UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE CÁDMIO EM
SOLOS: REVISÃO E ESTUDO DE CASO EM
AMBIENTE TROPICAL**

Marta Teresa Deucher

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE CÁDMIO EM SOLOS: REVISÃO E
ESTUDO DE CASO EM AMBIENTE TROPICAL**

MARTA TERESA DEUCHER

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbuji Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Joel Barbuji Sígolo
Examinadores:	Dr. Rodrigo César de Araújo Cunha
	Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira

SÃO PAULO
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**RETENÇÃO E MOBILIDADE DE CÁDMIO EM
SOLOS: REVISÃO E ESTUDO DE CASO EM
AMBIENTE TROPICAL**

Marta Teresa Deucher

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

DEDALUS - Acervo - IGC

30900009948

SÃO PAULO
2001

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo por sua dedicação e pelo incentivo, apoio e confiança que me conferiu,

À Mirtis do laboratório ICP-AES do IG-c da UNESP e ao Paulo do Laboratório de Fluorescência do IG-c da USP pelo empenho durante a realização das análises químicas,

Ao André, por tudo,

Aos Meus Pais, por tudo,

Aos Amigos que de uma forma ou outra cooperaram para a conclusão desse trabalho,

À Ana Paula, Magali e ao Tadeu, pela atenção.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Conceito de Metal Pesado	4
3.2. Conceito de Contaminação e Poluição	4
3.3. Origem do Cádmio em Solos	4
3.3.1. Material Parental	4
3.3.2. Fontes de Cádmio Naturais	5
3.3.3. Fontes de Cádmio Antrópicas	5
3.4. Química do Cádmio	7
3.5. Metal Pesado em Solo	7
3.6. Geoquímica do Cádmio no Solo e nas Fases Fluidas	9
3.7. Efeitos do pH sobre a Capacidade de Sorção do Cd	12
3.7.1. Aspectos Gerais conceituais da literatura	12
3.7.1.a - Considerações Gerais	13
3.7.2. As Experiências Laboratoriais	13
3.7.2.a - Considerações Gerais	16
3.7.3. Análise de Condições Naturais	17
3.7.3.a - Considerações Gerais	19
3.8. Efeito do Eh sobre a Capacidade de Sorção do Cd	19
3.8.a - Considerações Gerais	20
3.9. Efeito da Composição Mineral sobre a Capacidade de Sorção do Cd	20
3.9.1. Aspectos Gerais conceituais da literatura	20
3.9.1.a - Considerações Gerais	21
3.9.2. As Experiências Laboratoriais	21
3.9.2.a - Considerações Gerais	23
3.9.3. Análise de Condições Naturais	24
3.10. Efeito da Matéria Orgânica sobre a Capacidade de Sorção do Cd	24
3.10.1. Aspectos Gerais conceituais da literatura	24
3.10.1.a - Considerações Gerais	25

3.10.2. As Experiências Laboratoriais	25
3.10.2.a - Considerações Gerais	26
3.10.3. Análise de Condições Naturais	26
3.10.3.a - Considerações Gerais	27
4. ESTUDO DE CASO	27
4.1. Apresentação do Caso	27
4.2. Localização	28
4.3. Clima	29
4.4. Geomorfologia	29
4.5. Geologia Regional	30
4.6. Geologia Local	31
5. MÉTODOS	33
5.1. Seleção do Perfil e Locação dos Furos	33
5.2. Seleção das Amostras para Análise Química	33
5.3. Análises Químicas Totais por Fluorescência de Raios X	35
5.3.1. Preparação das Pastilhas de Pó Prensado	35
5.3.2. Preparação das Pastilhas Fundidas	36
5.4. Análises Químicas por ICP-AES	37
6. RESULTADOS	39
6.1. Conteúdo Mineral e Químico	39
6.2. Comportamento da Sílica (SiO ₂), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Cádmio (Cd), Cálcio (Ca) na seção de estudo.	44
6.2.1. A distribuição da Sílica (SiO ₂)	45
6.2.2. A distribuição do Alumínio (Al)	45
6.2.3. A distribuição do Ferro (Fe)	48
6.2.4. A distribuição do Cádmio (Cd)	49
6.2.5. A distribuição do Cálcio (Ca)	49
7. DISCUSSÃO	60
8. CONCLUSÕES	69
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.1.1: Distribuição espacial dos litotipos na seção de estudo	39
Figura 6.1.2: Fotomicrografia : aspecto da matriz do colúvio	41
Figura 6.1.3: Fotomicrografia : aspecto da matriz do colúvio (sob luz polarizada)	41
Figura 6.1.4: Fotomicrografia : aspecto da matriz do colúvio	42
Figura 6.1.5: Fotomicrografia : aspecto da matriz do colúvio (sob luz polarizada)	42
Figura 6.1.6: Fotomicrografia : aspecto da matriz do argilito	42
Figura 6.1.7: Fotomicrografia : aspecto da matriz do argilito (sob luz polarizada)	42
Figura 6.1.8: Imagem em MEV exibindo grão do argilito e respectivo EDS	42
Figura 6.1.9: Imagem em MEV exibindo grão do argilito e respectivo EDS	43
Figura 6.1.10: Fotomicrografia : aspecto da matriz do siltito	43
Figura 6.1.11: Fotomicrografia : aspecto da matriz do siltito (sob luz polarizada)	43
Figura 6.1.12: Imagem em MEV exibindo grão do argilito e respectivos EDS	43
Figura 6.2.1: Comportamento do SiO_2 em TL01 a TL07	46
Figura 6.2.2: Comportamento do Al_2O_3 em TL01 a TL07	47
Figura 6.2.3: Comportamento do Fe_2O_3 em TL01 a TL07	51
Figura 6.2.4: Comportamento do Cd em TL01 a TL07	52
Figura 6.2.5: Comportamento do Ca em TL01 a TL07	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 6.1.1: Distribuição granulométrica e conteúdo em matéria orgânica nas amostras de TL01 a TL07	54
Tabela 6.2.1: Dados analíticos das amostras de TL01 a TL07	55
Tabela 6.2.2: Resultados das análises de Cd	58

