0	26,8	0,4
3 (10-20 cm)	17913,2	3,0	75,6	0,0	0,0	20,9	0,6
3 (20-40 cm)	19434,0	3,4	76,5	0,0	0,0	19,7	0,5
4 (0-10 cm)	3892,7	0,1	57,7	0,0	0,0	42,2	0,0
4 (10-20 cm)	7227,9	0,0	31,3	0,4	0,3	67,0	1,0
4 (20-40 cm)	5021,2	0,1	43,6	0,8	0,1	55,4	0,1
5 (0-10 cm)	14530,1	0,0	45,6	1,0	0,0	29,0	24,4
5 (10-20 cm)	5806,8	0,1	65,0	0,0	0,0	34,3	0,7
5 (20-40 cm)	10140,1	0,0	73,1	0,0	0,0	26,0	0,8
6 (0-10 cm)	695,9	22,0	35,7	5,5	0,0	36,8	0,0
6 (10-20 cm)	240,9	8,1	91,9	0,0	0,0	0,0	0,0
6 (20-40 cm)	105,4	2,2	97,9	0,0	0,0	0,0	0,0
7 (0-10 cm)	2570,6	0,4	50,8	0,0	0,0	48,8	0,0
7 (10-20 cm)	1266,7	0,2	39,6	0,0	0,0	60,2	0,0
7 (20-40 cm)	1270,6	0,1	32,9	0,0	0,0	67,0	0,0
8 (0-10 cm)	4796,3	0,2	75,0	0,0	0,0	20,5	4,3
8 (10-20 cm)	6062,1	0,1	74,6	0,2	0,0	18,4	6,6
8 (20-40 cm)	2807,4	0,1	71,8	0,0	0,0	25,1	3,1

⁽¹⁾ Extrações seqüenciais: trocável (Ca(NO₃)₂), carbonatos (acetato de sódio), matéria orgânica (hipoclorito de sódio), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Fe amorfos e cristalinos (DCB), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Al, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e caulinita (NaOH 5,0 mol L⁻¹), residual (HF/ HNO₃/H₂O₂).

É comum a ocorrência de Fe³⁺ na lâmina octaédrica da caulinita, devido a similaridade de raio iônico com o Al³⁺ (Jepson & Rowse, 1975; Meads & Malden, 1975; Herbillon et al., 1976; Singh & Gilkes, 1992). Melo et al. (2002) encontraram teores de Fe₂O₃ na caulinita

variando de 10,9 to 28,9 g kg⁻¹. Como a extração de gibbsita, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e caulinita é realizada com soluções básicas (p. ex., NaOH 5 mol L⁻¹) deve ter ocorrido pouca interferência da acidez da solução de acetato de Na, usada na fase carbonatos, sobre as formas de Zn e Pb associadas a esses minerais. Graças a grande diferença entre o raio iônico do Al³⁺ da lâmina octaédrica da gibbsita e da caulinita e o Zn²⁺ e o Pb²⁺ (37 e 203%, respectivamente) espera-se pouca SI desses elementos, principalmente, para o Pb. Portanto, os altos teores de Pb na extração com NaOH 5 mol L⁻¹ são atribuídos a forte ligação (adsorção de esfera interna) do metal na superfície hidroxilada desses minerais, o que impediu sua extração nos tratamentos prévios.

Quadro 7 - Contribuição percentual das extrações sequenciais na massa de TFSA dos solos⁽¹⁾

