



Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias¹



Gisele I. T. H. Wowk² & Vander de F. Melo³

¹ Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor, apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia na UFPR

² Perita Ambiental, Rua João C. de S. Castro 514, casa 11, CEP 81520-290. Curitiba, PR. Fone: (41) 3296-3082, Curitiba, PR. E-mail: giselewowk@brturbo.com (Foto)

³ DSEA/UFPR, Rua dos Funcionários 1.540, CEP 80035-050. Curitiba, PR. Fone: (41) 3350-5630, vanderfm@ufpr.br

Protocolo 68 - 17/5/2004 - Aprovado em 1/7/2005

Resumo: Visando caracterizar e quantificar os minerais da fração argila e avaliar a contaminação por chumbo (Pb) ocasionada por efluentes de uma empresa recicladora de sucatas de baterias no município de Paula Freitas, PR, coletaram-se amostras de solo de várzea em cinco perfis. Além dos teores totais, as amostras de solo foram submetidas a análises químicas sequenciais para determinação de diferentes formas de Pb: solúvel, trocável, ligado à matéria orgânica, ligado aos óxidos de alumínio e ferro e residual. A fração argila, estudada por difratometria de raios-X e análise termogravimétrica diferencial, apresentou altos teores de caulinita e menores de gibbsita, material amorfo e goethita. Todos os solos da várzea apresentaram teores de Pb superiores aos encontrados no solo sob mata (testemunha), evidenciando a contaminação ambiental. O perfil P₂ indicou o maior potencial de contaminação do nível freático, pois continha maior teor de Pb total (2.399,6 µg cm⁻³) associado ao elevado teor do metal, na forma trocável (adsorção não específica). A alta superfície específica dos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade promoveram maior retenção de Pb nos solos contaminados.

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

Evaluation of the lead level, in low land soil, originated from a recycling of batteries

Abstract: In order to characterize and to quantify the minerals of the clay fraction and to evaluate the contamination by lead (Pb) caused by effluents from a recycling company of waste batteries in Paula Freitas, Paraná state, Brazil, samples of low land soil were collected from five profiles. Besides the total levels, the soil samples were submitted to sequential chemical analyses for the determination of different Pb forms: soluble, exchangeable, linked to organic matter, linked to aluminium and iron oxides and residual. The clay fraction, studied by X-ray diffraction and differential thermogravimetric analysis, presented high levels of kaolinite and small amounts of gibbsite, amorphous material and goethite. All samples of low land soil presented Pb levels superior to the ones found in the soil under forest (control), showing clearly the environmental contamination. The P₂ profile showed the greatest potential of contamination of the freatic level because it had the highest level of total Pb (2,399.6 µg cm⁻³) associated with the high level of metal in the exchangeable form (non-specific adsorption). The high specific surface of Al and Fe oxides of low crystallinity was responsible for a higher retention of Pb in the contaminated soils.

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

INTRODUÇÃO

Dentre as principais preocupações quanto aos efeitos dos metais pesados aos solos, destacam-se: a participação desses elementos na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acumulação no solo,

alterações da atividade microbiana e contaminação dos recursos hídricos.

A dinâmica dos metais pesados no solo depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, das propriedades da fase líquida e das espécies metálicas presentes na solução do solo (Sposito, 1984; Yuan & Lavkulich, 1997).

A caulinita (Ct), os óxidos de Fe e Al e a fração húmica da matéria orgânica são os constituintes mais expressivos da fase coloidal dos principais solos brasileiros (Singh & Gilkes, 1992; Melo et al., 2001b), com grande variedade de sítios de adsorção. A Ct apresenta três planos morfológicos externos, que expõem diferentes grupamentos funcionais OH de superfície, responsáveis pela adsorção dos metais pesados (Sposito, 1984; Fontes et al., 2001). De forma semelhante, os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe e Al, também desempenham papel significativo na imobilização dos metais pesados (Elliott et al., 1986; Schwertmann & Taylor, 1989). Referidos constituintes exercem fortes interações com os metais pesados (Shuman, 1977; Naidu et al., 1998) ocorrendo principalmente adsorção específica, em que a ligação metal-superfície hidroxilada é de alto caráter covalente; por outro lado, a adsorção não específica ou interação eletrostática (comum nos minerais secundários filossilicatados do tipo 2:1) possui menor energia de ligação, possibilitando a troca dos metais por outros cátions polivalentes aumentando, assim, o risco de poluição do nível freático.

Os grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes em grande número na estrutura de ácidos húmicos e fúlvicos da fração húmica da matéria orgânica, são os maiores responsáveis pela capacidade adsorptiva da matéria orgânica (Harter & Naidu, 1995); além disso, os compostos orgânicos estão diretamente relacionados aos processos de acidificação, complexação, precipitação e oxirredução, influenciando a solubilidade dos metais pesados no solo. A formação de complexos orgânicos com metais através da quelação ou seqüestro, é um dos mais importantes mecanismos de ligação que ocorrem nos horizontes superficiais dos solos.

O valor de pH também tem forte influência na adsorção e mobilidade de metais pesados (King, 1988), afetando a concentração na solução do solo. Sob condições ácidas, o fenômeno de adsorção é mais significativo no controle da biodisponibilidade de metais, enquanto as reações de solubilidade ou precipitação e complexação têm maior influência em condições neutras ou alcalinas (Elliott et al., 1986). Para Schwertmann & Taylor (1989), o pH de máxima adsorção está relacionado com a constante do primeiro produto de hidrólise dos metais; neste sentido, espécies hidrolisadas são mais adsorvidas que íons livres. Atributos como força iônica do meio e pH, principalmente em solos oxidícos e cauliniticos, modificam a superfície de carga dos colóides, regulando a magnitude com que esses processos ocorrem no solo (Naidu et al., 1998). Por serem colóides de carga variável, as quais se manifestam a partir da interação com íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-), essas frações minerais desenvolvem excesso de carga negativa na medida em que o pH se eleva acima do Ponto de Carga Zero (PCZ). Este incremento de cargas negativas é importante para a retenção de metais pesados no solo (Naidu et al., 1994).

Objetivou-se, com o presente trabalho, determinar as formas de Pb em solos de várzea do entorno de uma empresa de reciclagem de baterias, no município de Paula Freitas, PR, identificar e quantificar os minerais da fração argila dos solos e, também, avaliar o potencial de poluição do meio ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem do solo

Coletaram-se, no município de Paula Freitas, nas coordenadas UTM 7104000 e 507300 região sul do Estado do Paraná, amostras deformadas em solo de várzea, em cinco perfis na área de influência de uma indústria recicladora de sucatas de bateria de automóvel, nas profundidades: de 0-10; 10-20; 20-40 e 40-80 cm. A caracterização química (Tabela 1) da terra fina seca ao ar (TFSA) foi conduzida segundo metodologias apresentadas por Pavan et al. (1992).

Os solos dos pontos P_1 a P_5 (Figura 1) caracterizavam-se por reações de hidromorfismo (várzea), presença do nível freático aflorante, com acúmulo superficial de matéria orgânica e gleização nas camadas mais profundas. A várzea está localizada junto a um afluente do Ribeirão Rondinha, que deságua no Rio Iguaçu, principal manancial da região metropolitana de Curitiba e da cidade de União da Vitória, PR, localizada a vinte quilômetros à jusante da área contaminada. Na área do P_1 havia uma plantação de aveia, em fase de dissecação para a colheita e, no restante da área de amostragem, a vegetação foi classificada como campo subtropical úmido. A 300 m à montante e 90 m à direita do banhado, coletaram-se as amostras testemunhas (M_1), cuja vegetação é de Floresta Ombrófila Mista secundária antropizada.