RESUMO

Esta dissertação consiste da avaliação do comportamento geoquímico do Cádmio em ambiente tropical. Parte dos dados obtidos provem de investigação bibliográfica na qual comprova-se que em solos, os principais fatores que determinam a retenção e a mobilidade do cádmio são: pH, Eh, granulometria, conteúdos em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e argilominerais, conteúdos em matéria orgânica, presença de cátions que disputam os mesmos sítios cristalquímicos e concentração inicial do metal. Com base na literatura consultada, verifica-se serem os elementos determinantes na delimitação da adsorção ou disponibilidade do cádmio em ambiente tropical os seguintes em ordem de importância: 1. A existência de quantidades de hidróxidos de Fe e Al nos solos favorecem a retenção de Cd 2. A presença de matéria orgânica propicia retenção de Cd principalmente face a existência de espessos horizontes A (húmico) em ambientes tropicais 3. Solos com pH ácido induzem a disponibilidade de Cd e pH básico, sua retenção sob formas adsorvidas ou precipitadas 4. A presença de minerais de cálcio propiciam retenção de Cd 5. A fração granulométrica argila conduz a uma maior adsorção de Cd 6. E finalmente, Eh redutores indisponibilizam o Cd através da precipitação de CdS

Após esta investigação, foi analisado um caso prático onde se delinearam os possíveis processos de retenção e mobilidade do cádmio em uma vertente composta por sedimentos argilosos recobertos por latossolo, localizada nas proximidades de uma lagoa de infiltração industrial.

Foram realizadas para esse estudo análises químicas totais em amostras do latossolo e dos sedimentos em pontos no interior, a juzante e a montante da antiga lagoa de infiltração a fim de se determinar possíveis associações entre o cádmio e elementos como ferro, alumínio e silício, que compõem os minerais de alteração presentes: goethita, óxidos e hidróxidos de ferro amorfos, caolinita e gibbsita, capazes de reter o cádmio. Foram também utilizados para esse estudo, dados de pH, granulometria e de conteúdos em matéria orgânica.

Os resultados demonstram que o latossolo, embora apresente pH ácido, propício à mobilização do cádmio, retém a maior parte desse metal, provavelmente através de processos de adsorção pelos óxidos e hidróxidos amorfos e cristalinos de ferro, pela caolinita e pela gibbsita. Verifica-se também uma provável associação entre o cádmio e a fração argila. Quanto a provável associação da matéria orgânica com o cádmio, largamente mencionada na literatura clássica, verificou-se não haver relação aparente entre o metal e a matéria orgânica no caso estudado. Por outro lado, identificaram-se indícios de precipitação de sulfeto de cádmio abaixo do nível hidrostático e correlação positiva entre os teores de cádmio e de cálcio que devem estar indicando processos de adsorção de cádmio por minerais de cálcio através de substituição isomórfica.

ABSTRACT

This dissertation consists of the evaluation of the geochemistry behavior of the Cadmium in tropical conditions. Part of the obtained data prove of bibliographical investigation in the which is proven that in soils, the main factors that determine the retention and the mobility of cadmium are: pH, Eh, contents in clay particles, contents in oxides and hydroxides of iron and aluminum and layer silicates, contents in organic matter, presence of calcium, that replaces cadmium and initial concentration of the metal. With base in the consulted literature, it is verified be the decisive elements in the delimitation of the adsorption or disponibility of the Cadmium in tropical conditions the following ones in order of importance: 1. High amounts of hydroxides of Fe and Al in the soils propitiate retention of Cd 2. Presence of organic matter propitiates retention of Cd 3. Soils with acid pH induce the disponibility of Cd and pH basic; its retention under forms adsorbed or precipitates 4. The presence of minerals of calcium propitiates retention of Cd 5. The clay fraction determines larger adsorption of Cd 6. Reducing conditions provides the immobility of Cd from the CdS precipitation.

After this investigation, a practical case was analyzed where the possible retention and mobility processes of the cadmium were delineated in a section composed by loamy sediments covered by ferralsols, located in the proximity of an industrial infiltration lake.

For that study were accomplished total chemical analyses in samples of the ferralsols and of the sediments in points in the neighboring of the old infiltration lake. In the order to be determined possible associations between the cadmium and elements as iron, aluminum and silicon that compose the present alteration minerals: goethite, oxides and amorphous hydroxides of iron, kaolinite and gibbsite. These minerals are capable to adsorb the cadmium. Were also used for that study, pH data, clay and organic matter contents.

