

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREA DE REJEITOS DE INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE ZINCO⁽¹⁾

M. R. RIBEIRO-FILHO⁽²⁾, N. CURI⁽³⁾,
J. O. SIQUEIRA⁽³⁾ & P. E. F. DA MOTTA⁽⁴⁾

RESUMO

Apesar de a poluição do solo ser amplamente constatada, estudos sobre as concentrações e formas dos metais pesados em solos e seus efeitos no ecossistema são ainda pouco enfatizados, principalmente em condições tropicais. O presente estudo foi desenvolvido em área de rejeitos de uma unidade de extração e industrialização de zinco pertencente à Companhia Mineira de Metais-CMM, em Três Marias (MG), com o objetivo de avaliar as quantidades e formas de metais pesados em sete locais representativos da área. Os locais foram selecionados para amostragem, baseando-se em diferenças na forma de contaminação, aspectos de solo, topografia e vegetação. Realizaram-se análises químicas de fracionamento de metais pesados e extrações simples com DTPA e Mehlich-1, buscando determinar os teores e formas dos metais na superfície e em profundidade e fazer inferências sobre o potencial de risco ambiental desses metais. Os teores totais dos metais nas camadas superficiais dos locais estudados foram, em média, de: 13.533 mg kg⁻¹, para Zn; 170 mg kg⁻¹, para Cd; 865 mg kg⁻¹, para Cu, e 612 mg kg⁻¹, para Pb, enquanto os teores trocáveis (MgCl₂) nessas mesmas camadas variaram de 231 a 1.407 mg kg⁻¹, para Zn; 14 a 390 mg kg⁻¹, para Cd, e 11 a 33 mg kg⁻¹, para Pb; o Cu raramente ocorreu nesta forma. Os solos dos locais estudados, com teores excessivos de Zn, Cd, Cu e Pb, são considerados poluídos. Em determinados locais contaminados por escoamento (superficial e subsuperficial) e arraste de material de solo e rejeito, a poluição mostrou-se mais evidente nas camadas superficiais. No local da ustulação, verificou-se maior percentagem de Zn trocável em todos os níveis de profundidade. Nos demais locais, o Cd apresentou também grandes concentrações nas formas trocáveis, razão por que tal elemento oferece maior risco de contaminação ambiental. De modo geral, a ocorrência de Zn foi maior nas formas carbonato e residual, enquanto o Cd predominou nas formas trocáveis e o Cu e Pb nas formas residuais. A extração dos metais por Mehlich-1 e DTPA correlacionou-se significativamente com a soma das extrações com MgCl₂ e NaOAc do fracionamento, para praticamente todos os elementos analisados. Por essa razão, recomendam-se futuros estudos com aqueles extratores em termos de mensuração de metais potencialmente disponíveis ao ambiente.

Termos de indexação: metal pesado, fracionamento químico, poluição do solo, contaminantes, degradação do solo.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor apresentada ao CPGSNP-DCS-UFLA. Parcialmente financiado pelo convênio FAEPE/CMM e FAPEMIG. Recebido para publicação em maio e aprovado em novembro de 1998.

⁽²⁾ Aluno de Pós-Graduação, CPGSNP, Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). E-mail: mrrfilho@ufla.br. Bolsista da CAPES.

⁽³⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. Bolsista do CNPq.

⁽⁴⁾ Pesquisador da Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ).

SUMMARY: *HEAVY METALS IN SOILS FROM A WASTE AREA IN A ZINC PROCESSING INDUSTRY*

Although widely reported, studies on chemical forms and concentrations of heavy metals in polluted soils and their effects upon ecosystems are still not much emphasized in the tropics. The present study was developed in a waste area of a zinc processing industry owned by the Companhia Mineira de Metais-CMM at Três Marias (MG), Brazil, to evaluate heavy metal quantities and forms in seven representative sites, selected according to differences in form of contamination, pedological aspects, topography and current vegetation status. Chemical analyses were carried out using a fractionation scheme as well as simple extractions using DTPA and Mehlich-1, aiming to determine the metal concentrations and forms on the surface and deep layers in order to make inferences about the environmental risk potential of these elements. Total element contents in the top layer were 13,533 mg kg⁻¹ for Zn, 170 for Cd, 865 for Cu and 612 for Pb. The exchangeable form (MgCl₂-extraction) in the top layers varied from 231 to 1,407 mg kg⁻¹ for Zn, 14 to 390 for Cd and from 11 to 33 for Pb; Cu was rarely found in exchangeable form. The data show excessive amounts of these metals in the soil, therefore indicating the high degree of pollution in most of the sites studied. In some sites contaminated by runoff, seepage and slow movement of soil material and residue, metal pollution is more evident in superficial layers. A higher proportion of exchangeable Zn was found at all levels at the ustulation site than in the other sites. Exchangeable Cd was also found in high concentrations in other sites, thus offering high environmental contamination risk. In general, Zn occurred mainly as carbonate and residual forms, whereas Cd predominated in exchangeable form and Cu and Pb in residual form. The metals extracted by Mehlich-1 and DTPA were significantly correlated with the sum of the extractions by MgCl₂ and NaOAc obtained from the fractionation scheme for almost all the analyzed elements. This encourages future studies on extractors aiming at the evaluation of metals potentially available in the environment.

Index terms: heavy metal, chemical fractionation, soil pollution, contaminants, soil degradation.

INTRODUÇÃO

Atualmente, as atividades de mineração e industrialização de metais representam perigosas fontes poluidoras do ambiente, principalmente no que diz respeito à adição de metais pesados ao solo. No caso da industrialização do zinco, os resíduos produzidos, além de zinco, contêm outros metais pesados, principalmente Cd e Pb (Alloway, 1990). Esses metais ocorrem naturalmente nas rochas e minerais utilizados como minério, ou são acrescentados aos resíduos por outros materiais empregados no processamento do minério ou na produção de produtos químicos e ligas metálicas.

A análise química do teor total de metais pesados no solo constitui uma maneira de avaliar a contaminação do solo, porém é insuficiente para um diagnóstico do impacto que estes metais podem causar ao meio ambiente e muito menos para se definirem níveis de risco. Para melhor avaliar o efeito dos metais no solo, é necessário o conhecimento da forma química em que estes se encontram, conforme discutido por Petruzzelli et al. (1985). Esses autores

contestam o uso de apenas os teores totais de metais para avaliar os níveis de risco de metais em solos ou substratos, como adotado pela Comunidade Econômica Européia (Chaudri et al., 1993; Chlopecka et al., 1996). Vale salientar, ainda, que a maioria dos estudos, visando determinar os níveis críticos de metais no solo, foi geralmente desenvolvida com contaminação via resíduos orgânicos e que a forma na qual os metais são adicionados constitui fator determinante do seu comportamento no sistema. Além disso, os atributos do solo que recebe o contaminante e o nível de contaminação levam a comportamentos distintos dos elementos em diferentes sistemas, como apresentado em vários estudos (Levy et al., 1992; Li & Shuman, 1996; Chlopecka et al., 1996; Berti & Jacobs, 1996; Li & Shuman, 1997a).