Amostra	Ca(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa	NaClO	DCB	NaOH 5,0 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
	-----%					
1 (0-10 cm)	0,0	4,4	8,4	5,6	34,9	46,7
1(10-20 cm)	0,0	2,9	5,4	5,6	40,3	45,8
1 (20-40 cm)	0,0	2,8	5,3	5,7	38,3	48,0
2 (0-10 cm)	0,0	4,3	5,3	6,1	30,6	53,7
2 (10-20 cm)	0,0	3,9	4,7	4,8	31,7	54,9
2 (20-40 cm)	0,0	4,4	2,6	4,7	36,8	51,5
3 (0-10 cm)	0,0	5,5	6,7	6,9	44,6	36,3
3 (10-20 cm)	0,0	6,4	6,6	6,0	44,6	36,4
3 (20-40 cm)	0,0	5,6	5,4	7,2	45,2	36,7
4 (0-10 cm)	0,0	5,6	2,9	4,3	24,4	62,8
4 (10-20 cm)	0,0	3,3	1,2	6,7	43,6	45,2
4 (20-40 cm)	0,0	12,6	0,1	5,5	37,9	44,0
5 (0-10 cm)	0,0	27,7	1,6	6,8	37,5	26,5
5 (10-20 cm)	0,0	13,3	1,6	4,4	35,5	45,2
5 (20-40 cm)	0,0	23,1	1,6	5,5	32,2	37,6
6 (0-10 cm)	0,0	1,1	1,0	2,3	7,3	88,3
6 (10-20 cm)	0,0	0,6	0,5	1,9	5,8	91,2
6 (20-40 cm)	0,0	0,6	0,6	1,8	8,9	88,1
7 (0-10 cm)	0,0	6,8	3,5	8,5	41,8	39,4
7 (10-20 cm)	0,0	4,5	1,2	8,2	44,0	42,1
7 (20-40 cm)	0,0	3,7	1,6	8,0	45,0	41,8
8 (0-10 cm)	0,0	12,5	2,0	3,1	18,0	64,3
8 (10-20 cm)	0,0	11,3	1,4	3,4	20,1	63,8
8 (20-40 cm)	0,0	9,9	1,3	4,2	30,9	53,8

⁽¹⁾ Extrações sequenciais: trocável (Ca(NO₃)₂), carbonatos (acetato de sódio), matéria orgânica (hipoclorito de sódio), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Fe amorfos e cristalinos (DCB), ocluídos ou adsorvidos fortemente nos óxidos de Al, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e caulinita (NaOH 5,0 mol L⁻¹), residual (HF/ HNO₃/H₂O₂).

Com a remoção total dos óxidos de Fe e Al e aluminossilicatos 1:1 com os tratamentos com DCB e com NaOH 5 mol L⁻¹ (Melo et al., 2001; Melo et al., 2003) e de parte dos 2:1 de

menor diâmetro e cristalinidade (Melo et al., 2009), a liberação de Zn e Pb residual (Quadros 3 a 6) fica condicionada à presença de minerais 2:1 mais cristalinos, minerais tectossilicatos e óxidos refratários (Jackson et al., 1986).

O predomínio de quartzo e ocorrência de outros minerais primários nas frações silte e areia dificultaram a identificação dos minerais da fração argila nas amostras de solo (Figura 2). Apenas se observou que à medida que vão sendo eliminados alguns minerais secundários nas extrações seqüenciais, os difratogramas vão ficando mais “limpos”, e os picos de menor intensidade de quartzo tornam-se mais evidentes. A forma mais aguda e estreita dos picos são características de minerais primários, do tamanho areia e silte, com alto grau de cristalinidade.

A reflexão característica da calcita/dolomita em $29,4 - 30,9^\circ 2\theta$ (radiação $\text{CuK}\alpha$) desapareceu com a extração com acetato de Na pH 5,0 (Figura 2a,b), evidenciando a eficiência do tratamento para determinar Zn e Pb associados aos carbonatos. Após a extração com DCB a eliminação dos óxidos de ferro foi observada, já que mesmo na amostra de TFSA sem tratamento estes não foram identificados pelos altos teores de minerais primários, principalmente quartzo. Mesmo na fração argila, os teores de hematita e goethita foram baixos (Quadro 2).

O predomínio de caulinita na fração argila (em torno de 500 g kg^{-1} - Quadro 2) não foi suficiente para adequada identificação das reflexões do mineral na TFSA. Porém, pelos difratogramas produzidos após a etapa com $\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$ é possível afirmar que houve remoção total deste mineral (Figura 2).