The results demonstrate that the ferralsols, although it presents acid pH, favorable to the mobilization of the cadmium, contains most of that metal, probably through processes of adsorption by amorphous and crystalline hydrous

oxides of iron and aluminum, by the kaolinite and by the gibbsite. It is also verified a probable association between the cadmium and the clay fraction. It was not verified apparent relationship between the metal and the organic matter in the studied case. On the other hand, it was identified indications of precipitation of cadmium sulfate below the water level and positive correlation among the contents of cadmium and of calcium that should be indicating processes of adsorption of cadmium for minerals of calcium through isomorphic substitution.

1. INTRODUÇÃO

Cádmio (Cd) nos solos provém de material parental, deposição atmosférica ou da disposição de resíduos. Seu teor médio em solos não contaminados varia entre 0,06 e 1,1 mg/Kg (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1992). Este metal é encontrado principalmente em minérios de zinco e, associado às vezes ao chumbo e/ou cobre. Seus minerais são: a greenokita (CdS); a haleita (CdS), a monteponita (CdO) e a otavita (CdCO₃).

As reservas mundiais de cádmio estão estimadas em 450 mil toneladas, com base nos cálculos das reservas de minérios de zinco e levando-se em conta o conteúdo médio de cádmio neste minério. A produção mundial de cádmio refinado em 1992 foi estimada em 20.000 toneladas (WORLD RESOURCES INSTITUTE).

Contaminação de solos através de Cd ocorre via atividades mineiras de extração de zinco (Zn), chumbo (Pb) e cobre (Cu), utilização de fertilizantes fosfatados e lodo de esgoto na agricultura, emissões industriais ou disposição inadequada de produtos e resíduos.

Na literatura, aponta-se a aplicação de fertilizantes fosfatados como razão principal do aumento do conteúdo de cádmio em solos de utilização agrícola. MUKONNOVI & FUJIMOTO (1996) descrevem que a deposição de cádmio nos solos a partir de emissões atmosféricas de origem antrópica tem decrescido.

As reações químicas que ocorrem entre as partículas sólidas e as soluções aquosas dos solos contendo Cd e que determinam as transferências da fase líquida para a sólida e vice-versa são: adsorção/desorção, solubilização/precipitação e complexação.

Retenção e mobilidade do Cd nos solos relaciona-se intimamente ao pH, Eh, conteúdos de matéria orgânica, argilominerais, hidróxidos de ferro, manganês, alumínio e o conteúdo do metal nos solos.

A biodisponibilidade do Cd em solos pode ser determinada principalmente pelas formas do Cd em solução e trocável. As demais, podem ser consideradas

praticamente insolúveis, pouco susceptível de mobilização e portanto pouco biodisponíveis.

De acordo com KABATA-PENDIAS (1993), os metais traços de origem antrópica apresentam maior mobilidade e fitodisponibilidade do que metais litogênicos, na maioria das condições dos solos.

Cádmio apresenta maior fitotoxicidade em concentrações menores que zinco, chumbo e cobre (ADRIANO, 1986; KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1984). Os principais sintomas de toxidez de plantas pelo cádmio são: folhas pardas, pecíolos e nervuras avermelhadas, enrolamento das folhas e raízes pardas e escuras (MALAVOLTA, 1994). Cádmio não é essencial à vida humana e a exposição ao excesso deste metal produz efeitos adversos na saúde. Pode acumular-se nos rins humanos por longo período e em altas doses produz efeitos nocivos ao aparelho respiratório, além de provocar doenças nos ossos.

Tradicionalmente, a calagem tem sido o método mais indicado para redução da mobilidade de metais pesados em solos. Entretanto, o aumento do pH do solo pode causar uma série de efeitos negativos, como redução da disponibilidade de manganês e fosfato para plantas e aumento das concentrações de nitrato na água. (KREUTZER, 1995).

2. OBJETIVOS

1. Caracterizar as formas de retenção e mobilidade do cádmio, em função de parâmetros como: pH, Eh, conteúdo em matéria orgânica e composição mineral em ambientes com predomínio de solos tropicais .

2. Tentar estabelecer os mecanismos de retenção e mobilidade do Cd ao longo de uma vertente em diferentes perfis de alteração, através de estudo de um caso prático, caracterizada por sedimentos argilosos recobertos por latossolos, contaminados por resíduo industrial.

3. Determinar uma possível associação entre Cd e elementos como Fe, Al, Si, presentes na composição dos minerais de alteração (goethita, caolinita, gibbsita) e com a matéria orgânica, em diferentes perfis de área previamente selecionada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Conceito de Metal Pesado

De acordo com MALAVOLTA (1994), a expressão metal pesado se aplica a elementos químicos com peso específico maior que 5 g/cm^3 ou que possuam número atômico maior que 20. Neste caso, a expressão engloba metais, semi-metais e não metais. ALLOWAY (1995) considera metal pesado elementos químicos com densidade maior que 6 g/cm^3 .

Para HILLERT (1997), a denominação metal pesado refere-se a alguns metais com alto potencial toxicológico, cujas concentrações tem aumentado significativamente nos solos das zonas urbanas e agrícolas através de atividades antrópicas.

3.2. Conceito de Contaminação e Poluição

O termo contaminação aplicado nesta dissertação, refere-se ao aumento nos teores do elemento químico considerado através de atividades antrópicas, sem considerar seus efeitos na qualidade dos solos. O termo poluição supõe acúmulo nos solos do elemento químico considerado em concentrações prejudiciais para organismos vivos.