O impacto da elevação do teor de metais nos solos é governado pela quantidade e pelas formas químicas em que se encontram esses metais em dada situação. Essas formas apresentam diferentes potenciais de mobilização por ligantes orgânicos e inorgânicos dos metais na solução do solo (Levy et al., 1992; Li &

Shuman, 1997a). A contaminação por metais pesados tem sido avaliada por meio de extrações químicas simples e de extrações seqüenciadas, que identificam as formas químicas nas quais esses elementos se encontram ou predominam associados (Amaral Sobrinho et al., 1997).

Pela simplicidade e rapidez na determinação, diversos estudos testaram a viabilidade de extrações químicas para avaliar a biodisponibilidade de metais pesados em solos contaminados (Korcak & Fanning, 1978; Bidwell & Dowdy, 1987; Pierzynski & Schwab, 1993). Esses estudos tentam, com o uso de um único extrator, quantificar os metais potencialmente disponíveis existentes no solo. Para Gomes (1996), no entanto, a extração fracionada pode ser útil em estudos de desenvolvimento de métodos de extração simples de metais pesados do solo.

O uso de extrações seqüenciadas, visando ao fracionamento, demanda maior tempo nas análises, mas permite inferências sobre a origem, forma de ocorrência, biodisponibilidade, fluxos, mobilidade e transporte dos metais (Tessier et al., 1979; Sposito et al., 1982). Nessas extrações, pode-se observar a presença de metais em formas químicas mais lábeis, solúveis, trocáveis e associadas a carbonato, ou mais estáveis e de menor mobilidade e, ou, biodisponibilidade, ligadas a óxidos de Fe e de Mn, ligados à matéria orgânica e residual do solo (Cañadas et al., 1986; Ramos et al., 1994).

A associação dos metais aos óxidos ocorre, preferencialmente, por adsorção específica, com a formação de ligações de coordenação dos metais com O e OH na superfície desses minerais (Schwertmann & Taylor, 1989), enquanto a dos metais com a matéria orgânica ocorre pela formação de complexos estáveis por meio da ligação dos metais aos grupos carboxílicos e OH-fenólicos (Schnitzer, 1969). Por exemplo, Chlopecka et al. (1996) consideram que o Cd, quando associado a carbonatos, constitui uma forma muito suscetível a mudanças de pH do solo, particularmente na rizosfera durante o crescimento da planta, e, portanto, deve ser considerado como potencialmente disponível às plantas. Trabalhos de fracionamento de metais no solo, dentre eles os de He & Singh (1993), Teixeira et al. (1994), Xiang et al. (1995) e Chlopecka et al. (1996), utilizaram o método desenvolvido por Tessier et al. (1979), ou modificação deste (Amaral Sobrinho et al., 1997). Entretanto, de acordo com Gomes et al. (1997), são raros os estudos dessa natureza em solos tropicais.

Como ressaltado por Chlopecka et al. (1996), apesar das limitações e falta de métodos eficazes para determinar a biodisponibilidade dos metais, o método de Tessier et al. (1979) é uma abordagem analítica adequada para se inferir sobre o comportamento dos metais pesados no solo.

Este trabalho objetivou avaliar os teores e formas de metais pesados em solos coletados em uma área de despejo de resíduos industriais oriundos da

extração e processamento de zinco. Supõe-se que os fracionamentos e extrações simples dos metais na superfície dos solos e em profundidade permitam inferências sobre o potencial de risco desses metais com vistas em fornecer subsídios a estudos de recuperação da área.

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais de solos utilizados neste estudo são provenientes de área de rejeitos de uma unidade de extração e industrialização de zinco da Companhia Mineira de Metais-CMM, localizada no município de Três Marias (MG). A área, com aproximadamente 18 ha, apresenta variações quanto à disposição dos rejeitos, modo de contaminação, solo e vegetação atual, encontrando-se em diferentes estádios de degradação ambiental, conforme avaliações genéricas feitas na área.

Foram selecionados sete locais distintos, com diferenças em relação à forma de contaminação, aspectos de solo, topografia e vegetação, descritos no quadro 1 e localizados na figura 1. Destes locais, coletaram-se amostras compostas nos pontos mais representativos de cada situação, em várias profundidades, de acordo com o perfil do solo (Quadro 1). As amostras de solo foram coletadas em junho de 1997, utilizando-se trado para as áreas de deposição (DR, DRe, DRu), onde não existe mais a estrutura original dos horizontes, e por meio da abertura de trincheiras para as outras áreas, cujas profundidades de coleta foram determinadas pelas evidências de contaminação e morfologia dos horizontes do solo. As áreas ES, EVa, EVr e EVb foram contaminadas por escoamento (superficial e subsuperficial) e arraste de solo e material de rejeito das áreas de deposição DR e DRe (Figura 1). A área DRu encontra-se isolada das demais áreas amostradas, tendo recebido durante vários anos resíduos da unidade de ustulação da indústria.

Nas amostras coletadas, foram realizadas análises químicas de pH em água, na relação 1:2,5 (solo:água); Ca, Mg e Al trocáveis extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e analisados por titulometria (EMBRAPA, 1997); P e K disponíveis obtidos por meio de extrator Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) e determinados, respectivamente, por colorimetria e fotometria de chama (Vettori, 1969; EMBRAPA, 1997). A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) foi determinada de forma indireta, por meio de solução SMP e quantificada em potenciômetro (Quaggio et al., 1985). O carbono orgânico foi determinado pelo método de digestão por bicromato de sódio (Rajj et al., 1987). A saturação por bases foi determinada de forma indireta a partir dos valores de acidez potencial, bases trocáveis e alumínio trocável. Com relação às análises físicas, foi realizada análise

Quadro 1. Identificação dos locais amostrados na área em estudo, classes de solo, profundidades amostradas e breve descrição dos solos