Como era esperado, minerais 2:1 de maior diâmetro e cristalinidade, quartzo, mica, feldspato e outros minerais não foram atacados pelos procedimentos seqüenciais de dissolução seletiva, sendo concentrados na fração residual (Figura 2) (Jackson et al., 1986; Melo et al., 2001; Melo et al., 2003).

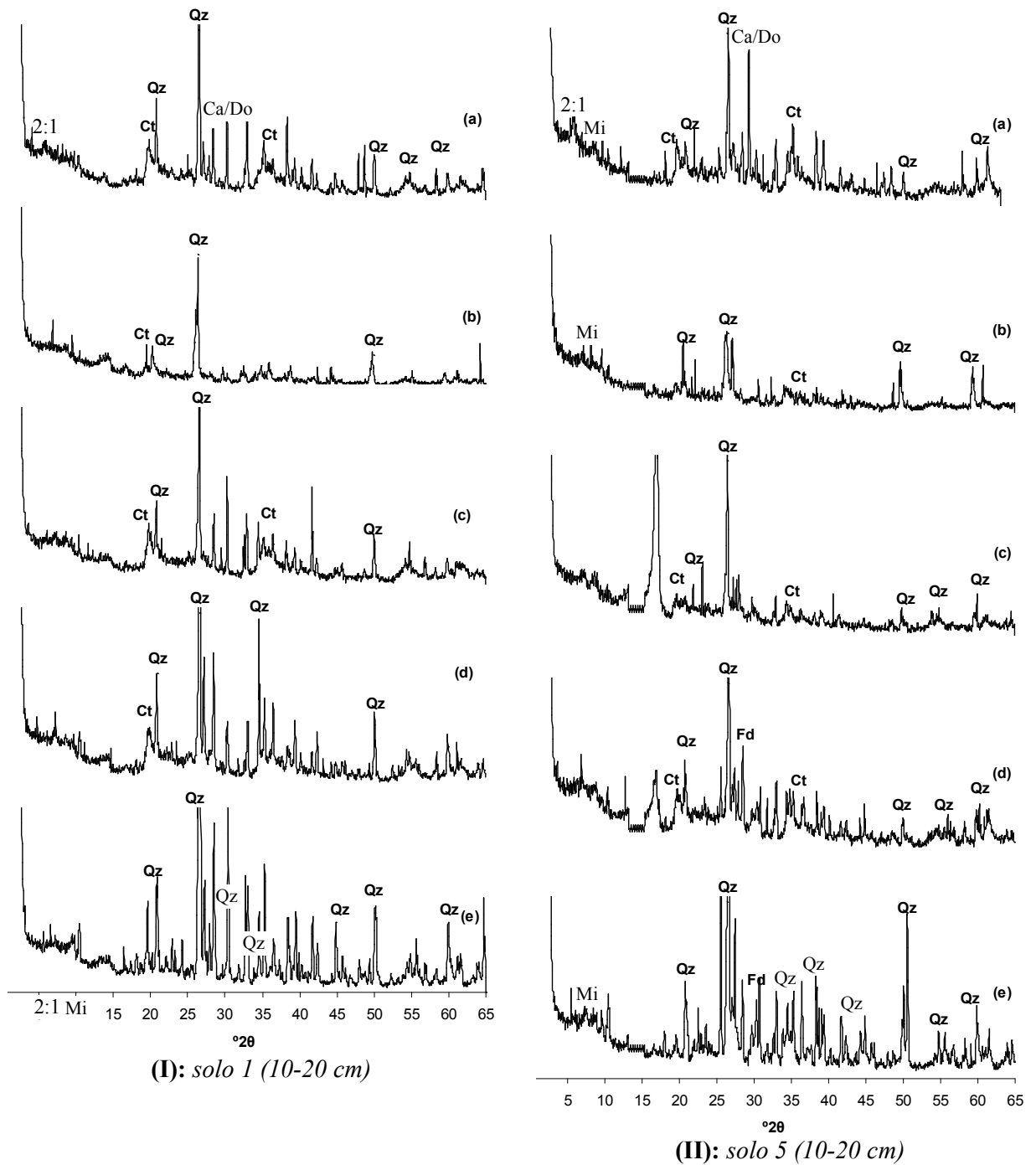


Figura 2 - Difractogramas de raios X de dois solos mostrando a mineralogia com os tratamentos seqüenciais: (a) TFSA sem tratamento; (b) após CH_3COONa ; (c) após NaClO ; (d) após DCB; (e) após $\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$. Ct – caulinita, Fd – feldspato, Qz – quartzo, Mi - mica, 2:1 - mineral 2:1 secundário, Ca/Do - calcita/dolomita.

4.4 CONCLUSÕES

1. A remoção completa da matéria orgânica e das fases minerais nas extrações seqüenciais resultou na baixa participação da forma residual de Zn e Pb nos teores totais desses metais nos solos: em relação à fase mineral tem-se menor associação dos metais aos minerais primários, argilas 2:1 e óxidos refratários.
2. Para solos que não tenham rochas calcárias no material de origem, a exclusão da extração com acetato de Na pH 5,0, que em razão de sua baixa seletividade às formas de Zn e Pb ligados aos carbonatos promoveu também a liberação desses metais das fases orgânica e óxidos de Fe, aumentaria a eficiência do método seqüencial proposto.
3. A maior ocorrência de Zn do que Pb na estrutura dos óxidos de Fe por substituição isomórfica foi atribuída a menor diferença de raio iônico do primeiro metal em relação ao Fe. O predomínio de caulinita na fração argila foi responsável pela alta liberação de Pb (adsorção específica) na extração com NaOH 5 mol L⁻¹.