3.3. Origem do Cádmio em Solos

3.3.1. Material Parental

A concentração natural de Cd em um solo é determinada pela rocha do qual originou-se. PAGE E BINGHAN (1973) descrevem que solos provenientes de rochas ígneas contém entre 0,1 e 0,3 mg/Kg de Cd, em solos de rochas metamórficas estes valores ficam entre 0,1 e 1 mg/Kg e solos de rochas sedimentares apresentam teores médios de 11 mg/Kg.

De acordo com ADRIANO (1986), a concentração média de cádmio na crosta terrestre é de 0,15 mg/Kg. Os teores em rochas ígneas e metamórficas raramente ultrapassam 0,5 mg/Kg, arenitos e carbonatos apresentam concentrações bem mais baixas (0,035 mg/Kg), argilitos com muita matéria

orgânica podem conter até 2 mg/Kg. ADRIANO (*op. cit.*) descreve ainda que o teor natural de Cd, em solos de forma geral, é usualmente menor que 1 ppm.

KABATA PENDIAS & PENDIAS (1992), em revisão de diferentes literaturas sobre o conteúdo de Cd em solos, concluem que o conteúdo médio natural está entre 0,06-1,1 mg/Kg e a média global está em torno de 0,53 mg/Kg. A meia vida do cádmio nos solos está estimada entre 15 e 1100 anos.

NRIAGU (1989) estima que a quantidade de emissão atmosférica de Cd através de atividade vulcânica é de 820 toneladas ao ano e que cerca de 15% deste montante deposita-se sobre os solos.

3.3.2. Fontes de Cádmio Naturais

As províncias de Manchester e St. Elizabeth, porção central da Jamaica, representam um caso de solos com teores naturais anômalos de Cd. Tratam-se de solos bauxíticos sobre calcários com até 400 mg/Kg de Cd, comparados com um *background* mundial de 0,5 mg/Kg. Em ambas as áreas, as concentrações do metal na superfície e nas águas subterrâneas são baixas (1µg/L) (LALOR *et al.*, 1999).

A maior parte destas áreas nunca foi cultivada, análises químicas dos fertilizantes fosfatados utilizados naquele país foram realizadas e não revelaram conteúdo de cádmio suficiente para serem responsáveis pelos teores encontrados. Análises químicas, em núcleos de exploração dos depósitos de bauxita, revelaram que as concentrações de cádmio aumentam com a profundidade. Amostras da interface entre a bauxita e o calcário revelaram que há também níveis elevados de outros elementos como, Mn, Zn e Co. Possivelmente, o cádmio juntamente com estes outros elementos foram lixiviados do perfil do solo e estão acumulando-se nesta interface sob a forma de carbonatos, menos solúveis onde o pH apresenta-se mais alto (LALOR *et al.*, *op.cit.*).

3.3.3. Fontes de Cádmio Antrópicas

Não há conhecimento na literatura de minas ou minérios explotados exclusivamente para a produção de Cd. Na indústria, é obtido como subproduto

da esfalerita (ZnS) a qual, exibe teores deste metal em torno de 5%.

As emissões antrópicas de cádmio provêm tanto da manufatura, uso e disposição de produtos que o utilizam intencionalmente, como dos produtos que o contém como impureza. Na categoria de produtos que utilizam cádmio, incluem-se: baterias de níquel-cádmio, esmaltes e pigmentos de plásticos, cerâmicas e vidros, estabilizantes de PVC, revestimento de produtos ferrosos e não ferrosos, ligas e componentes eletrônicos. Na categoria de produtos que contém cádmio como impureza, encontram-se ligas de zinco, ferro e cobre, ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, madeira, turfa), cimento e fertilizantes fosfatados. As apatitas naturais utilizadas na fabricação de fertilizantes fosfatados geralmente também contém quantidades traços de Cd diluídas na estrutura cristalina substituindo o Ca.

De acordo com SINGH & STEINNES (1994), a razão de mobilização de metais pesados, associada à atividade industrial excede em 10 ou mais a razão de mobilização do ciclo natural.

VAN ASSCHE (1998) estimou as importâncias relativas de várias fontes de cádmio nos solos: fertilizantes fosfatados (41,3%), combustíveis fósseis (22%), produção de ferro e aço (16,7%), fontes naturais (8%), produção de metais não ferrosos (6,3%), produção de cimento (2,5%), fabricação e disposição de produtos (2,5%) e incineração (1%).

De uma maneira geral, a literatura científica sobre a contaminação por cádmio demonstra que fertilizantes fosfatados e deposição atmosférica são as maiores fontes de contaminação dos solos. Estas fontes representam baixa concentração, porém são de larga distribuição. Enquanto, aplicação de lodo de esgoto em terras agricultáveis e produtos e resíduos industriais produzem contaminação mais localizada e de concentrações maiores.

De acordo com proposição de controle de poluição, a conhecida lista holandesa indica três condições de alerta para teores anômalos de Cd em solos: *Target value* - 0,8 mg/Kg, compreendendo valores que merecem atenção se

encontrados; *Further investigation* - 6,4 mg/Kg, valor que sugere atenção e investigação quanto a origem do metal, e *Intervention value* - 12 mg/Kg, acima do qual há necessidade de intervenção na área portadora. Estes valores compreendem solos com 10% de matéria orgânica e 25% de conteúdo de argila.