Local	Solo	Profundidade cm	Descrição Sumária
DR	Antropogênico	0-30 30-60 60-100	Área de deposição de rejeito industrial (DR). Área bastante alterada sem vegetação, não apresentando distinção entre os horizontes pedogenéticos originais, daí a denominação de solo Antropogênico.
DRe	Antropogênico	0-30 30-60 60-100	Área DR plantada com eucalipto, também sem distinção entre os horizontes originais, contendo restos de materiais de construção, blocos de rochas pelíticas e concreções ferro-manganosas.
ES	LV ⁽¹⁾ plíntico moderadamente drenado	0-16 (cd ⁽²⁾) 16-32 (Ab) 32-55 (AB) 55-100 (Bwf)	Área sem vegetação com solo desenvolvido de rochas pelíticas pobres do Grupo Bambuí. Área apresenta camada de deposição superficial de 16 cm, resultante de escoamento e arraste de materiais da área DR, recobrando o horizonte A original.
EVa	LV	0-12 (Ap) 12-30 (AB) 30-60 (BA) 60-100 (Bw)	Área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo sem vegetação rasteira. Solo bem drenado, não havendo evidências de camada de deposição; aparentemente o escoamento de água da área DRe contaminou o solo.
EVr	LV	0-16 (Ap) 16-30 (BA) 30-60 (Bw1) 60-100 (Bw2)	Área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo com vegetação graminóide composta essencialmente por <i>Brachiaria mutica</i> (Forsk.) Stapf. (capim bengo). Solo bem drenado, com evidências de deposição de material de rejeito industrial entremeado com o horizonte A original.
EVb	LV plíntico imperfeitamente drenado	0-10 (cd) 10-30 (Ab) 30-60 (BA) 60-100 (Bwf)	Área com <i>Brachiaria decumbens</i> Stapf. Prain. ao lado da área ES. Solo imperfeitamente drenado, com camada de plintita (algo endurecida) iniciando-se a 60 cm de profundidade. Existe uma camada de 0,5 cm de deposição mais recente sobre a camada de deposição descrita no perfil, a qual não foi coletada.
DRu	Antropogênico	0-30 30-60 60-100	Área bastante alterada sem distinção entre os horizontes originais, onde eram descartados resíduos da unidade de ustulação, resíduos estes de natureza diferente daqueles que afetaram as outras áreas.

⁽¹⁾ LV = Latossolo Vermelho-Amarelo; ⁽²⁾cd = camada de deposição.

granulométrica pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1997), sendo as amostras dispersas com hexametáfosfato de sódio.

Foram determinados os metais pesados (Zn, Cd, Cu, Pb, Fe e Mn) extraídos por DTPA (ácido dietileno-triaminopentacético), de acordo com método proposto por Lindsay & Norvell (1978), utilizando-se a relação 1:5 (solo:extrator), e os metais extraídos por Mehlich-1 (Abreu et al., 1995). Também foi realizado um fracionamento constituído de três extrações em seqüência, sendo a primeira com MgCl₂ (1 mol L⁻¹) a pH 7,0, que extrai os metais solúveis e adsorvidos à superfície dos colóides devidos às forças eletrostáticas; seguida de extração com NaOAc/HOAc (1 mol L⁻¹) a pH 5,0, que extrai preferencialmente os metais na forma de carbonatos, e, por último, uma extração com HF e HClO₄ (concentrado), que representa as formas menos solúveis, metais ligados à matéria orgânica, ligados a óxidos e à forma residual do solo, adaptado de Tessier et al. (1979). O teor total dos metais corresponde à soma das três extrações. Tal

procedimento visa fornecer informações a respeito dos metais associados às formas de maior solubilidade (trocável e carbonato) e de menor solubilidade (residual). A determinação dos metais pesados nos extratos foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido em Argônio (ICP/AES), empregando-se três repetições para cada amostra. Os resultados apresentados são médias das três repetições analíticas.

As relações entre os teores obtidos por diferentes extratores foram verificadas por meio de análises de correlação de Pearson, empregando-se o Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas (SAEG-UFV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises químicas dos solos indicam que a área, como um todo, não apresenta grandes problemas com relação à fertilidade (Quadro 2), apresentando, no

geral, nível médio a alto de K e nível alto de P em algumas amostras das camadas superficiais (DR/1, EVa/1, EVr/1). Em alguns casos, verifica-se saturação por bases muito alta, como nas amostras DRe/1, DRe/2 e DRe/3.

A área não apresenta problemas relativos à acidez, estando os valores de pH e saturação por alumínio em níveis adequados nas suas camadas superficiais, com exceção da área de ustulação (DRu), cujos valores de pH indicam acidez elevada até mesmo em profundidade.

Nos locais sob influência de escoamento (ES, EVa, EVr e EVb), nota-se, pelos valores de pH, maior acidez nas camadas subsuperficiais, conforme observado nas amostras ES/3, ES/4, EVa/2, EVa/3, EVa/4, EVr/3 e EVr/4. Isto sugere que o solo depositado recebeu alguma correção em épocas anteriores à amostragem, talvez em razão da própria natureza do rejeito depositado, que pode ter desempenhado uma ação corretiva da acidez, como verificado por Amaral et al. (1996), que comprovaram a eficiência de um resíduo da indústria de zinco como corretivo da acidez em dois Latossolos.

Os locais DR e DRe não seguem a mesma tendência, possivelmente por representarem áreas bastante alteradas, não apresentando mais o perfil original e, portanto, devem ter entrado em contato direto com o resíduo nelas depositado mesmo nas camadas mais profundas. De fato, avaliações locais e informações fornecidas por técnicos da empresa confirmam movimentação acentuada de terra por maquinário pesado. Já o local EVb não apresenta grandes diferenças nos valores de pH em profundidade, devido, talvez, a existência de condições sazonais de redução do meio, decorrente da drenagem imperfeita (Quadro 1 e Figura 1). Observa-se, ainda, que as amostras superficiais dos locais sob influência de escoamento (ES/1, ES/2, EVa/1 e EVr/1) apresentam teores de areia grossa (AG) bem mais elevados que os das camadas inferiores, camadas aquelas o pH é mais elevado (Quadro 2).

A distribuição dos metais obtida pelo fracionamento variou de acordo com o elemento considerado e com os diferentes locais amostrados. Verifica-se que o Zn (Figura 2) apresenta-se, nas camadas superficiais, em sua grande parte precipitado na forma de

Quadro 2. Análises químicas e físicas das amostras coletadas nos diferentes locais e profundidades

Amostra ⁽¹⁾	pH	MO ⁽²⁾	P	K	Ca	Mg	H + Al	Al	V ⁽³⁾	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila
		g kg ⁻¹	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³			%	g kg ⁻¹					
DR/1	5,9	21	36	84	20	16	23	0	62	10	290	400	300
DR/2	4,9	3	3	106	24	13	45	2	47	0	280	390	330
DR/3	4,8	2	1	111	22	20	45	3	50	0	260	390	350
DRe/1	6,5	3	12	72	125	15	09	0	94	40	300	520	140
DRe/2	6,8	3	11	72	114	14	10	0	93	40	280	530	150
DRe/3	6,8	10	5	62	243	7	10	0	96	140	340	390	130
ES/1	6,6	8	18	45	20	11	15	0	68	50	490	310	150
ES/2	5,6	13	11	67	22	17	32	0	56	40	260	370	330
ES/3	4,4	10	1	61	18	7	98	16	21	0	60	440	500
ES/4	4,4	7	1	33	15	6	79	18	22	0	80	440	480
EVa/1	6,0	19	27	53	22	12	23	0	61	40	200	460	300
EVa/2	4,3	13	1	51	14	9	70	16	26	0	220	340	440
EVa/3	4,4	9	1	50	14	9	50	10	33	0	200	350	450
EVa/4	4,7	8	1	31	18	15	40	4	46	0	200	360	440
EVr/1	6,2	13	39	39	11	4	12	0	57	130	550	240	80
EVr/2	5,4	13	1	156	22	9	36	0	47	0	260	370	370
EVr/3	4,4	10	1	37	11	9	70	19	23	0	240	380	380
EVr/4	4,5	8	1	42	17	5	45	10	34	0	200	360	440
EVb/1	5,4	25	4	67	47	8	40	0	59	10	210	440	340
EVb/2	4,7	19	1	31	19	9	98	19	23	0	160	420	420
EVb/3	5,0	8	1	17	07	2	79	24	11	10	170	410	410
EVb/4	4,3	13	1	20	07	2	110	26	8	0	160	420	420
DRu/1	4,3	5	5	80	36	19	70	11	45	10	230	460	300
DRu/2	4,1	5	31	89	22	31	98	22	36	10	250	470	270
DRu/3	4,4	5	10	83	41	31	63	8	54	10	230	470	290

⁽¹⁾Os números correspondem às profundidades amostradas para cada local, respectivamente, a partir da superfície, de acordo com o quadro 1. ⁽²⁾MO = matéria orgânica; ⁽³⁾V = saturação por bases.