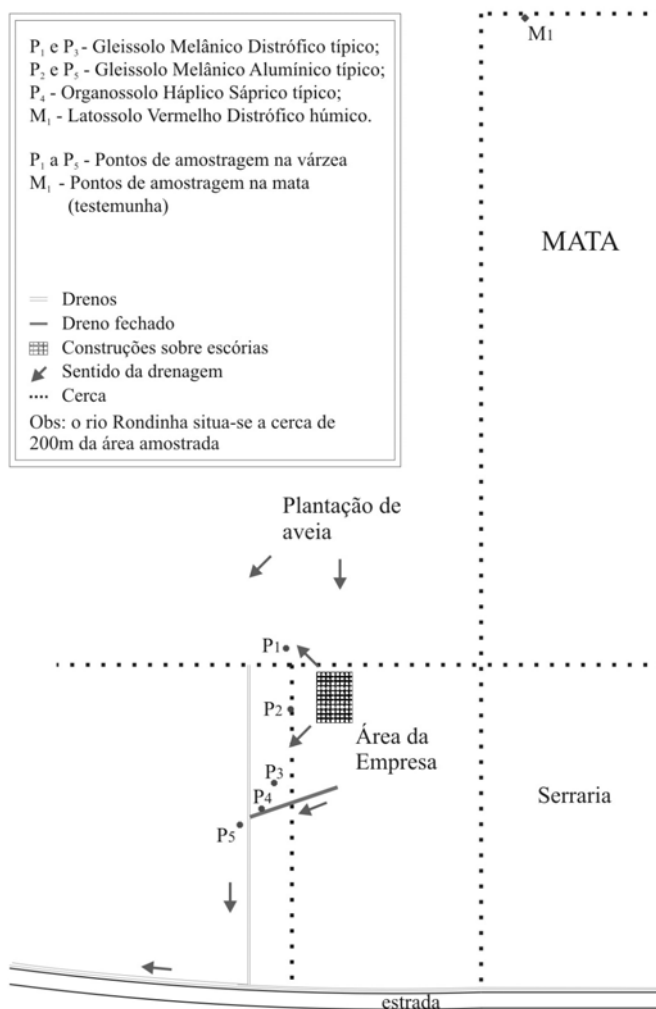


Figura 1. Croqui da área com os pontos de amostragem

Tabela 1. Análise química das amostras de solo

| Perfil, amostra e profundidade (cm) | Solo | pH CaCl ₂ | Al ³⁺ | H ⁺ +Al ³⁺ | Ca ²⁺ + Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | K ⁺ | CTC Efetiva | CTC Total | m | C |
|-------------------------------------|--|----------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|------------------|----------------|-------------|-----------|--------------------|-------|
| | | | cmol _c dm ⁻³ | | | | | | % | g dm ⁻³ | |
| P ₁ - 1 0-10 | Gleissolo Melânico Distrófico típico – GMd | 5,2 | < 0,1 | 8,5 | 11,5 | 7,8 | 0,2 | 11,7 | 20,2 | < 0,1 | 54,6 |
| P ₁ - 2 10-20 | | 4,7 | 1,3 | 10,5 | 4,8 | 2,6 | 0,1 | 6,2 | 15,4 | 21,1 | 49,8 |
| P ₁ - 3 20-40 | | 4,5 | 2,5 | 14,4 | 3,0 | 1,6 | 0,1 | 5,6 | 17,5 | 45,0 | 46,2 |
| P ₁ - 4 40-80 | | 4,5 | 2,6 | 15,8 | 2,3 | 1,4 | 0,1 | 5,0 | 18,2 | 52,5 | 47,4 |
| P ₂ - 5 0-10 | Gleissolo Melânico Alumínico típico – Gma | 3,4 | 5,4 | 25,6 | 2,5 | 1,5 | 0,1 | 8,0 | 28,2 | 67,5 | 73,2 |
| P ₂ - 6 10-20 | | 3,9 | 5,0 | 22,5 | 1,1 | 0,7 | 0,1 | 6,2 | 23,7 | 80,9 | 55,8 |
| P ₂ - 7 20-40 | | 3,9 | 6,7 | 22,5 | 0,9 | 0,5 | 0,1 | 7,7 | 23,5 | 87,4 | 57,0 |
| P ₂ - 8 40-80 | | 4,0 | 5,9 | 16,3 | 0,9 | 0,5 | 0,1 | 6,9 | 17,3 | 86,1 | 43,8 |
| P ₃ - 9 0-10 | Gleissolo Melânico Distrófico típico – GMd | 5,2 | < 0,1 | 7,8 | 20,0 | 14,4 | 0,2 | 20,2 | 28,0 | < 0,1 | 107,4 |
| P ₃ - 10 10-20 | | 4,5 | 2,2 | 14,4 | 3,5 | 1,8 | 0,1 | 5,8 | 18,0 | 38,2 | 86,0 |
| P ₃ - 11 20-40 | | 4,4 | 3,5 | 17,2 | 2,0 | 1,2 | < 0,1 | 5,5 | 19,2 | 63,2 | 78,8 |
| P ₃ - 12 40-80 | | 4,4 | 3,5 | 17,2 | 2,5 | 1,4 | < 0,1 | 6,0 | 19,7 | 58,1 | 93,6 |
| P ₄ - 13 0-10 | Organossolo Háplico Sápico típico - OXs | 3,3 | 8,2 | 45,5 | 2,5 | 1,3 | 0,2 | 10,9 | 48,2 | 75,3 | 138,0 |
| P ₄ - 14 10-20 | | 3,8 | 7,0 | 26,8 | 1,3 | 0,8 | 0,1 | 8,4 | 28,2 | 83,4 | 106,8 |
| P ₄ - 15 20-40 | | 4,1 | 6,2 | 22,5 | 0,9 | 0,5 | <0,1 | 7,1 | 23,4 | 87,0 | 101,5 |
| P ₄ - 16 40-80 | | 4,1 | 6,7 | 22,5 | 1,0 | 0,6 | 0,1 | 7,8 | 23,6 | 86,5 | 102,0 |
| P ₅ - 17 0-10 | Gleissolo Melânico Alumínico típico – Gma | 3,9 | 3,3 | 22,5 | 0,9 | 0,6 | 0,2 | 4,4 | 23,6 | 75,9 | 107,4 |
| P ₅ - 18 10-20 | | 4,0 | 4,5 | 22,5 | 0,9 | 0,5 | 0,1 | 5,5 | 23,5 | 82,0 | 108,0 |
| P ₅ - 19 20-40 | | 4,1 | 5,2 | 20,6 | 0,8 | 0,4 | < 0,1 | 6,0 | 21,4 | 86,2 | 106,8 |
| P ₅ - 20 40-80 | | 4,2 | 4,2 | 18,8 | 0,8 | 0,5 | < 0,1 | 5,0 | 19,6 | 83,5 | 78,7 |
| *M ₁ - 21 0-10 | Latosolo Vermelho Distrófico húmico – LVd | 3,9 | 3,8 | 16,3 | 1,2 | 0,7 | 0,2 | 5,2 | 17,7 | 73,8 | 38,9 |
| M ₁ - 22 10-20 | | 4,0 | 3,9 | 15,2 | 0,8 | 0,4 | 0,1 | 4,8 | 16,1 | 81,1 | 29,3 |
| M ₁ - 23 20-40 | | 4,1 | 3,7 | 15,2 | 0,8 | 0,3 | 0,1 | 4,4 | 15,9 | 85,1 | 26,9 |
| M ₁ - 24 40-80 | | 4,1 | 3,5 | 14,1 | 0,9 | 0,5 | < 0,1 | 4,4 | 15,0 | 79,0 | 20,2 |

* M₁ - Testemunha

A declividade entre a amostra testemunha (M₁) e o primeiro ponto na várzea (P₁) foi estimada entre 3 a 4%. Regionalmente, o relevo varia de suave ondulado a ondulado.