3.4. Química do Cádmio

Cádmio é um metal de transição pertencente ao grupo IIB da tabela periódica, de cor branca prata metálico, de número atômico 48, peso atômico 112,4, ponto de fusão igual à 320 °C, ponto de ebulição igual à 764,9 °C e de densidade 8,65 g.cm⁻³. Durante a fusão, volatiliza-se facilmente, desprendendo fumos tóxicos. Apresenta-se na forma metálica ou como íon em estado de oxidação 2⁺. Possui oito isótopos naturais sendo, apenas dois mais abundantes Cd¹¹² (24,13%) e Cd¹¹⁴ (28,72%) os outros são: Cd¹⁰⁶, Cd¹⁰⁸, Cd¹¹⁰, Cd¹¹¹, Cd¹¹³ e Cd¹¹⁶.

Cádmio é maleável e dúctil. Na forma metálica, a sua superfície se oxida facilmente formando uma camada de óxido parda, que o protege de uma oxidação mais profunda. Apresenta excelente resistência à corrosão em meios onde não há presença de óxido de enxofre.

A maioria dos sais de cádmio são incolores, insolúveis em água, com algumas exceções como cloreto, sulfato e nitrato que dissolvem-se facilmente em ácidos. Ao contrário do zinco, não é solúvel em soluções alcalinas.

Os íons solúveis do cádmio reagem com soluções de carbonatos, fosfatos, arsenatos, oxalatos e ferrocianetos dando origem a precipitados brancos.

3.5. Metal Pesado em Solo

O processo predominante no governo do movimento dos íons metálicos em solos é a sorção e inclui os seguintes mecanismos físicos e químicos: adsorção física ou troca iônica, adsorção química ou adsorção específica, precipitação e absorção.

A troca catiônica depende da densidade da carga elétrica negativa na superfície das partículas dos solos. A fim de manter a eletroneutralidade, a carga

negativa superficial é balanceada por uma igual quantidade de carga de cátions. Apresenta as seguintes características: é reversível, controlada por difusão, estequiométrica e seletiva em relação a um íon sobre outro. As ligações envolvidas nesse mecanismo são devidas às forças de atração eletrostática entre os íons.

A adsorção específica difere da troca catiônica segundo o tipo de ligação envolvida e à correspondente energia de ligação. Na adsorção específica os íons são adsorvidos com maior afinidade do que o fariam por meio de troca catiônica (ALLOWAY, 1995).

A adsorção específica é o mecanismo mais importante de ligação entre metais e hidróxidos de ferro, sendo fortemente dependente do pH da solução do solo (GADDE & LAITINEN, 1974). Diversos autores apontam a diferença de afinidade de metais pesados por superfícies de hidróxidos de ferro em função da propriedade deste metal em formar um hidróxido (FORBES *et al.*, 1976; DAVIES & LECKIE, 1978).

Assim, a adsorção específica de cátions metálicos divalentes, espécies hidroxiladas ou outra espécie metálica das soluções dos solos ($M_{sol}x^+$) pode ser descrita em relação a troca de prótons dos grupos OH^- e OH^{2-} das superfícies dos hidróxidos (S).

A precipitação de um metal pode ocorrer simultaneamente à formação de minerais como os hidróxidos de Fe, Mn, Al e calcita por meio de substituição isomórfica (co-precipitação).

De acordo com SPOSITO (1984), uma vez que a adsorção e a precipitação estão relacionadas à remoção de substâncias da solução ou por meio de acúmulo na interface solo-solução ou através da formação de uma nova fase sólida, a distinção entre esses dois processos é difícil.

A sorção de metais traços por silicatos, carbonatos, fosfatos, óxidos e

matéria orgânica aumenta de acordo com o tempo de contato entre estas fases e os metais traços em experimentos laboratoriais (SWIFT & MCLAREN, 1991). Em condições naturais, o aumento da sorção de metais traços por fases minerais secundárias e matéria orgânica também pode ser verificado conforme a maturação do perfil pedológico. Desta forma, experimentos de sorção de curta duração que aplicam sais de metais a minerais coloidais ou solos superestimam as solubilidades dos metais.

3.6. Geoquímica do Cádmio no Solo e nas Fases Fluidas

A especiação define a forma química do elemento em solução, ligado às fases sólidas minerais ou orgânicas. Nos solos, a especiação pode resultar de interações entre espécies dissolvidas ou entre solutos e superfícies reativas dos compostos sólidos do solo. Estas interações podem levar à formação de complexos de superfície, de precipitados isolados ou associados a uma superfície ou ainda, à metabolização por organismos vivos (ALLOWAY, 1995).

Desta forma, a mobilidade e destino dos metais nos solos está diretamente relacionada a sua partição entre o solo e sua solução. Sendo a presença de metais na fase sólida, um resultado de adsorção ou precipitação.

A razão da concentração de Cádmio (Cd) no solo pela concentração de Cd na solução, pode ser descrita como coeficiente de partição (K_d , mL/g):

$$K_d = [Cd]_s/[Cd]_a$$

Em 1970, MATTIGOD & SPOSITO desenvolveram um modelo para previsão das espécies químicas presentes nas soluções dos solos, que foi denominado de GEOCHEM. Este modelo, contém uma base de dados com valores típicos de constantes de estabilidade para pares individuais de metal-ligante. A inserção de parâmetros como pH, carbono orgânico, concentrações de cátions e ânions neste modelo, possibilita a previsão da espécie metálica predominante no ambiente em questão.