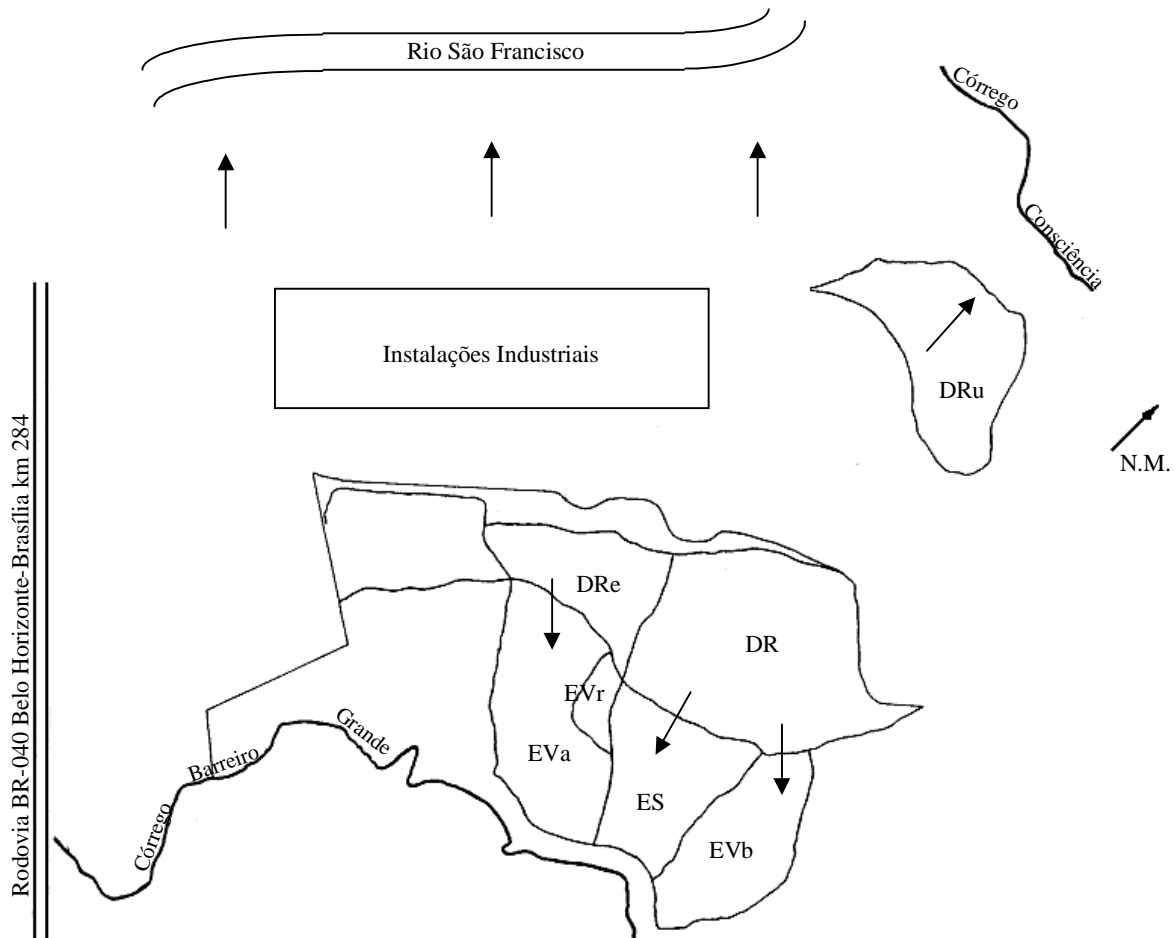


Figura 1. Croqui da área em estudo com os locais estudados. Setas indicam o sentido da declividade do terreno, que varia de 4 a 8% nos locais amostrados. DR-área de deposição sem vegetação; DRe-área de deposição plantada com eucalipto; ES-área sob influência de escoamento sem vegetação; EVa-área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo sem vegetação rasteira; EVr-área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo com vegetação graminóide; EVb-área com *Brachiaria*; DRu-área de deposição dos resíduos da ustulação.

carbonato e tende a diminuir a percentagem associada a essa fração com a profundidade, aumentando, então, a ocorrência na forma trocável e residual. Os teores de Zn trocável na camada superficial variam de 231 a 1.407 mg kg⁻¹ de solo, representando de 3 a 51% do Zn total, enquanto os teores associados à forma carbonato chegam a valores de 12.235 mg kg⁻¹.

Tal comportamento é evidente nos locais DR, ES, EVa e EVr e está associado à variação do pH, que é mais elevado nas camadas superficiais. Nestes locais, o Zn trocável chega a variar de 3 a 39% do total com a profundidade, enquanto a percentagem do elemento associado a carbonato decresce. A relação entre o pH e a disponibilidade do Zn é bem enfatizada por McBride (1994), também observada por Chlopecka et al. (1996), que indicam ser o Zn imobilizado na forma de carbonato em solos com

pH > 6,0. No local DRe, os elevados valores de pH mesmo em profundidade (pH > 6,5) parecem ter favorecido a adsorção específica por óxidos ou coprecipitação do Zn, aumentando sua ocorrência na forma residual na camada mais profunda. Nos locais EVb e DRu, a pequena variação das propriedades químicas com a profundidade do solo contribuiu para a uniformidade na distribuição de Zn entre as frações avaliadas, evidenciando a grande percentagem de Zn residual no local EVb (77 a 95% do total) e de Zn trocável no local DRu (51 a 58% do total).