Análise textural e mineralógica

Devido à homogeneidade mineralógica e ao alto teor de matéria orgânica, que dificulta sua remoção para a separação das frações do solo, foram selecionadas apenas as amostras pares nas profundidades de 10-20 e de 40-80 cm (Tabela 1). Para extração da matéria orgânica foram acondicionados, em triplicata, 30 g de TFSA em béquer de vidro de 200 mL, mantidos em banho-maria a 70 °C por quatro semanas. Adicionou-se solução de peróxido de hidrogênio, agitando-se a suspensão com bastão de vidro até o término da efervescência (Gee & Bauder, 1986). Iniciou-se a extração com uma parte de peróxido de hidrogênio diluído em nove partes de água deionizada (1:9), passando-se para 1:6 e, finalmente, 1:3, até o término da extração.

Para dispersão das frações do solo, colocaram-se 20 g (duas repetições) de amostra tratada com peróxido de hidrogênio em béquer de 250 mL, na presença de 40 mL de solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. A suspensão, mantida em repouso durante 12 h, foi transferida para copo do agitador Stirr, usando-se água deionizada; após agitação por 10 min, o material foi passado em peneira de 0,053 mm para retenção da fração areia; depois de secagem em estufa, determinou-se o peso da fração areia. As frações argila e silte foram recolhidas em provetas de 1000 mL para estimativa de seus teores, através do método da pipeta (EMBRAPA, 1997).

Após a análise textural, a suspensão restante foi utilizada para separação das frações argila e silte, para as análises mineralógicas. Para tal e com base na velocidade diferencial de sedimentação das partículas definido pela Lei de Stocks (Gee & Bauder, 1986), promoveram-se sifonamentos periódicos da fração argila até a suspensão da proveta tornar-se clara, indicando a presença apenas da fração silte.

Para identificação dos minerais por difratometria de raios-X (DRX), amostras da fração argila foram montadas em placa de Koch (amostras não orientadas). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW1050/70, com velocidade de 1°20 min⁻¹ e amplitude de 4 a 65°20. O difratômetro, equipado com tubo de cobre, filtro de Ni e utilizando radiação CuK α , foi operado a 20 mA e 40 kV.

Os tratamentos adicionais foram realizados com o intuito de se diferenciar os minerais secundários do tipo 2:1 presentes na fração argila (Whittig & Allardice, 1986).

Para determinação dos teores e da composição química dos óxidos de Fe de baixa e alta cristalinidade da fração argila, utilizaram-se os métodos do oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0 (OA) (McKeague, 1978) e do ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) respectivamente, conforme detalhes apresentados por Melo et al. (2001a). Após as extrações, os teores de Fe e Al foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

Os óxidos de Fe mais cristalinos (goethita e hematita) também foram estudadas por DRX em amostras da fração argila concentradas pela remoção de caulinita e gibbsita, por meio da

fervura com NaOH 5 mol L⁻¹, pelo período de 1,5 h em banho-de-areia a 250 °C (Norrish & Taylor, 1961; Singh & Gilkes, 1991). Para evitar a dissolução de óxidos de Fe com alta substituição isomórfica de Fe por Al (Kämpf & Schwertmann, 1982), acrescentou-se metassilicato de sódio pentahidratado (Na₂SiO₃·5H₂O), de modo que a concentração final de silício na solução extratora foi de 0,2 mol L⁻¹. Após lavagem para retirar o excesso de sal e secagem, o resíduo foi analisado por DRX (amostra-não-orientada) numa amplitude de 10 a 40°2θ e velocidade de 1°2θ min⁻¹.

Com base nos difratogramas de raios-X das amostras livres de caulinita e gibbsita, estimou-se a relação (R) entre goethita (Gt) e hematita (Hm) (R=Gt/Gt+Hm) com base na área dos picos dos minerais (Torrent & Cabedo, 1986).

Esses resultados, juntamente com os teores de Fe₂O₃ obtidos na extração com DCB, foram utilizados para quantificar os teores de hematita e goethita na fração argila (Melo et al., 2001a).

Análise termo-diferencial (ATD) e termogravimétrica diferencial (ATGD)

Nas amostras da fração argila desferrificadas (após DCB) realizaram-se análises térmicas (ATD e ATGD) em um derivatógrafo modelo DTG-60, Simultâneos DTA-TG APPARATUS (SHIMADZU), pelo aquecimento de 20 mg de amostra a partir da temperatura ambiente, até 1.000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de gás de 50 mL min⁻¹, sob atmosfera de N₂.

A interpretação qualitativa foi feita pelas características dos picos endotérmico e exotérmico dos minerais (ATD) e a quantificação da caulinita e da gibbsita foi feita de acordo com a redução de massa das amostras, em decorrência da desidroxilação do mineral (ATGD) (Jackson, 1979; Tan et al., 1986).

Determinação dos teores totais de chumbo no solo

Para determinação dos teores totais de Pb, realizou-se a digestão com ácidos concentrados (HF, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄), empregando a metodologia apresentada por Lim & Jackson (1986) e a leitura do elemento nos extratos foi feita pela técnica de Voltametria de Redissolução Anódica com onda quadrada (VRAOQ) e pela técnica de adição de padrões. O equipamento utilizado foi o Potenciostato EG&G PAR M394 com Eletrodo de Mercúrio EG&G PAR SMDE 303A.

Fracionamento de chumbo nos diferentes constituintes do solo

Para diagnosticar as formas de Pb no solo e o potencial de contaminação do nível freático, utilizou-se o método de fracionamento (extrações sequenciais e seletivas), conforme método descrito por Mann & Ritchie (1993), modificado por Gomes et al. (1997), como demonstrado na Figura 2.