Utilizando o GEOCHEM, SPOSITO & PAGE (1984) determinaram que as principais espécies químicas de cádmio presentes em soluções de solos oxínicos

são (em ordem decrescente): Cd^{2+} , CdSO_4 e CdCl_4^{2+} em solos ácidos, e Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 e CdHCO^+ , em solos alcalinos.

TILLS & ALLOWAY (1983) identificaram, em solos arenosos da Califórnia, que receberam aplicações de lodo de esgoto por vários anos, a predominância de espécies solúveis. O Cd^{2+} predominava na forma livre, com espécies neutras como CdSO_4 ou CdCl_2 , presentes em quantidades crescentes em pH maior que 6,5. A proporção de Cd ligado organicamente na solução do solo era relativamente pequena, apenas 13,2%.

De acordo com KABATA PENDIAS & PENDIAS (1984), o Cd em ambientes temperados tende a persistir no estado livre de valência 2^+ , podendo também formar diversos íons complexos (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ além de quelatos orgânicos. Em águas de minas extremamente ácidas e ricas em sulfatos, o Cd pode ocorrer como sulfato de cádmio e sob condições de forte oxidação, pode ainda formar minerais como CdO , CdCO_3 . Os fatores mais importantes que controlam a mobilidade do Cd^{2+} nos solos são o pH e o potencial de oxidação (Eh).

ADRIANO (1986) descreve, de modo simplificado, as formas em que o cádmio pode ser encontrado nos solos de maneira geral: a) trocável: adsorvido por atração eletrostática a sítios de cargas negativas em argilominerais, partículas orgânicas e oxi-hidróxidos; b) fase oxi-hidróxido: adsorvido ou coprecipitado com óxidos, hidróxidos de Fe, Mn e possivelmente Al; c) precipitado como carbonato em solos com muito carbonato ou cálcio livre ou ainda como hidróxido ou fosfato; d) fase orgânica: complexado com a fração orgânica; e) fase residual: fixado no interior de estruturas cristalinas de minerais; f) sulfetos: ocorrem em solos pobremente oxigenados g) na solução dos solos: iônica ou complexada com compostos orgânicos solúveis.

Diversas técnicas para determinação das espécies presentes de um metal pesado no solo tem sido utilizadas, a maior parte destas técnicas envolve extração sequencial, a qual consiste em dissolver as espécies metálicas uma de cada vez.

SAUVÉ *et al.*, (2000) determinaram as relações entre as propriedades de solos contaminados e não contaminados (pH, matéria orgânica e conteúdo total de metal) e a solubilidade e especiação do Cd em 64 amostras de solos originárias de 18 localidades de Nova Iorque, Colorado e Montreal. Os solos foram contaminados por utilização de fertilizantes, lodo de esgoto ou por fontes industriais pontuais ou difusas. O pH destes solos variam entre 3,49 e 8,14, o conteúdo em matéria orgânica entre 8,0 e 107,6 g C.Kg⁻¹ e o conteúdo total de Cd no solo entre 0,1 e 38,1 mg.Kg⁻¹. O Cd ligado organicamente foi o principal componente do Cd solúvel. Os autores identificaram um acréscimo na quantidade de Cd²⁺ na solução do solo a baixos valores de pH, uma máxima complexação orgânica em torno de pH 6, e um acréscimo nas ligações inorgânicas em pH mais altos (devido à formação de hidróxidos).

GERRITSE (1996), em investigação de solos arenosos australianos tropicais tratados com fertilizantes fosfatados, identificou cádmio significativamente adsorvido pela matéria orgânica presente, estando mais fortemente adsorvido do que o fosfato.

ONYATTA & HUANG (1998), em estudos sobre a especiação química do Cd em solos tropicais (cambissolos, luvisolos, andossolos e oxissolos) de várias regiões do Kenia que receberam fertilizantes fosfatados durante muitos anos, determinaram que a maior parte do cádmio encontra-se presente na superfície destes solos em ligações complexos orgânicos-Cd (cerca de 37% do total de Cd presente). Estando presente também nas seguintes formas: residual, adsorvida a hidróxidos cristalinos de ferro, adsorvida a orgânicos, retidas por colóides de minerais amorfs. Na subsuperfície, o Cd encontra-se presente principalmente sob a forma residual.

HANAFI & SALWA (1998), ao realizarem extração sequencial em latossolos da Malásia contaminados com cádmio através da utilização de lodo de esgoto, identificaram Cd presente nas seguintes frações: trocável, ligado a carbonatos, ligado a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, ligado a matéria orgânica, e em forma residual. A maior parte do cádmio extraído estava sob a

forma trocável (50%) e a fração ligada a matéria orgânica correspondia à menor parcela (9%).

HAMON *et al.*, (1998), em estudos de fixação de Cd em solos tropicais da Austrália, com valor médio de pH igual a 5,95 e que receberam fertilizantes fosfatados de 1948 até 1975 e de 1948 até 1998, concluem que a porcentagem do Cd fitodisponível era aproximadamente de 40%. De forma geral, o Cd encontra-se mais fitodisponível nos solos que receberam fertilizantes até 1998 (72%). Concluem desta forma, que a fitodisponibilidade do Cd pode decrescer com o tempo devido a sua fixação no solo. Cerca de 1,5 % do total do Cd foi fixado pelo solo por ano.