O cádmio, por sua vez, apresenta-se predominantemente associado à forma trocável, com teores variando de 14 a 390 mg kg⁻¹ nas camadas superficiais, e aparece em algumas amostras com valores superiores a 60% do teor total nesta forma (Figura 3). Isto evidencia o alto potencial de biodisponibilidade desse elemento, talvez pelo fato

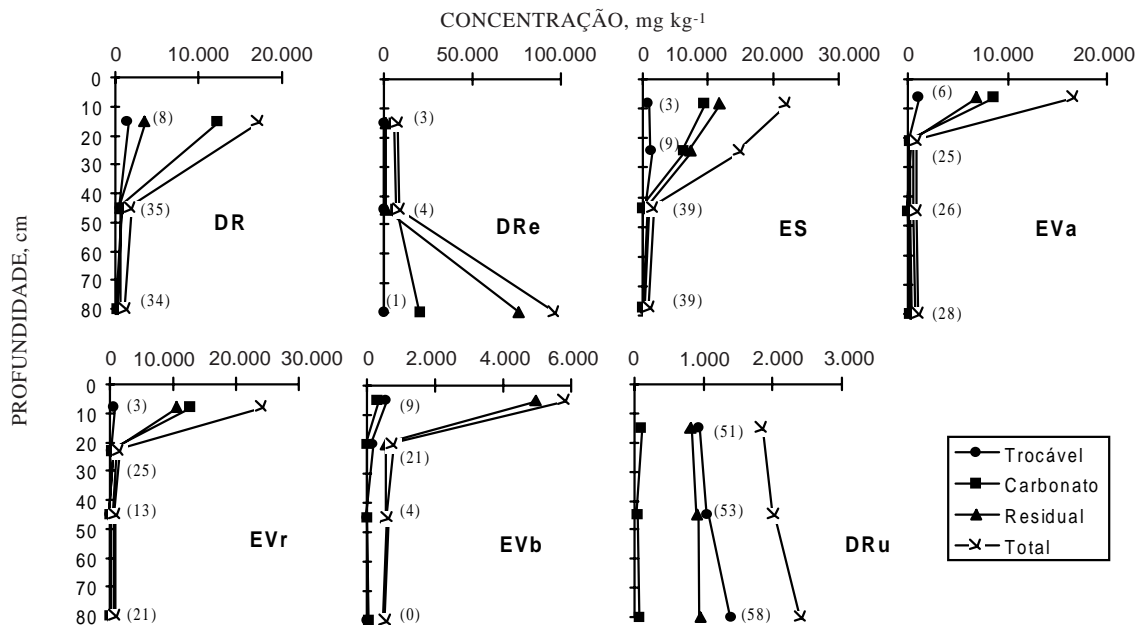


Figura 2. Formas químicas e teores de Zn no solo nos diversos locais e profundidades amostradas. Os números entre parênteses representam a percentagem do teor trocável do elemento em relação ao total. DR-área de deposição sem vegetação; DRe-área de deposição plantada com eucalipto; ES-área sob influência de escoamento sem vegetação; EVa-área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo sem vegetação rasteira; EVr-área com vegetação de cerrado arbóreo-arbustivo com vegetação graminóide; EVb-área com *Brachiaria*; DRu-área de deposição dos resíduos da ustulação.

de ter sua adsorção às partículas sólidas do solo inibidas por outros íons, principalmente pelo Zn (Alloway, 1990), que ocorre em elevadas concentrações nos solos estudados. O Cd apresenta grande potencial de contaminação principalmente nos locais DR e ES, que contêm teores que variam de 50 a 390 mg kg⁻¹ de Cd trocável, representando de 53 a 85% do total, sendo as maiores percentagens encontradas em camadas subsuperficiais.

É importante observar o incremento de Cd na forma carbonato nas amostras com pH mais elevado, como ocorreu nas camadas superficiais dos locais DR, ES, EVa e EVr e na camada DRe/3, porém em menor intensidade do que ocorreu para o Zn, pois o Cd na forma carbonato chegou a, no máximo, 39% do total do elemento. Nota-se que o aumento de Cd na forma carbonato geralmente resultou numa diminuição da porcentagem deste elemento na forma trocável, sugerindo a importância da adsorção e precipitação de Cd por CaCO₃ na imobilização desse elemento no solo, fato bem discutido por Alloway (1990). Observa-se também que, nos locais EVb e DRu, praticamente não foi detectado Cd na forma carbonato, e apesar dos teores totais mais baixos, houve uma predominância de Cd residual no local EVb (77 a 95% do total).

De acordo com Alloway (1990), a adsorção/dessorção de Cd e Zn apresenta grande sensibilidade ao pH, em comparação com Cu e Pb. Essa

sensibilidade ao pH pode explicar em parte o maior acúmulo de Zn e Cd nas camadas superficiais dos locais que apresentam pH mais elevado, como também a uniformidade de distribuição desses metais no DRu, que não apresenta variações de pH, evidenciando maior lixiviação dos metais ao longo do perfil do solo. O pH pode ser o principal fator responsável pelo estabelecimento de alguma vegetação no local DRe (Quadro 1), que, apesar dos elevados teores presentes destes metais, principalmente Zn na camada DRe/3, apresenta baixos teores na forma trocável e, portanto, menor biodisponibilidade desse metal. O comportamento observado para o Cd reflete sua baixa afinidade em formar complexos de esfera interna com compostos orgânicos e com superfícies de minerais.

O Cu, em geral, apresentou baixa solubilidade (Figura 4), concordando com a alta afinidade deste elemento pelos colóides do solo (Alloway, 1990). Com exceção do local DRu, com teores que variam de 14 a 40 mg kg⁻¹, raramente ocorreu Cu na forma trocável. Percebeu-se um aumento de Cu-carbonato nas amostras em que o pH é maior, bem como maior associação do Cu às formas consideradas residuais nas camadas mais profundas dos locais sob influência de escoamento (ES, EVa, EVr e EVb), principalmente no EVb, o que pode ser uma evidência da alta retenção deste elemento por óxidos de Fe (Gomes et al., 1997).