4. O acompanhamento da remoção de minerais secundários por difratometria de raios X com os tratamentos seqüenciais foi dificultado pela grande ocorrência de quartzo nas frações areia e silte dos solos.

4.5 LITERATURA CITADA

- ABREU JUNIOR, C.H.; MARTIN NETO, L.; MILORI, D.M.B.P.; SIMOES, M.L. & SILVA, W.T.L.S. da. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: ALLEONI, L.R.F. & MELO, V. de F., eds. Química e mineralogia de solos. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.529-685.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M. & LÃ, O.R. Química dos metais pesados no solo. In: ALLEONI, L.R.F. & MELO, V. de F., eds. Química e mineralogia de solos. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.249-312.
- ANDRADE, M.de. Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em águas e sedimentos de área de mineração e processamento de Pb, em Adrianópolis-PR. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2009. 86p. (Dissertação Mestrado)
- ANDRADE, M.G.de; MELO, V. de F.M.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.de P. & REISSMANN, C.B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I – Fitoextração. R. Bras. Ci. Solo, 33:1879-1888, 2009a.
- ANDRADE, M.G.de; MELO, V. de F.M.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.de P. & REISSMANN, C.B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. II - Formas e disponibilidade para plantas. R. Bras. Ci. Solo, 33:1889-1897, 2009b.