3.7. Efeitos do pH sobre a Capacidade de Sorção do Cd

3.7.1. Aspectos Gerais conceituais da literatura

FORBES *et al.*, (1976) estudando a adsorção de Cd por matéria orgânica e hidróxidos de Fe e Mn, concluem que em solos ácidos, a matéria orgânica e os hidróxidos podem controlar largamente a solubilidade do Cd e em solos alcalinos, a precipitação de compostos de Cd determina o equilíbrio.

KABATA PENDIAS & PENDIAS (1984) afirmam que o Cd apresenta maior mobilidade em solos ácidos (pH entre 4,5 e 5,5) e torna-se praticamente imóvel em solos alcalinos, de maneira geral. Determinaram ainda que acima de pH 7,5, o Cd adsorvido pelos solos não é facilmente mobilizado.

De acordo com INSKEEP & BAHAM (1983), PULS & BOHN (1988), SCHULTHNESS & HUANG (1990), em pH com valores acima de 6, a adsorção de cátions de metais em camadas silicatadas 1:1 e 2:1 assim como em hidróxidos de Fe, Si e Al aumenta com o aumento de pH.

Segundo YONG & PHADUNGCHWIT (1993), em solos com pH acima de 4, os metais pesados podem estar retidos sob a forma trocável, formando novos hidróxidos (precipitação) ou ainda estarem ligados aos hidróxidos e carbonatos existentes, resultando assim na retenção de grande quantidade de metais. Entretanto, à medida em que se adiciona determinada quantidade de ácidos,

somente a retenção sob a forma de cátions trocáveis predomina, determinando baixa capacidade de retenção.

ALLOWAY (1995) descreve que em valores de pH abaixo de 6, a alta mobilidade do Cd ocorre pelo fato deste ser fracamente adsorvido pela matéria orgânica, argilas silicatadas, e hidróxidos. Acima de pH 7, Cd^{2+} pode coprecipitar com CaCO_3 , e a precipitação de otavita (CdCO_3) pode ser o fator principal no controle da sua solubilidade.

3.7.1.a - Considerações Gerais

Desta forma, observa-se que de maneira geral, o Cd apresenta maior mobilidade em solos com pH ácido. E em solos com pH básico, apresenta baixa mobilidade por estar fortemente adsorvido por matéria orgânica, hidróxidos e argilominerais, coprecipitado com CaCO_3 ou ainda precipitado na forma de CdCO_3 .

3.7.2. As Experiências Laboratoriais

FARRAH & PICKERING (1977) realizaram ensaios de adsorção de Cd sob a forma de nitrato em concentração de $5 \cdot 10^{-4}$ M, por caolinita, illita e montmorilonita em função do pH das suspensões. Demonstram ser a quantidade de Cd adsorvido por estes argilominerais maior com o aumento do pH, devido a redução de competição com os prótons pelas posições cristaloquímicas de adsorção. E que acima de pH 7, todo o Cd é removido da fase aquosa, provavelmente como espécie hidroxilada adsorvida na superfície das partículas sólidas.

CAVALLARO & MCBRIDE (1978), analisando a adsorção de Cd sob a forma de CdCl_2 em concentração de 10^{-5} M por dois solos siltosos de Nova York, um ácido e um neutro, em água destilada e em solução 0,01 M de CaCl_2 , demonstram serem os solos ácidos muito menos eficazes em remover Cd^{2+} da solução do que solos neutros ou com carbonato de cálcio. A presença de íons de Ca^{2+} reduziu a adsorção de Cd^{2+} drasticamente, sugerindo assim que a troca catiônica é responsável pela adsorção. Descrevem também que o Cd^{2+} associa-se

fracamente aos orgânicos e que nos solos ácidos, os grupos funcionais da matéria orgânica estão associados a prótons ou Al^{3+} , reduzindo sua capacidade de adsorção. Solos carbonáticos contendo pouca matéria orgânica podem precipitar este metal.

KUO & MCLEAN (1984), ao investigarem os efeitos do pH e da adição de fosfato na adsorção do Cd por óxido de ferro amorfo em solução de NaNO_3 0,2 M, verificaram que óxido de ferro sem a presença do fosfato adsorveu muito pouco metal a valores de pH abaixo de 5. Acima de pH 6, a adsorção aumentou. O enriquecimento em fosfato aumentou a capacidade do óxido em reter Cd e abaixou o pH de adsorção máxima. Atribuem a este fenômeno, o acréscimo de cargas negativas superficiais no óxido devido a adição de fosfato.

NAIDU *et al.*, (1994) realizaram experimentos com dois solos dominados por componentes de carga variável da Austrália e três solos dominados por componentes de carga permanente da Nova Zelândia, a fim de verificarem os efeitos do pH e da força iônica na adsorção de Cd. A quantidade adsorvida de cádmio variou bastante entre os solos. Em geral, os solos de carga permanente adsorveram de 20 a 30 vezes mais Cd do que os de carga variável. Os mesmos autores estudaram a adsorção do Cd a uma dada concentração em soluções de NaNO_3 variando de 0 (água) a $1,5 \text{ mol/dm}^3$ a diversos valores de pH (3 a 8). A adsorção aumentou com o aumento do pH. Em todos os solos, houve 100% de adsorção a valores de pH maiores que 6. A adsorção decresceu com o aumento da força iônica.

O efeito do cátion índice foi examinado através de medidas de adsorção em soluções eletrolíticas de NaNO_3 e $\text{Ca(NO}_3)_2$, de mesma força iônica. A adsorção de Cd^{2+} na presença de Na^+ foi pelo menos de 2 a 4 vezes maior do que a observada nas soluções de Ca^{2+} . Este efeito pode ser atribuído à competição entre os íons Cd^{2+} e Ca^{2+} pelos mesmos sítios de adsorção.