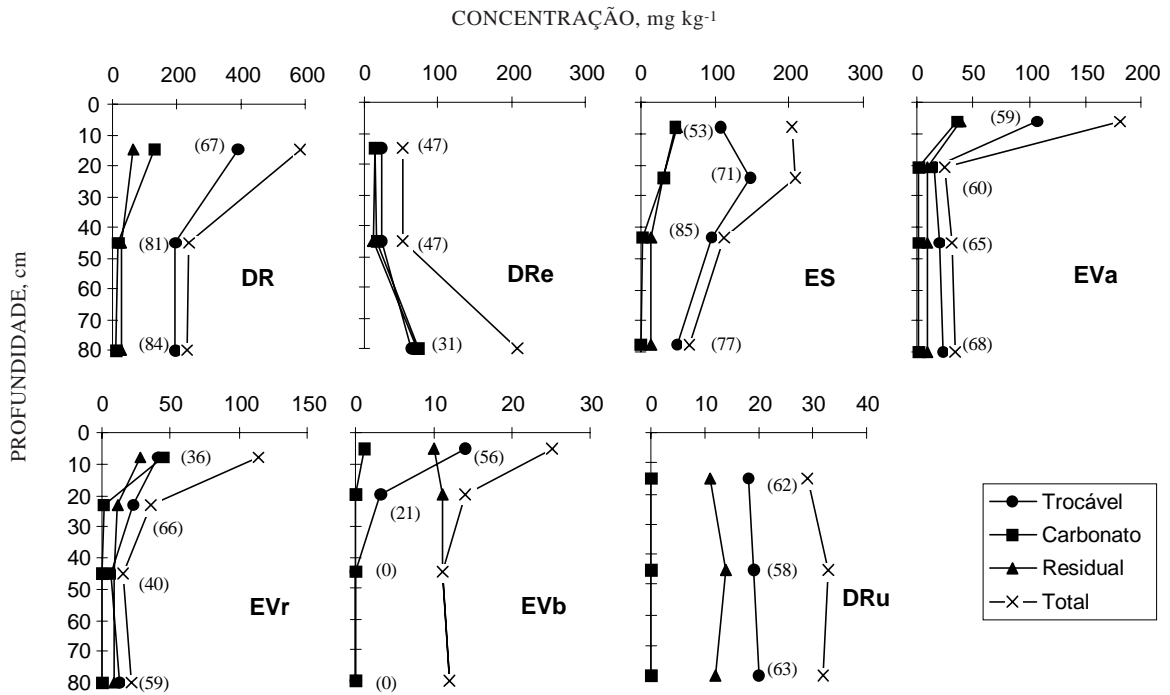


Figura 3. Formas químicas e teores de Cd no solo nos diversos locais e profundidades amostradas. Os números entre parênteses representam a percentagem do teor trocável do elemento em relação ao total. Legenda: ver figura 2.

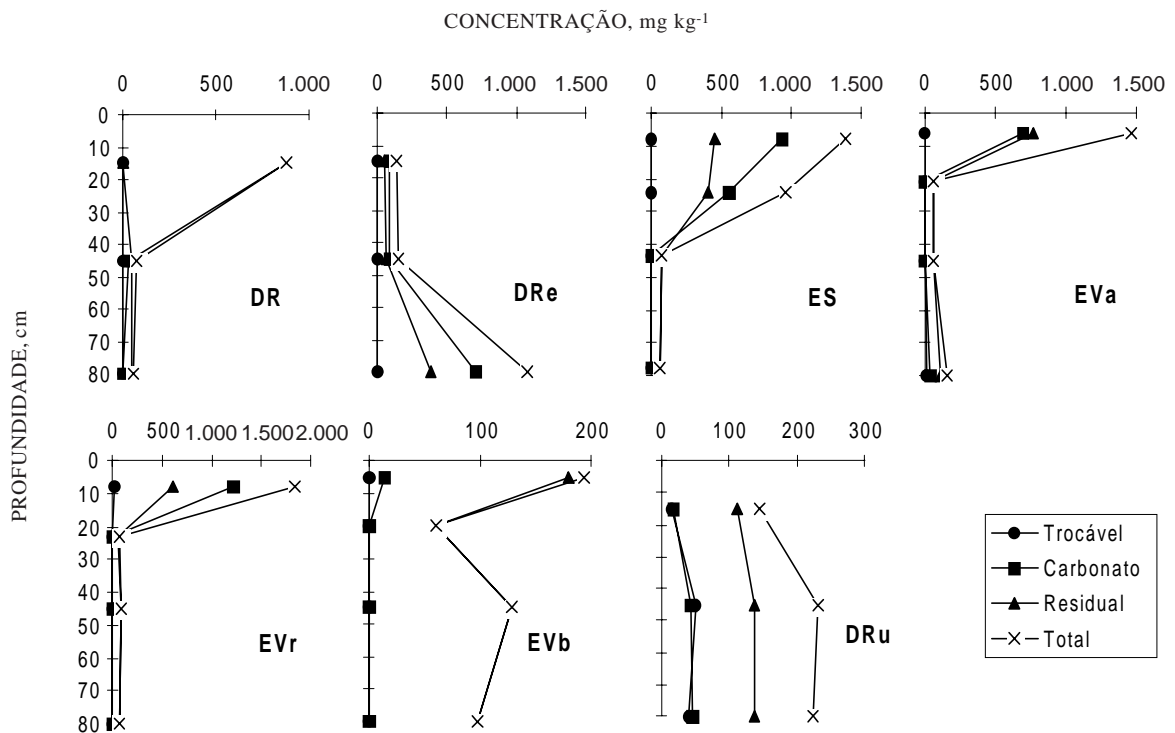


Figura 4. Formas químicas e teores de Cu no solo nos diversos locais e profundidades amostradas. Legenda: ver figura 2.

O chumbo foi detectado, na maioria das amostras coletadas, em mais de 90% do total na forma residual, inclusive no local DRu, onde o pH é mais baixo (Figura 5), tendo seus teores na forma trocável variado de 11 a 33 mg kg⁻¹ nas camadas superficiais. Nota-se também o aparecimento de Pb na forma carbonato nas camadas onde o pH é mais elevado. O comportamento do Pb segue o esperado para este elemento, que é caracterizado pela sua baixa mobilidade e biodisponibilidade. Isto, segundo Sheppard & Thibault (1992), é devido à elevada afinidade desse elemento com as formas ligadas a óxidos e residual. Os teores de Fe e Mn apresentaram substancial variação (Quadro 3); no entanto, a ocorrência desses elementos ficou praticamente restrita à forma residual.

As extrações por DTPA e Mehlich-1, em geral, refletem a mesma tendência do fracionamento em relação ao potencial de disponibilidade dos metais nas amostras analisadas (Quadro 3). Confirmam-se, então, o alto teor de Zn, Cd, Cu e Pb nos locais DR e DRe, a sua maior concentração nas camadas superficiais dos locais sob influência de escoamento (ES, EVa, EVr e EVb) e a grande disponibilidade destes metais no local DRu, embora o local apresente teores totais mais baixos desses metais (Figuras 2 a 5). É importante observar que os teores extraídos por DTPA foram menores do que os extraídos por Mehlich-1, com resultados semelhantes àqueles de Korcak & Fanning (1978), que verificaram o alto

poder de extração do Mehlich-1 em relação ao DTPA para Cd, Cu, Ni, e Zn em solos com teores excessivos desses metais. Isto enfatiza a importância do pH na extração desses metais e, de acordo com Li & Shuman (1997b), pode ser um indicativo de serem eles fracamente adsorvidos aos constituintes do solo. Verificam-se correlações significativas entre os teores dos elementos obtidos por Mehlich-1 e DTPA e o pH das amostras (Quadro 4). As correlações não-significativas obtidas para o MgCl₂ e pH indicam que os teores de Zn, Cd, Cu e Pb obtidos por este extrator são pouco influenciados pelo pH do solo.