As amostras foram tomadas com base em volume para facilitar a comparação dos resultados, em razão da variação dos valores de densidade aparente dos solos. O extrato da forma solúvel foi diluído com solução de ácido nítrico 0,05 mol L⁻¹, a fim de aumentar o tempo de conservação dos extratos. A adição de solução de ácido nítrico aos extratos das frações hipoclorito de sódio e oxalato de amônio (Gomes et al., 1997)

1 cm³ de solo (determinado com base em peso, e na densidade da TFSA)

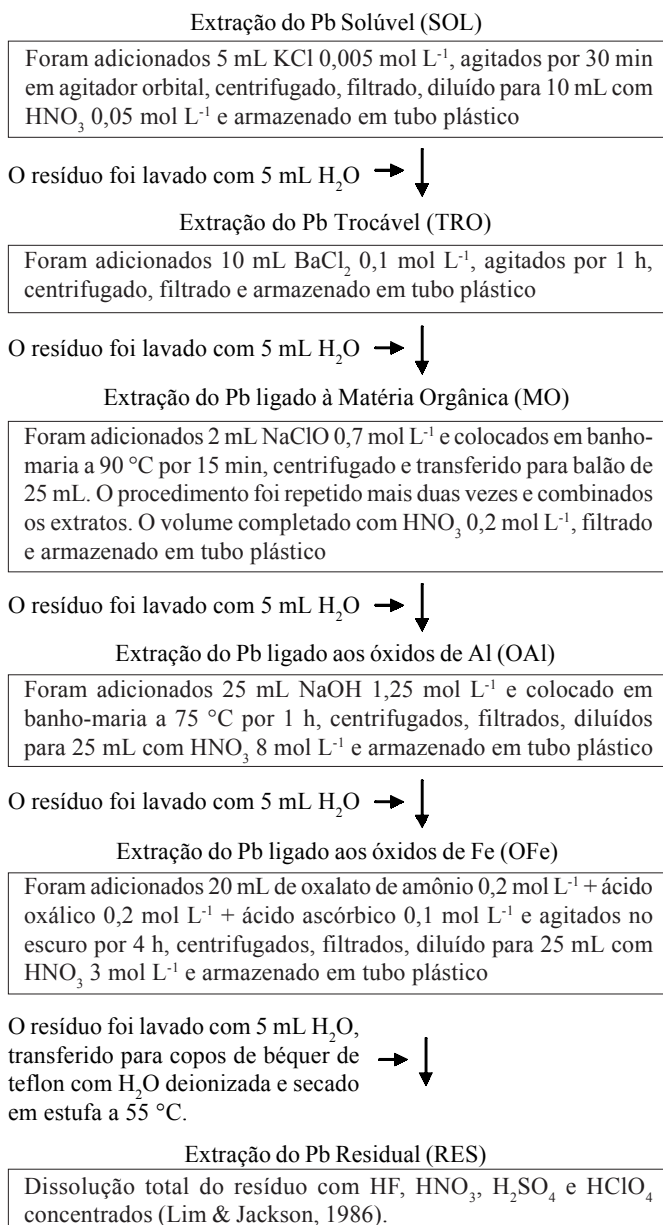


Figura 2. Fluxograma da análise sequencial e seletiva do chumbo

possibilitou a dosagem dos metais diretamente no extrato, dispensando o uso do copinho de teflon utilizado por Simmons & Plues-Forster (1977) e Mann & Ritchie (1993). A inclusão da extração com NaOH 1,25 mol L⁻¹ na análise sequencial (Figura 1), modificando o método de Mann & Ritchie (1993), objetivou avaliar-se as formas de Pb ligadas aos óxidos de Al, principalmente gibbsita (Gomes et al., 1997). Após todas as extrações, os teores de Pb foram determinados conforme já descrito.

Devido à grande quantidade de matéria orgânica nos solos de várzea com teores de carbono orgânico variando de 43,8 a 138,0 g dm⁻³, (Tabela 1), a análise sequencial passou pelas seguintes adaptações aos métodos propostos por Mann & Ritchie (1993) e Gomes et al. (1997).

a) após cada extração, as amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm durante 30 min e em todas as fases de extração os extratos foram filtrados em papel filtro lento.

b) após a extração de Pb ligado aos óxidos de Al (NaOH 1,25 mol L⁻¹), foi necessária a adição de 0,4 mL de HF concentrado para promover a limpeza do extrato (cor inicialmente marrom) e dispersão da solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise textural

De maneira geral, a fração argila foi o principal constituinte das amostras analisadas, com teores variando de 355 a 673 g kg⁻¹ (Tabela 2). Os altos teores de silte do solo hidromórfico (P₁ a P₅), sobretudo na amostra 2, podem ser atribuídos à deposição de sedimentos mais siltosos na planície aluvial em estudo ou à ineficiência do método de dispersão para solos com alto teor de matéria orgânica. Mesmo submetendo as amostras à oxidação com água oxigenada durante quatro semanas, resíduos de matéria orgânica resistiram ao tratamento, o que dificultou a dispersão do solo com solução de NaOH. Nas amostras testemunhas (amostras 22 e 24) os teores de silte foram baixos, refletindo o intenso grau de intemperismo do solo (Latosolo).

Os horizontes com elevados teores de argila (Tabela 2), carbono orgânico e de CTC efetiva e total (Tabela 1) possuem em geral, expressivo potencial de adsorção de metais pesados e outros cátions que, quase sempre, reduzem os riscos de contaminação das águas subterrâneas (Shuman, 1977; Naidu et al., 1998).

Análises mineralógicas na fração argila

Extração de óxidos de ferro e alumínio amorfos e óxidos de ferro cristalinos: Os teores de Fe₂O₃, associados aos minerais de Fe cristalinos (principalmente hematita e goethita) extraídos

Tabela 2. Análise textural das amostras de solos selecionadas¹

| Perfil, amostra e profundidade (cm) | g kg ⁻¹ | | | | |
|-------------------------------------|--------------------|-----|-----|----|-----|
| | A | S | AF | AG | AT |
| P ₁ - 2 10-20 | 355 | 575 | 66 | 4 | 70 |
| P ₁ - 4 40-80 | 561 | 373 | 58 | 8 | 66 |
| P ₂ - 6 10-20 | 578 | 272 | 122 | 28 | 150 |
| P ₂ - 8 40-80 | 513 | 355 | 114 | 18 | 132 |
| P ₃ - 10 10-20 | 509 | 372 | 98 | 21 | 119 |
| P ₃ - 12 40-80 | 539 | 356 | 90 | 15 | 105 |
| P ₄ - 14 10-20 | 559 | 332 | 95 | 14 | 109 |
| P ₄ - 16 40-80 | 600 | 326 | 66 | 8 | 74 |
| P ₅ - 18 10-20 | 548 | 343 | 90 | 19 | 109 |
| P ₅ - 20 40-80 | 638 | 251 | 101 | 10 | 111 |
| M ₁ - 22 10-20 | 633 | 36 | 250 | 81 | 331 |
| M ₁ - 24 40-80 | 673 | 8 | 243 | 76 | 319 |

¹ A - Argila; S - Silte; AF - Areia Fina; AG - Areia Grossa; AT - Areia Total

com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) foram relativamente baixos, destacadamente para os Gleissolos e Organossolo (Tabela 3). Sob condições de hidromorfismo (solos de várzea) registra-se intensa redução e remoção do ferro no solo, limitando a ocorrência de óxidos de ferro cristalinos. Mesmo no Latossolo (amostras testemunhas) os teores de Fe₂O₃ - DCB foram baixos, refletindo a pobreza do material de origem em minerais primários e secundários com ferro estrutural. De acordo com Maack (1968), os solos da região são originados de siltitos, arenitos e calcarenitos.