- BARROS, Y.J. Indicadores biológicos de qualidade de solos de área de mineração e processamento de chumbo, no município de Adrianópolis (PR). Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2008. 109p. (Dissertação de Mestrado)
- BERTONI, J.C. Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em Solos Oxídicos: Proposta de Metodologia e sua Aplicabilidade para Área Contaminada. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2003. 117p. (Tese de Doutorado)
- BLOOM, P.R. The kinetics of gibbsite dissolution in nitric acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:164-168, 1983.
- CASSIANO, A.M. Fontes de contaminação por metais pesados na bacia do rio Ribeira (SP-PR): estratégias para remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag. São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, 2001. 159p. (Tese de Doutorado)
- CORNELL, R.M.& SCHWERTMANN, U. The iron oxides. Weinheim, VHC Publ., 1996. 573p.
- COSTA, A.C.S.; SOUZA JR., I.G.; BATISTA, M.A.; PAESANO JR., A. & SILVA, K.L. Atributos Mineralógicos e Adsorção de Fósforo de Magnetitas Sintéticas com Zinco. In: FERTBIO. 5., 2006. Anais.Bonito, EMBRAPA, 2006. CR-ROOM.
- COSTA, A.C. da & BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: ALLEONI, L.R.F. & MELO, V. de F., eds. Química e mineralogia de solos. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.505-572.
- DAITX, E.C. Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo - Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR). Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, 1996. 453p. (Tese de Doutorado)
- EYSINK, G.G.J. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Igunde-Cananéia. *Revista CETESB de Tecnologia*, 2:6-13, 1988.
- FAGERIA, N.K.; ARAUJO, A.P. & STONE, L.F. Mudanças químicas na rizosfera. In: ALLEONI, L.R.F. & MELO, V. de F., eds. Química e mineralogia de solos. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.161-186.
- FERREIRA, S.A.D.; SANTANA, D.P.; FABRIS, J.D.; CURI, N.; NUNES FILHO, E. & COEY, J.M.D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do estado de Minas Gerais. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 18:167-174, 1994.
- GOMES, P.C. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 178p. (Tese de Doutorado)
- HERBILLON, A.J.; MESTDAGH, M.M.; VIELVOYE, L. & DEROUANE, EG., Iron in Kaolinite with Special Reference to Kaolinite from Tropical Soils. *Clay Miner.*, 11:201-217, 1976.

- JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates
In: KLUTE, A. ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical
methods analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.101-150.
- JEPSON, W.B. & ROWSE, J.B. The composition of kaolinite – An electron microscopy
microprobe study. *Clays Clay Miner.*, 23:310-317, 1975.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca
Raton, CRC, 2001. 413p.
- KIM, N.D. & HILL, S.J. Sorption of lead and thallium on borosilicate glass and
polypropylene: implications for analytical chemistry and soil science. *Environ.
Technol.*, 14:1015-1026, 1993.
- KUMMER, L. Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração
e processamento de Pb, Adrianópolis-PR. Curitiba, Universidade Federal do Paraná,
2008. 77p. (Dissertação de Mestrado)
- LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L., ed.
Methods of soil analysis. Parte 2: Chemical and microbiological properties. Madison,
American Society of Agronomy, 1986. p.1-12.
- LIM-NUÑEZ, R. & GILKES, R.J. Acid Dissolution of Metal-Containing Goethites and
Haematites. *Int. J. Miner. Process.*, 80:144-152, 1987.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New Jersey: Blackburn, 2001. 449p.
- MAACK, R. Geografia Física do Estado do Paraná. Curitiba, BADEP; UFPR, 1981. 450p.
- MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west
australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 31:255-270, 1993.
- MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S. & CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de
metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.
van & ABREU, C.A., eds. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.
Jaboticabal, CNPq; Fapesp; Potafos, 2001. p. 222.
- MEADS, R.E. & MALDEN, P.J. Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe³⁺
and other transition metal ions: *Clay Miner.*, 10:313-345, 1975.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-
citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MELLO, J.W.V. de & PEREZ, D.V. Equilíbrio químico das reações no solo. In: ALLEONI,
L.R.F. & MELO, V. de F., eds. Química e mineralogia de solos. Viçosa, Sociedade
Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.151-249.
- MELO, V.F.; CASTILHOS, R.M.V. & PINTO, L.F.S. Reserva mineral do solo. In:
ALLEONI, L.R.F. & MELO, V. de F., eds. Química e mineralogia de solos. Viçosa,
Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.251-332.