A adaptação de métodos de extração simples para avaliação da disponibilidade de metais no solo e a utilização de métodos de extrações sequenciadas como auxiliar no desenvolvimento desses métodos foram enfatizadas por Gomes (1996). Por isto, avaliaram-se as relações entre os extratores Mehlich-1, DTPA, MgCl₂ e o resultado da soma dos dois primeiros extratores do fracionamento (MgCl₂ + NaOAc), representando as frações de maior solubilidade. Houve correlação significativa entre Mehlich-1 e a soma das duas primeiras frações do fracionamento (MgCl₂ + NaOAc) e com o DTPA, e do DTPA com a soma considerada, para praticamente todos os elementos estudados (Quadro 5). Esses resultados requerem estudos que envolvam esses extratores para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos contaminados. É importante ressaltar que a pequena variação dos teores de Cu e Pb extraídos

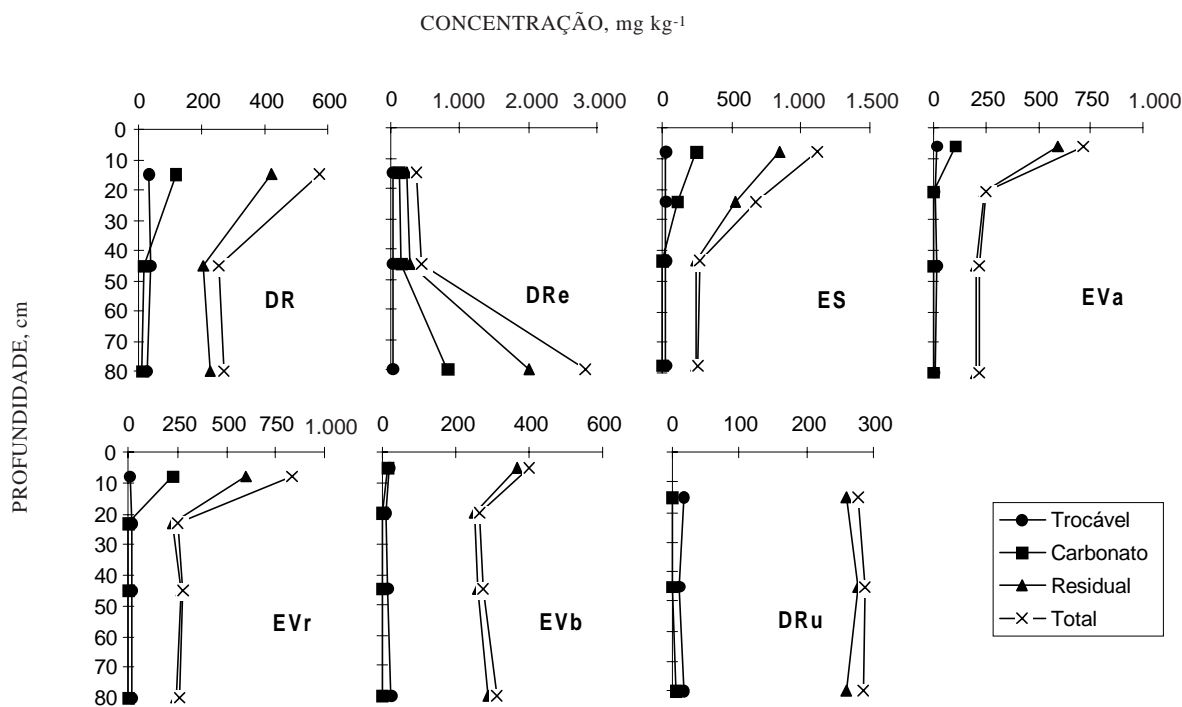


Figura 5. Formas químicas e teores de Pb no solo nos diversos locais e profundidades amostradas. Legenda: ver figura 2.

Quadro 3. Teores de metais (mg kg⁻¹ de solo), nos diversos locais e profundidades, extraídos por DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) e Mehlich-1 (M-1) (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹)

Amostra ⁽¹⁾	Zn		Cd		Cu		Pb		Fe		Mn	
	DTPA	M-1	DTPA	M-1	DTPA	M-1	DTPA	M-1	DTPA	M-1	DTPA	M-1
DR/1	1.816	17.764	195	598	296	1.697	15	187	nd	64	10	81
DR/2	805	1.401	123	247	33	73	13	35	8	39	13	23
DR/3	470	692	128	252	3	11	10	21	5	19	11	17
DRe/1	1.387	15.106	20	55	41	197	32	152	nd	116	1	98
DRe/2	1.367	15.259	17	55	55	230	27	171	nd	108	1	115
DRe/3	1.569	22.866	39	149	218	689	15	132	nd	2	nd	130
ES/1	1.401	16.904	58	194	306	1.193	13	219	nd	97	2	169
ES/2	1.345	11.959	79	200	189	836	11	176	1	96	1	118
ES/3	532	755	51	95	2	8	6	16	16	24	6	8
ES/4	346	471	26	49	1	2	4	8	11	15	7	10
EVa/1	1.464	14.304	51	146	243	1.094	6	118	nd	69	1	142
EVa/2	166	238	9	16	4	9	4	6	23	31	1	3
EVa/3	184	252	11	19	1	1	3	3	12	23	2	3
EVa/4	261	360	11	21	2	3	3	4	7	15	2	5
EVr/1	1.672	19.751	24	99	416	1.644	8	201	nd	52	nd	176
EVr/2	389	732	16	27	5	21	5	12	21	133	1	11
EVr/3	87	123	4	7	1	3	3	3	16	67	1	4
EVr/4	170	250	7	14	nd	1	2	4	7	46	1	5
EVb/1	674	1.367	10	16	52	92	33	23	83	367	18	141
EVb/2	137	187	2	4	3	7	4	4	91	381	11	20
EVb/3	41	57	nd ⁽²⁾	1	1	2	2	1	44	152	8	10
EVb/4	6	5	nd	nd	1	1	2	4	20	70	2	4
DRu/1	1.060	1.469	12	23	50	83	7	12	27	96	84	116
DRu/2	1.096	1.429	14	23	49	77	2	5	122	211	95	120
DRu/3	1.264	1.840	13	23	39	69	5	14	6	83	75	120

⁽¹⁾Os números correspondem às profundidades amostradas para cada local, respectivamente, a partir da superfície, de acordo com o quadro 1. ⁽²⁾nd = não detectável.

Quadro 4. Coeficientes de correlação dos teores de Zn, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, extraídos por Mehlich-1 (M-1), DTPA e MgCl₂ com o pH das amostras coletadas

Extrator	pH					
	Zn	Cd	Cu	Pb	Fe	Mn
MgCl ₂	0,15 ^{ns}	0,27 ^{ns}	-0,31 ^{ns}	0,04 ^{ns}	-0,43*	-0,40*
M-1	0,91**	0,39*	0,66**	0,88**	< 0,01 ^{ns}	0,64**
DTPA	0,72**	0,25 ^{ns}	0,68**	0,67**	-0,39*	-0,41*

*, ** significativos a 5 e 1%; ^{ns} não-significativo.