Os teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ associados a óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade (extração com oxalato de amônio - OA), oscilaram de 1,8 a 13,6 g kg⁻¹ e de 26,3 a 64,3 g kg⁻¹, respectivamente, para os solos de várzea (Gleissolos e Organossolo) (Tabela 3). Desta forma, o material dissolvido foi constituído principalmente por alumínio e os resultados foram semelhantes aos obtidos por Melo et al. (2001a).

Tabela 3. Teores de Fe e Al extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio (OA) da fração argila das amostras de solos selecionadas

| Perfil, amostra e profundidade (cm) | Fe ₂ O ₃ DCB ¹ | Fe ₂ O ₃ OA | Al ₂ O ₃ OA | Total OA ² | Remoção ³ | Relação ao Total ⁴ | | Relação Fe OA/ Fe DCB ⁵ |
|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| | | | | | | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | |
| g kg ⁻¹ | | | | | | | | |
| % | | | | | | | | |
| P ₁ - 2 10-20 | 67,9 | 6,0 | 26,3 | 32,3 | 79 | 18,6 | 81,4 | 0,088 |
| P ₁ - 4 40-80 | 78,8 | 13,6 | 39,4 | 53,0 | 113 | 25,6 | 74,4 | 0,172 |
| P ₂ - 6 10-20 | 34,4 | 3,5 | 32,1 | 35,6 | 79 | 9,9 | 90,1 | 0,102 |
| P ₂ - 8 40-80 | 49,5 | 6,9 | 36,3 | 43,2 | 75 | 16,1 | 83,9 | 0,140 |
| P ₃ - 10 10-20 | 11,8 | 4,4 | 62,1 | 66,6 | 117 | 6,7 | 93,3 | 0,375 |
| P ₃ - 12 40-80 | 21,0 | 4,5 | 64,3 | 68,7 | 102 | 6,5 | 93,5 | 0,212 |
| P ₄ - 14 10-20 | 10,2 | 5,2 | 55,1 | 60,3 | 127 | 8,7 | 91,3 | 0,512 |
| P ₄ - 16 40-80 | 12,0 | 2,5 | 58,6 | 61,1 | 119 | 4,1 | 95,9 | 0,211 |
| P ₅ - 18 10-20 | 9,0 | 6,4 | 64,3 | 70,6 | 122 | 9,0 | 91,0 | 0,710 |
| P ₅ - 20 40-80 | 8,6 | 1,8 | 56,9 | 58,7 | 105 | 3,0 | 97,0 | 0,209 |
| M ₁ - 22 10-20 | 111,9 | 3,3 | 6,3 | 9,6 | 11 | 34,1 | 65,9 | 0,029 |
| M ₁ - 24 40-80 | 109,1 | 3,1 | 6,0 | 9,1 | 10 | 33,9 | 66,1 | 0,028 |

¹ Teores de Fe₂O₃ extraídos com DCB

² Total - soma dos óxidos amorfos (Fe₂O₃ + Al₂O₃)

³ Remoção - redução, em peso, da amostra pelo tratamento com OA [(peso inicial - peso final)/peso inicial] x 1000

⁴ Participação do Fe₂O₃ e Al₂O₃ em relação ao total (soma dos óxidos)

⁵ Relação entre Fe₂O₃ OA/Fe₂O₃ DCB

Nos perfis com maior quantidade de matéria orgânica há, quase sempre, maiores teores de Al e Fe de baixa cristalinidade (Carvalho Filho, 1989), uma vez que a fração húmica retarda a cristalização dos óxidos de ferro (Schwertmann & Taylor, 1989); possivelmente esta tenha sido a razão de se observar, no presente estudo que, de maneira geral, os valores da relação do Fe_2O_3 OA/ Fe_2O_3 DCB reduziram com a profundidade no perfil do solo (Tabela 3). Além da matéria orgânica, altos teores de FeOA e, portanto, maiores valores para a relação FeOA/FeDCB, estão associados a condições de hidromorfismo, pela dificuldade de cristalização dos óxidos de Fe e Al (Melo et al., 2001b).

O Latossolo (amostras 22 e 24), por ser mais intemperizado, possuir menor quantidade de carbono orgânico e não estar sujeito a oscilações do nível freático, apresentou pouco material amorfo e valores reduzidos para a relação FeOA/FeDCB (Tabela 3). Resultados semelhantes foram obtidos por Palmieri (1986) e Melo et al. (1995).

Composição mineralógica: A caulinita foi o principal mineral nas amostras estudadas, com teores variando de 451 g kg⁻¹ (amostra 4) a 695 g kg⁻¹ (amostra 16) (Tabela 4). Quanto aos óxidos de alumínio (gibbsita) e óxidos de ferro (hematita e goethita) os teores foram relativamente baixos (Tabela 4). Conforme descrito antes, as condições de hidromorfismo e o baixo teor de ferro no material de origem dos solos são responsáveis pelos baixos teores de hematita e goethita na fração argila (Melo et al., 2001a). A formação de Gb é favorecida pela perda de silício e elevado grau de intemperismo dos solos (Hsu, 1989). Mesmo em menor concentração, a adsorção de metais pesados na superfície desses óxidos é importante devido ao forte caráter covalente da ligação do cátion com o oxigênio da superfície do mineral, caracterizando a adsorção específica (Fontes et al., 1991), nesta situação, a troca dos metais pesados com os cátions mais frequentes no solo (Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ etc.) pode ser reduzida, refletindo-se em menores concentrações de Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, etc. na solução do solo.

A presença de vermiculita com Al-hidroxi entre camadas (VHE) em todas as amostras estudadas (Tabela 4) também é importante para a adsorção de metais pesados (adsorção não-específica) em decorrência da elevada superfície específica e CTC de natureza permanente ou estrutural deste mineral (Sparks, 1987).

Teores de Chumbo (Pb) total e obtidos nas extrações sequenciais e seletivas nas amostras de solo

Pb total: Os teores de Pb determinados na digestão total (Tabela 5) estão relacionados, dentre outros aspectos, com a localização dos perfis de onde foram coletadas as amostras, levando-se em consideração a topografia para drenagem dos efluentes da reciclagem das baterias e as distâncias dos pontos de amostragem com a área da empresa (Figura 1).

Nos sítios contaminados (P₁ a P₅) as amostras superficiais (0-10 cm de profundidade) apresentam os maiores teores de Pb total. Horizontes superficiais dos solos têm grande afinidade para acumular Pb proveniente de deposições atmosféricas ou de fontes industriais e agrícolas (Abreu et al., 1998) devido, principalmente, à sua baixa solubilidade e forte poder de adsorção do solo.

O perfil P₁ foi localizado em uma plantação de aveia, a cerca de 15 m de um depósito de escória da fundição (Figura 1), atualmente encoberto pela construção de um barracão, sendo o ponto com nível freático mais próximo da superfície.