- MELO, V.F.; CORRÊA, G.F.; MASCHIO, P.A.; RIBEIRO, A.N. & LIMA, V.C. Importância das espécies minerais no potássio total da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:9-10, 2003.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de Fe e de Al de diferentes classes de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:19-32, 2001.
- MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & FONTES, M.P.F. Potassium and magnesium reserve in clay minerals of some Brazilian soils, as indicated by sequential extraction procedure. *Comm. Soil Sci. Plant An.*, 33:2203-2225, 2002.
- MILLER, W.P.; MARTENS, D.C. & ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:598-601, 1986.
- MORAES, R.P. de. Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguapé, São Paulo, Brasil. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 94p. (Dissertação de Mestrado)
- NASCIMENTO, C.W.A.; OLIVEIRA, A.B. & RIBEIRO, M.R. Distribution and availability of zinc and copper in benchmark soils of Brazil. *Comm. Soil Sc. Plant Anal.*, 37:1-17, 2006.
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- OLIVEIRA, A.B. de & NASCIMENTO, C.W.A. do. Formas de manganês e ferro em solos de referência de Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:99-110, 2006.
- OLIVEIRA, M.A.F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W. & DAITX, E.C. Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira. *Geol. USP Sér. Cient.*, 2:161-170, 2002.
- RAKASASALAYA, M.; LANGDON, A.G. & KIM, N.D. Assessment of the extend of lead distribution during sequential extraction by two different methods. *Anal. Chim. Acta*, 332:1-14, 1996.
- SCHELLMAN, W. Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. Lateritisation Processes. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERITISATION PROCESSES, 2., São Paulo, 1983. Anais. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, 1983. p.119-135.
- SHIOWATANA, J.; TANTIDANAI, N.; NOOKABKAEW, S. & NACAPRICHA, D.A. Novel Continuous-Flow Sequential Extraction Procedure for Metal Speciation in Solids. *J. Environ. Qual.*, 30:1195-1205, 2001.
- SHUMAN, L.M. Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sc.*, 127:10-17, 1979.

- SILVA, R.H.P. Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 100p. (Tese de Mestrado)
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Miner.*, 26:463-472, 1991.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soil of south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:77-98, 1992.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:260-264, 1982.
- STOVER, R.C.; SOMMERS, L.E.; SILVEIRA, D.J. Evaluation of metals in waste-water sludge. *J. Water Poll. Control Fed.*, v. 48, p. 2165–2175, 1976.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- TESSLER, G.M. SUGUIO, K. & ROBILOTTA, P.R. Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimentos pelíticos da superfície do solo da região lagunar Cananéia – Igunde. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDOESTE BRASILEIRA. 2., Cananéia, 1987. Anais. Cananéia, Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1987. p.255-263.
- TU, Q.; SHAN, X.Q.; QIAN, J. & NI, Z.M. Trace metal redistribution during extraction of model soils by acetic acid/sodium acetate. *Anal. Chem.*, 66:3562–3598, 1994.
- WELCH, J.E. & LUND, L.J. Zinc movement in sewage-sludgetreated soil as influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level. *Soil Sc.*, 147:208- 214, 1989.
- WOWK, G.I.T. & MELO, V.F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. *R. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, 9:613-622, 2005.
- ZANARDO, A. & MARQUES JUNIOR, J. Conceitos básicos de mineralogia. In: ALLEONI, L.R.F. & MELO, V. de F., eds. Química e mineralogia de solos. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.73-150.
- ZHANG, M.; LI, W.; YANG, Y.; CHEN, B. & SONG, F. Effects of readily dispersible colloid on adsorption and transport of Zn, Cu, and Pb in soils. *Environment Int.*, 31:840–844, 2005.

APÊNDICE

1 – Cálculo da distribuição percentual de massa nas extrações sequenciais

Para exemplificar os cálculos, tomaram-se os dados obtidos para a fração 5 (0-10cm).