Quadro 5. Correlações entre os extratores Mehlich-1, DTPA, MgCl₂ e a soma MgCl₂ + NaOAc do fracionamento para cada elemento analisado

Extrator	Zn	Cd	Cu	Pb	Fe	Mn
M-1 X (MgCl ₂ + NaOAc)	0,96**	0,99**	0,97**	0,59**	0,09 ^{ns}	0,76**
M-1 X MgCl ₂	0,36*	0,98**	-0,07 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,39*	0,28 ^{ns}
M-1 X DTPA	0,86**	0,97**	0,98**	0,52**	0,80**	0,29 ^{ns}
DTPA X (MgCl ₂ + NaOAc)	0,82**	0,96**	0,99**	0,31 ^{ns}	0,32 ^{ns}	0,66**
DTPA X MgCl ₂	0,72**	0,99**	< 0,01 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,62**	0,98**

*, ** significativos a 5 e 1%; ^{ns} não-significativo.

por $MgCl_2$ levaram a correlações não-significativas deste extrator com DTPA e Mehlich-1, com relação a esses dois elementos, enfatizando estarem eles mais fortemente associados à matriz do solo e, portanto, foram pouco extraídos pelo $MgCl_2$, considerado um extrator fraco.

Os teores totais de metais encontrados em grande parte das amostras estudadas que, nas camadas superficiais, foram, em média, de $13.533 \text{ mg kg}^{-1}$, para Zn; 170 mg kg^{-1} , para Cd; 865 mg kg^{-1} , para Cu, e 612 mg kg^{-1} , para Pb, mostraram-se bem superiores aos normalmente encontrados no solo (Lindsay, 1979; Alloway, 1990; McBride, 1994) e aos níveis máximos permitidos pela Comunidade Econômica Européia, que são 150 mg kg^{-1} , para Zn; 3 mg kg^{-1} , para Cd; 140 mg kg^{-1} , para Cu, e 50 mg kg^{-1} , para Pb (Chaudri et al., 1993); e aos máximos toleráveis para solos agrícolas da Polônia, que são de 300 mg kg^{-1} , para Zn; 3 mg kg^{-1} , para Cd, e 200 mg kg^{-1} , para Pb (Chlopecka et al., 1996), níveis estes estabelecidos unicamente com base nos teores totais. Os valores aqui encontrados são também muito mais elevados que os relatados por Levy et al. (1992) e Chlopecka et al. (1996), que avaliaram áreas contaminadas por metais pesados oriundos de mineração e atividades industriais, principalmente no que se refere aos metais Zn e Cd nas formas mais solúveis. Portanto, os resultados do presente estudo indicam o elevado grau de contaminação do solo da área estudada. O excesso de metais é, possivelmente, a principal causa do avançado estágio de degradação da área, que, por apresentar teores elevados e formas potencialmente disponíveis, apresenta grande potencial de risco ambiental, especialmente para os mananciais hídricos próximos da área.

CONCLUSÕES

1. Os solos dos locais estudados apresentaram teores excessivos de Zn, Cd, Cu e Pb, sendo, portanto, considerados poluídos.

2. Nos locais contaminados por escoamento e arraste de material de solo e rejeito, a concentração dos metais no solo decresce com a profundidade.

3. O solo da área de rejeitos da unidade da ustulação apresenta maior percentagem de Zn em formas trocáveis, o que deve estar associado ao seu baixo pH.

4. Embora tenha apresentado teores totais menores que o Zn, o Cd oferece grande potencial de contaminação ambiental, dada a predominância de formas disponíveis e sua elevada toxicidade.

5. De modo geral, a ocorrência de Zn foi maior nas formas carbonato e residual, enquanto o Cd predominou na forma trocável e o Cu e Pb na forma residual.

6. A extração dos metais por Mehlich-1 e DTPA correlacionou-se significativamente com a soma das extrações com $MgCl_2$ e NaOAc, para praticamente todos os elementos analisados. Por essa razão, recomendam-se futuros estudos com aqueles extratores em termos de mensuração de metais potencialmente disponíveis ao ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao pesquisador Paulo César Gomes (EMBRAPA-CNPQ), pelas valiosas sugestões quando da revisão da primeira versão deste trabalho.

LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van. & SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. R. Bras. Ci. Solo, 19:463-468, 1995.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, 1990. 339p.
- AMARAL, R.D.; BARROS, N.F.; COSTA, L.M. & FONTES, M.P.F. Efeito de um resíduo da indústria de zinco sobre a química de amostras de solo e plantas de milho. R. Bras. Ci. Solo, 20:433-440, 1996.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. R. Bras. Ci. Solo, 21:9-16, 1997.
- BERTI, W.R. & JACOBS, L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. J. Environ. Qual., 25:1025-1032, 1996.
- BIDWELL, A.M. & DOWDY, R.H. Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications. J. Environ. Qual., 16:438-442, 1987.
- CAÑADAS, R.C.; SANCHIDRIAN, J.R. & RIVERO, V.C. Distribución de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas en algunos tipos de suelos. An. Edafol. Agrobiol., 45:613-630, 1986.
- CHAUDRI, A.M.; McGRATH, S.P.; GILLER, K.E.; RIETZ, E. & SAUERBECK, D.R. Enumeration of indigenous *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolii* in soil previously treated with metal-contaminated sewage sludge. Soil Biol. Biochem., 25:301-309, 1993.
- CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J. & KAY, J. Forms of Cadmium, Lead, and Zinc in contaminated Soils from Southwest Poland. J. Environ. Qual., 25:69-79, 1996.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

- 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. 161p. (Tese de Doutorado)
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. R. Bras. Ci. Solo, 21:543-551, 1997.
- HE, Q.B. & SINGH, B.R. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. J. Soil Sci., 44:641-650, 1993.
- KORCAK, R.F. & FANNING, D.S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. J. Environ. Qual., 7:506-512, 1978.
- LEVY, D.B.; BARBARICK, K.A.; SIEMER, E.G. & SOMMERS, L.E. Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. J. Environ. Qual., 21:185-195, 1992.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. Soil Sci., 161:656-666, 1996.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract-II. Redistribution among soil fractions. Environ. Pollut., 95:227-234, 1997a.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Mehlich-1 and DTPA-extractable lead in soils in relation to soil properties. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 28:351-363, 1997b.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42:421-428, 1978.
- LINDSAY, W.P. Chemical equilibria in soils. New York, Wiley-Interscience, 1979. 449p.
- MCBRIDE, M.D. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University, 1994. 406p.
- PETRUZZELLI, G.; LUBRANO, L. & GUIDI, G. Heavy metal extractability. Biocycle, 26:46-49, 1985.
- PIERZYNSKI, G.M. & SCHWAB, A.P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. J. Environ. Qual., 22:247-254, 1993.
- QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van & MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soil. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 16:245-260, 1985.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. & CANTARELLA, H. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargil, 1987. 170p.
- RAMOS, L.; HERNANDEZ, L.M. & GONZALEZ, M.J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. J. Environ. Qual., 23:50-57, 1994.
- SCHNITZER, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 33:75-81, 1969.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438.
- SHEPPARD, M.I. & THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 56:415-423, 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.
- TEIXEIRA, E.C.; PESTANA, M.H.D.; SANCHEZ, J. & FERNANDES, I. Geochemical distribution of metallic elements in the mineral matter of Brazilian coals. Environ. Technol., 15:989-996, 1994.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 51:844-851, 1979.
- VETTORI, L. Métodos de análises de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)
- XIANG, H.F.; TANG, H.A. & YING, Q.H. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. Geoderma, 66:121-135, 1995.