O teor mais elevado de Pb (2.399,6 µg cm⁻³) foi determinado na amostra 5 do perfil P₂ (Tabela 5), situado a 60 cm da cerca de divisa da empresa com a várzea (o ponto mais próximo de onde estavam depositadas as escórias), à jusante da drenagem (Figura 1). Além da maior proximidade da fonte de contaminação, o solo do perfil P₂ apresenta grande potencial de adsorção e retenção de Pb em virtude do seu alto teor de argila (análise textural das amostras 6 e 8 - Tabela 2), elevados valores de carbono orgânico e CTC total, principalmente na camada superficial (Tabela 1). O perfil P₄, mesmo estando mais distante da área da empresa (Figura 1), também apresentou altos teores de Pb²⁺ total, atingindo valor de 1.247,3 µg cm⁻³ na

Tabela 4. Composição mineralógica da fração argila das amostras de solos selecionados¹

| Perfil, amostra e profundidade (cm) | Ct | Gb | Gt | Hm | Material amorfo | VHE | Qz | Mi | Mi/Ct | Mi/VHE |
|-------------------------------------|--------------------|-----|----|----|-----------------|-----|--------|--------|-------|--------|
| | g kg ⁻¹ | | | | | | | | | |
| P ₁ - 2 10-20 | 471 | 105 | 74 | * | 79 | nq | nq | nq (r) | * | * |
| P ₁ - 4 40-80 | 451 | 96 | 76 | * | 113 | nq | nq | nq (r) | * | * |
| P ₂ - 6 10-20 | 522 | 112 | 35 | * | 79 | nq | nq | nq (r) | * | * |
| P ₂ - 8 40-80 | 505 | 117 | 50 | * | 75 | nq | nq | nq (r) | * | * |
| P ₃ - 10 10-20 | 456 | 105 | 8 | * | 117 | nq | nq | nq (r) | nq | nq |
| P ₃ - 12 40-80 | 483 | 125 | 19 | * | 102 | nq | nq | nq (r) | nq | * |
| P ₄ - 14 10-20 | 596 | 84 | 6 | * | 127 | nq | nq | nq (r) | * | * |
| P ₄ - 16 40-80 | 695 | 127 | 11 | * | 119 | nq | nq | * | * | * |
| P ₅ - 18 10-20 | 577 | 83 | 3 | * | 122 | nq | nq | * | * | * |
| P ₅ - 20 40-80 | 571 | 96 | 8 | * | 105 | nq | nq | nq (r) | * | nq |
| M ₁ - 22 10-20 | 578 | 175 | 75 | 56 | 11 | nq | nq (r) | nq (r) | * | * |
| M ₁ - 24 40-80 | 543 | 198 | 62 | 62 | 10 | nq | nq | nq (r) | * | * |

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

* - Mineral ausente

nq - Mineral apenas identificado por DRX (análise qualitativa)

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

Tabela 5. Teores de Pb total¹ e obtidos nas extrações seqüenciais e seletivas nas amostras de solo

| Perfil, amostra e profundidade (cm) | Pb Total | Pb Solução | Pb Trocável | Pb Matéria Orgânica | Pb Óxidos de Al | Pb Óxidos de Fe | Pb Residual |
|-------------------------------------|----------|------------|-------------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------|
| $\mu\text{g cm}^{-3}$ | | | | | | | |
| P ₁ - 1 0-10 | 449,8 | 0,16 | 6,4 | 24,3 | 58,1 | 171,5 | 90,5 |
| P ₁ - 2 10-20 | 50,6 | 0,02 | 0,6 | 0,9 | 0,4 | 42,6 | 19,6 |
| P ₁ - 3 20-40 | 75,1 | 0,00 | 2,2 | 1,9 | 1,9 | 35,2 | 17,8 |
| P ₁ - 4 40-80 | 62,0 | 0,02 | 1,0 | 1,9 | 2,0 | 45,0 | 23,4 |
| P ₂ - 5 0-10 | 2.399,6 | 15,16 | 1.045,4 | 235,6 | 282,5 | 897,7 | 983,4 |
| P ₂ - 6 10-20 | 387,5 | 0,26 | 1,2 | 13,0 | 12,7 | 90,7 | 36,2 |
| P ₂ - 7 20-40 | 168,4 | 0,84 | 15,6 | 11,6 | 10,6 | 98,2 | 16,4 |
| P ₂ - 8 40-80 | 100,1 | 0,14 | 5,4 | 4,5 | 1,4 | 63,5 | 17,7 |
| P ₃ - 9 0-10 | 109,9 | 0,35 | 0,7 | 9,3 | 22,2 | 13,0 | 33,5 |
| P ₃ - 10 10-20 | 54,3 | 0,13 | 0,5 | 3,6 | 0,6 | 23,8 | 19,6 |
| P ₃ - 11 20-40 | 42,0 | 0,06 | 0,7 | 3,5 | 0,7 | 35,2 | 18,6 |
| P ₃ - 12 40-80 | 66,9 | 0,06 | 0,7 | 5,7 | 0,7 | 36,0 | 19,0 |
| P ₄ - 13 0-10 | 1.247,3 | 5,35 | 177,7 | 159,3 | 115,3 | 684,4 | 134,9 |
| P ₄ - 14 10-20 | 208,8 | 0,34 | 8,7 | 88,7 | 29,0 | 93,1 | 4,2 |
| P ₄ - 15 20-40 | 119,2 | 0,08 | 6,2 | 7,9 | 10,5 | 55,3 | 5,7 |
| P ₄ - 16 40-80 | 108,9 | 0,04 | 1,2 | 7,8 | 8,3 | 44,1 | 4,6 |
| P ₅ - 17 0-10 | 87,4 | 0,03 | 4,7 | 14,7 | 9,1 | 85,9 | 29,6 |
| P ₅ - 18 10-20 | 46,2 | 0,01 | 0,7 | 3,9 | 3,3 | 26,7 | 4,5 |
| P ₅ - 19 20-40 | 54,9 | 0,03 | 0,6 | 3,7 | 5,4 | 22,3 | 11,6 |
| P ₅ - 20 40-80 | 63,8 | 0,10 | 0,5 | 4,0 | 6,6 | 33,5 | 17,6 |
| M ₁ - 21 0-10 | 23,0 | 0,03 | 0,8 | 0,05 | 0,00 | 15,6 | 9,7 |
| M ₁ - 22 10-20 | 33,1 | 0,02 | 0,7 | 0,01 | 0,62 | 20,3 | 6,3 |
| M ₁ - 23 20-40 | 45,4 | 0,03 | 0,6 | 0,02 | 0,01 | 20,6 | 4,3 |
| M ₁ - 24 40-80 | 23,6 | 0,01 | 0,5 | 0,2 | 0,00 | 27,9 | 8,2 |

¹Pb total - teores determinados pela digestão da TFSA utilizando-se ácidos concentrados (Lim & Jackson, 1986)

camada de 0-10 cm (Tabela 5). Ao longo do perfil P₄ havia manchas avermelhadas, possivelmente por estar localizado próximo a um dreno por onde era descartado o efluente líquido da fundição, que fora fechado algum tempo antes da amostragem. Dentre os perfis, o P₅ foi o que apresentou menor contaminação, pois se encontrava após um dreno que corta a várzea no sentido paralelo à divisa da empresa (Figura 1); portanto, o efluente líquido normalmente não chegava até o perfil P₅, salvo em época de chuvas intensas, que provocavam a elevação do nível freático e cobria toda a várzea.

Pb nas extrações seqüenciais e seletivas: Devido ao equilíbrio químico existente entre as formas de Pb no solo, as amostras com maior teor total do metal (amostra 5 - 2.399,6 $\mu\text{g cm}^{-3}$ e amostra 13 - 1.247,3 $\mu\text{g cm}^{-3}$) também apresentaram maiores teores de Pb - solução, Pb - trocável, Pb - matéria orgânica, Pb - óxidos de Al, Pb - óxidos de Fe e Pb - residual.