H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂		Acetato de Sódio		Hipoclorito de Sódio		Oxalato de Amônio		NaOH 1,25 mol L ⁻¹		HF/ HNO ₃ / H ₂ O ₂	
	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF
2,0128	2,0128	2,0128	2,0128	1,8713	1,8713	1,8547	1,8547	1,7601	1,7601	1,726	0,2518	0

Correção a ser efetuada para que a MF de uma extração seja igual à MI da extração seguinte:

Exemplo: MF corrigida = (MF residual / MI residual) x MF NaOH 1,25 mol L⁻¹

H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂		Acetato de Sódio		Hipoclorito de Sódio		Oxalato de Amônio		NaOH 1,25 mol L ⁻¹		HF/ HNO ₃ / H ₂ O ₂	
	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF
2,0128	2,0128	2,0128	2,0128	1,8713	1,8713	1,8547	1,8547	1,7601	1,7601	1,7260	1,7260	0

MI = massa inicial da amostra (antes do tratamento) e MF = massa final da amostra (depois do tratamento)

Cálculo da remoção em massa de cada extração (remoção = MF - MI):

H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂		Acetato de Sódio		Hipoclorito de Sódio		Oxalato de Amônio		NaOH 1,25 mol L ⁻¹		HF/ HNO ₃ / H ₂ O ₂	
	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF
0	0	0,1415	0,0166	0,0946	0,0341							

Cálculo da remoção percentual de cada extração, em relação à massa inicial da amostra:

$$\% \text{ remoção} = (\text{remoção}/\text{MI solúvel}) \times 100$$

$$\text{Exemplo: Remoção pelo oxalato de amônio} = (0,0946/2,0128) \times 100 = 4,70\%$$

H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	Acetato de Sódio	Hipoclorito de Sódio	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
0,00	0,00	7,03	0,83	4,70	1,69	85,75

2- Cálculo da distribuição percentual de metais nas extrações sequenciais

Teor de Pb total e nos diferentes tratamentos:

Amostra	Pb-total	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	Acetato de Sódio	Hipoclorito de Sódio	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
5 (0-10 cm)	14530,14	6,09	6,04	1913,54	275,31	273,97	1571,55	13428,40

Massa inicial (MI) corrigida da amostra nos diferentes tratamentos:

Amostra	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	Acetato de Sódio	Hipoclorito de Sódio	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
5 (0-10 cm)	2,0128	2,0128	2,0128	1,8713	1,8547	1,7601	1,726

Cálculo do conteúdo total de Pb (CTPb), em relação à massa inicial da amostra:

$$\text{CTPb} = \text{Pb total (mg kg}^{-1}\text{)} \times \text{MI Solúvel (g)} / 1000$$

$$= 14530,14 \times 2,0128 / 1000 \rightarrow \text{CTPb} = 29,2463 \text{ mg Pb}$$

Cálculo do conteúdo de Pb em cada extração:

Exemplo para o tratamento com NaOH 1,25 mol L⁻¹ (CPbNaOH 1,25 mol L⁻¹)

$$\begin{aligned} \text{CPbNaOH } 1,25 \text{ mol L}^{-1} &= \text{PbNaOH } 1,25 \text{ mol L}^{-1} (\text{mg kg}^{-1}) \times \text{MI NaOH } 1,25 \text{ mol L}^{-1} (\text{g}) / 1000 \\ &= 1571,55 \times 1,7601 / 1000 \\ &= 2,7661 \text{ mg Pb} \end{aligned}$$

Amostra	Pb-total	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	Acetato de Sódio	Hipoclorito de Sódio	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
5 (0-10 cm)	29,2463	0,0123	0,0122	3,8516	0,5152	0,5081	2,7661	23,1774

Cálculo da contribuição percentual de cada extração no teor total de Pb:

$$\begin{aligned} \text{Exemplo: NaOH } 1,25 \text{ mol L}^{-1} &= \text{CPbNaOH } 1,25 \text{ mol L}^{-1} / \text{CTPb} \times 100 \\ &= 2,7661 / 29,2463 \times 100 \\ &= 9,46\% \end{aligned}$$

Amostra	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	Acetato de Sódio	Hipoclorito de Sódio	Oxalato de Amônio	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂
5 (0-10 cm)	0,04	0,04	13,17	1,76	1,74	9,46	79,25

Após a distribuição final os valores foram normalizados.