O Pb - solúvel e o Pb - trocável, são as frações do metal com maior potencial de poluição do nível freático. O Pb na solução pode apresentar diferentes formas em função do pH do solo (Harter, 1983). Devido à acidez dos solos (Tabela 1), a forma predominante do metal deve ser Pb²⁺ (Lindsay, 1979). As formas iônicas (Pb²⁺ e PbOH⁺) encontram-se hidratadas na solução do solo, prontamente disponíveis para serem lixiviadas. O transporte dessas espécies químicas e contaminação das águas subterrâneas, são favorecidos pela presença do nível freático próximo à superfície do solo, principalmente na época

de maior precipitação do ano. Uma das alternativas para reduzir os teores de Pb na solução do solo é aumentar o pH para valores acima de 8,9, precipitando o metal na forma de hidróxido Pb(OH)₂ (Lindsay, 1979).

O Pb - trocável, adsorvido por forças eletrostáticas (adsorção não específica) nas cargas negativas das argilas e da fração húmica do solo, foi extraído por meio de reações de troca utilizando-se o Ba²⁺ como cátion índice. Esta forma de Pb poderá apresentar um potencial de contaminação do nível freático ainda maior, com a utilização agrícola do solo. A aplicação de nutrientes catiônicos (por exemplo Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) promoverá, em alta concentração, a troca do metal adsorvido, aumentando os teores da forma Pb - solução (Sposito, 1984). Quase a metade do Pb da amostra 5 está na forma trocável.

As demais frações de Pb (Tabela 5) representam as formas mais estáveis do metal (adsorção específica), indicando menor possibilidade de passagem para a solução do solo, devido à interação mais forte com a superfície dos minerais e da matéria orgânica (Pb - matéria orgânica, Pb - óxidos de Al, Pb - óxidos de Fe e Pb - residual).

A complexação do Pb pelos componentes da fração húmica (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas), sobretudo nas amostras 5, 13 e 14, provavelmente foi responsável pela maior liberação do metal quando as amostras foram tratadas com hipoclorito de sódio (Pb - matéria orgânica). Este tipo de interação foi favorecido pelo alto teor de matéria orgânica

(carbono orgânico) dos solos (Tabela 1). Gomes et al. (1997), estudando o fracionamento de metais pesados em um Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa, encontraram que a maior parte do Pb estava ligado à matéria orgânica.

Os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (extração com OA) (Tabela 4) foram os principais minerais responsáveis na adsorção de Pb nos solos contaminados (P_1 a P_3) (Tabela 5). Os minerais amorfos exercem maior influência sobre algumas propriedades do solo, visto apresentarem alta superfície específica e grande número de cargas superficiais dependente de pH (McKee & Day, 1966). Mesmo com teores próximos de gibbsita e material amorfo (Tabela 4), a adsorção de chumbo pelo primeiro mineral foi muito inferior (Tabela 5), em decorrência de sua menor superfície específica (Melo et al., 2001a). O alto teor de Pb na forma trocável (adsorção não específica) obtido na amostra 5, pode ser atribuído à saturação dos sítios de adsorção de maior energia, principalmente presentes nos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (OA).

As formas de Pb que resistiram a todas as extrações seletivas foram determinadas após digestão total da amostra (Pb - residual). As possíveis fontes do metal nesta fase, são: a) Pb herdado do material de origem, encontrado na estrutura de minerais silicatados e óxidos de Fe e Al nas diferentes frações do solo; b) Pb adsorvido especificamente à borda hidroxilada da camada octaédrica da caulinita. Na análise fracionada seqüencial proposta por Mann & Ritchie (1993) e por Gomes et al. (1997), não foi previsto um método específico para remoção deste mineral como, por exemplo, a utilização de solução mais concentrada de NaOH fervente (Melo et al., 2001b) e c) Pb retido fortemente na superfície dos componentes da fração húmica e dos óxidos de Fe e Al cristalinos. A extração desses constituintes foi apenas parcial, devido à natureza dos tratamentos usados (Figura 2). A extração completa dos óxidos de Fe cristalinos (hematita e goethita) é obtida apenas com a utilização de agentes redutores mais fortes, como o ditionito de sódio (extração com ditionito-citrato-bicarbonato - Mehra & Jackson, 1960). Mesmo extraindo grande parte de matéria orgânica utilizou-se solução de hipoclorito concentrado (Tabela 6), verificou-se a permanência da coloração escura até a fase residual. Portanto, a perda de massa da amostra ao longo das extrações seqüenciais, provavelmente não representou a extração total dos constituintes em cada etapa. A alta percentagem de resíduo (Tabela 6) é devida principalmente ao elevado teor de caulinita em todas as amostras (Tabela 4). Como era esperado, devido à natureza das soluções extratoras (Figura 1) nas fases Pb solúvel e Pb trocável não houve redução das amostras analisadas.

São necessários estudos complementares para definir práticas de intervenção para reduzir a contaminação dos solos da várzea no entorno da empresa recicladora de baterias. Devido aos baixos valores de pH dos solos (Tabela 1), a adição de corretivos poderia ser importante para redução dos teores de Pb da solução e trocável.

Tabela 6. Contribuição das extrações seqüenciais no peso da fração argila das amostras dos solos

| Perfil, amostra e profundidade (cm) | Pb Matéria orgânica | Pb Óxidos de Al | Pb Óxidos de Fe | Pb Residual | |
|-------------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------|-------|
| | g kg ⁻¹ | | | | |
| P ₁ - 1 | 0-10 | 79,9 | 117,1 | 175,7 | 627,3 |
| P ₁ - 2 | 10-20 | 56,5 | 114,8 | 179,1 | 649,6 |
| P ₁ - 3 | 20-40 | 60,8 | 116,2 | 171,4 | 651,4 |
| P ₁ - 4 | 40-80 | 44,5 | 143,7 | 200,9 | 610,9 |
| P ₂ - 5 | 0-10 | 149,6 | 137,5 | 112,5 | 600,4 |
| P ₂ - 6 | 10-20 | 99,4 | 149,4 | 132,4 | 618,8 |
| P ₂ - 7 | 20-40 | 49,8 | 128,7 | 137,1 | 684,4 |
| P ₂ - 8 | 40-80 | 49,0 | 149,6 | 151,3 | 650,1 |
| P ₃ - 9 | 0-10 | 100,8 | 202,7 | 96,0 | 600,5 |
| P ₃ - 10 | 10-20 | 59,8 | 233,8 | 92,2 | 614,2 |
| P ₃ - 11 | 20-40 | 52,1 | 222,1 | 99,6 | 626,2 |
| P ₃ - 12 | 40-80 | 42,7 | 222,9 | 106,5 | 627,9 |
| P ₄ - 13 | 0-10 | 134,1 | 203,2 | 98,3 | 564,4 |
| P ₄ - 14 | 10-20 | 0,0 | 186,2 | 102,8 | 711,0 |
| P ₄ - 15 | 20-40 | 46,6 | 188,9 | 97,2 | 667,3 |
| P ₄ - 16 | 40-80 | 33,7 | 213,4 | 112,8 | 640,1 |
| P ₅ - 17 | 0-10 | 163,7 | 265,9 | 118,8 | 451,6 |
| P ₅ - 18 | 10-20 | 88,1 | 250,7 | 106,0 | 555,2 |
| P ₅ - 19 | 20-40 | 43,8 | 221,7 | 87,4 | 647,1 |
| P ₅ - 20 | 40-80 | 39,1 | 192,9 | 94,7 | 673,3 |
| M ₁ - 21 | 0-10 | 152,8 | 81,4 | 80,9 | 684,9 |
| M ₁ - 22 | 10-20 | 47,4 | 77,6 | 83,1 | 791,9 |
| M ₁ - 23 | 20-40 | 36,0 | 79,5 | 73,2 | 811,3 |
| M ₁ - 24 | 40-80 | 45,8 | 83,6 | 77,4 | 793,2 |

CONCLUSÕES

1. Os solos de várzea apresentaram alta capacidade adsorptiva de metais, em decorrência dos elevados teores de matéria orgânica e argila.
2. A fração argila é constituída sobretudo por caulinita, com menor participação dos óxidos de Fe e Al e quantidades traços de vermiculita com Al hidróxi entre camadas.
3. Todos os solos da várzea apresentaram teores de Pb bem superiores aos encontrados no solo sob mata (testemunha), evidenciando a contaminação ambiental, em decorrência da atividade industrial na área.
4. O solo do perfil P₂ possui o maior potencial de contaminação de nível freático pois apresentou o maior teor de Pb total (2.399,6 µg cm⁻³), associado ao elevado teor do metal na forma trocável (adsorção não específica).
5. As condições de hidromorfismo favoreceram a presença de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade na fração argila. Devido à alta superfície específica, esses minerais foram os mais importantes na adsorção de Pb nos solos contaminados da várzea (P_1 a P_3). Outro aspecto favorável da presença desses constituintes nos solos é a alta capacidade de adsorção específica (interação com alta energia), limitando a lixiviação do metal.

LITERATURA CITADA

- Abreu, C.A.; Abreu, M.F.; Andrade, J.C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. *Bragantia*, Campinas, v.57, n.1 p.185-192, 1998.
- Carvalho Filho, A. Caracterização mineralógica, química e física de solos de duas unidades de paisagem do planalto de Viçosa-MG. Viçosa: UFV, 1989. 114p. Dissertação Mestrado
- Elliott, H.A.; Liberati, M.R.; Huang, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.15, n.3 p.214-217, 1986.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo. Manual de métodos de análise de solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p.
- Fontes, M.P.F.; Camargo, O.A.; Sposito, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*. Piracicaba, v.18, n.2, p.265-271, 2001.
- Fontes, M.P.F.; Weed, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols. I. Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*. Madison, v.55, n.4, p.1143-1149, 1991.
- Gee, G.W.; Bauder, J.W. Particle-size analysis. In: Klute, A.; *Methods of soil analysis*. 2 ed. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison: American Society of Agronomy, 1986. cap.15, p.383-412.
- Gomes, P.C.; Fontes, M.P.F.; Costa L.M.; Mendonça, E.de S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Campinas, v.21, n.4, p.543-551, 1997.
- Harter, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.47, n.1, p.47-51, 1983.
- Harter, R.D.; Naidu, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*, New York, v.55, p.219-263, 1995.
- Hsu, P.H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: Dixon, J. B.; Weed, S. B. (eds) *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. cap.7, p.331-378.
- Jackson, M.L. *Soil chemistry analysis – Advanced course*. Madison: University of Wisconsin, 1979. 991p.
- Kämpf, N.; Schwertmann, U. The 5 M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays and Clay Minerals*, Lawrence, v.30, n.3, p.401-408, 1982.
- King, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.17, n.2, p.239-246, 1988.
- 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. cap.1, p.1-12.
- Lindsay, W.L. *Chemical equilibria in soil*. New York: John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- Maack, R. *Geografia do Estado do Paraná*, Curitiba, 1968. 347p.
- Mann, S.S.; Ritchie, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four West Australian soils. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, v.31, n.3, p.255-270, 1993.
- McKeague, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.
- Mehra, O. P.; Jackson, M. L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, Lawrence, v.7, p.317-327. 1960.
- Melo, V.F.; Costa, L.M.; Barros, N.F.; Fontes, M.P.F.; Novais, R.F. Reserva mineral e caracterização mineralógica de alguns solos do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Viçosa, v.19, n.1, p.159-164, 1995.
- Melo, V.F.; Fontes, N.P.F.; Novais, R.F.; Singh, B.; Schaefer, C.E.G.R. Características dos óxidos de ferro e alumínio de diferentes classes de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.25, n.1, p.19-32, 2001a.
- Melo, V.F.; Singh, B.; Schaefer, C.E.G.R.; Novais, R.F.; Fontes, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite – rich Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.65, n.4, p.1.324-1.333, 2001b.
- Naidu, R.; Bolan, N.S.; Kookana, R.S.; Tiller, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v.45, n.3, p.419-429, 1994.
- Naidu, R.; Sumner, M.E.; Harter, R.D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: An overview. *Environmental Geochemistry and Health*, Netherlands, v.20, n.1, p.5-9, 1998.
- Norrish, K.; Taylor, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *Journal of Soil Science*, Reading, v.12, n.2, p.294-306, 1961.
- Palmieri, F. A study of a climosequence of soils derived from volcanic rock parent material in Santa Catarina and Rio Grande do Sul states, Brazil. Indiana: Purdue University West Lafayette. 1986. 259p. Doctoral Thesis
- Pavan, M.A.; Bloch, M.F.; Zempuski, H.C.; Miyazawa, M.; Zocoler, D.C. Manual de análise química do solo e controle de qualidade. Londrina: IAPAR. 1992, 89p. Circular n.76
- Schwertmann, U.; Taylor, R.M. Iron oxides. In: Dixon, J.B.; Weed, S.B.(ed) *Minerals in soil environments*. 2.ed., Madison: Soil Science Society of America, 1989. cap.8, p.379-438.
- Shuman, L.M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.41, n.4, p.703-706, 1977.
- Simmons, W.J.; Plues-Forster, L.A. Improved method of analysing difficult soil extracts by flame atomic absorption spectrometry-application to measurement of copper in ammonium oxalate extracts. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, v.15, n.2, p.171-175, 1977.
- Singh, B.; Gilkes, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodolite and kaolin. *Clay Minerals*, London, v.26, n.4, p.463-477, 1991.
- Singh, B.; Gilkes, R.J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. *Journal of Soil Science*, Reading, v.43, n.4, p.645-667, 1992.
- Sparks, D.L. Potassium dynamics in soil. *Advances in Soil Science*, New York, v.6, p.1-63. 1987.
- Sposito, G. *The surface chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1984, 234p.

- Tan, K.B.; Hajek, B.F.; Barshad, I. Thermal analysis techniques. In: Klute, A., (ed). Methods of soil analysis. Parte I: Physical and mineralogical methods. Madison: American Society of Agronomy, 1986. cap.7, p.151-183.
- Torrent, J.; Cabedo, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. *Geoderma*, Amsterdam, v.37, p.57-66, 1986.
- Whittig, L.D.; Allardice, W.R. X-ray diffraction techniques. In: Klute, A., (ed.) Methods of soil analysis. Madison: American Society of Agronomy, 1986. cap.12, p.331-362.
- Yuan, G.; Lavkulich, L.M. Sorption behavior of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.28, n.8, p.571-587, 1997.