BARROW & WHELAN (1998) compararam através de experimentos em laboratório, os efeitos do pH na adsorção de cádmio por solos areno-argilosos derivados de granito e goethita. Os efeitos do pH foram descritos em termos da

concentração de íons de Cd requeridos para produzir igual adsorção. Nos solos, o acréscimo de uma unidade no pH proporcionou decréscimo na concentração requerida de Cd em 4 vezes para igual adsorção. Para a goethita, este valor subiu para 11 vezes. Demonstrou-se assim, que a variação da carga superficial com a variação do pH, parece ser mais acentuada para a goethita do que para as superfícies reativas destes solos.

BRUEMMER *et al.*, (1988) determinaram ser a adsorção de Cd, Zn e Ni por goethita, em experimentos laboratoriais, aumentada em função do pH das soluções, da temperatura e do tempo. Descrevem que a adsorção ocorre nas primeiras horas através de um processo rápido, para ser então substituído por um processo de reação muito mais lento, interpretado como difusão. Concluem que as reações de metais pesados com goethita envolvem: (i) adsorção de metais na superfície externa, (ii) difusão no estado sólido de metais dos sítios de ligação externos para os internos e (iii) adsorção de metais e fixação em posições dentro das partículas de goethita.

A adsorção nestes experimentos aumentou de praticamente 0 a 100 %, em uma faixa de pH que variou de 4 a 8. Aumentando-se a temperatura de 5 para 35 °C, para um período de tempo constante de 7 dias, a adsorção aumentou em 29%. E finalmente, aumentando-se o tempo de reação de 2h para 42 dias, a uma temperatura de 20 °C, aumentou em 58%.

JOHNSON (1990), analisando os efeitos do pH, temperatura e concentração na adsorção de cádmio pela goethita, conclui que os efeitos de variação sazonal da temperatura do solo pode ser quase tão importante quanto o pH. Aumentando-se a temperatura, o pico de adsorção é transferido para valores de pH mais baixos. A uma concentração inicial de Cd de 1×10^{-4} M, a qualquer pH entre 6 e 8, mais cádmio é adsorvido da solução a temperaturas mais altas. A pH 8, a porcentagem adsorvida varia de 20% a 10 °C para 60% a 70 °C. Neste experimento, também ficou constatado que a maior parte da adsorção ocorre em um intervalo de pH relativamente estreito, entre 6 e 9. Este pico de adsorção move-se para pH mais altos conforme a concentração de cádmio é acrescida.

Segundo JOHNSON *op.cit.* quando considera-se a adsorção de cádmio pela superfície da goethita, as seguintes reações podem ocorrer:

LEE *et al.*, (1996) investigaram a adsorção de Cd sob a forma de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em concentração de 1×10^{-4} M por 15 diferentes tipos de solos arenosos de New Jersey (os solos variavam de arenoso a silto-argiloso, o teor em matéria orgânica entre 0,2 e 8,6%, o conteúdo em argilominerais entre 6 e 37%, conteúdo de óxidos de no máximo 1,5%, valores de pH entre 4,12 e 6,44) em função do pH (pH entre 3 e 10 para todos os solos em 15 valores distintos). Determinaram ser a porcentagem adsorvida acrescida com o aumento do pH, para todos os solos. Para um dos solos, a variação na adsorção foi de quase 0% para próximo de 100% sob um acréscimo de 3 unidades no pH (de 3 para 6).

3.7.2.a - Considerações Gerais

Verifica-se portanto, que em condições laboratoriais, em suspensões de solos contendo caolinita, illita e montmorilonita onde o pH é básico, mais Cd é removido da solução. E em suspensões com pH ácido, a competição entre Cd e prótons pelos mesmos sítios cristalquímicos determinam uma maior mobilidade do Cd.

Observa-se também que aumento da força iônica da solução eletrolítica utilizada nos experimentos, determina decréscimo na adsorção de Cd pelos solos e que soluções eletrolíticas com Ca^{2+} como cátion índice também inibem a adsorção devido à competição entre os íons Ca^{2+} e Cd^{2+} pelos mesmos sítios de adsorção.

E finalmente, a adsorção de Cd em suspensões com goethita, aumenta

com o aumento do pH e da temperatura das soluções e com o tempo de contato entre o hidróxido e o metal. Aumentando-se a temperatura das soluções, o pico de adsorção máxima é transferido para valores de pH mais baixos e aumentando-se o tempo de reação, ocorre fixação do metal no interior de sua estrutura.

3.7.3. *Análise de Condições Naturais*

FILIUS *et al.*, (1998), em análise da influência do pH na adsorção de Cd por solos arenosos e argilosos do norte da Alemanha, contaminados através de emissões industriais atmosféricas, verificaram que a adsorção aumenta linearmente com o pH, mesmo para diferenças bem pequenas (de apenas 0,3 unidades de pH). Estes solos apresentam pH variando entre 4,18 e 6,87, conteúdo em matéria orgânica entre 15,3 e 38,1 g/Kg e conteúdo em Cd de 0,27 a 7,26 mg/Kg. Com o aumento progressivo do pH, houve também acréscimo no conteúdo de Cd ligado aos sítios de adsorção específica enquanto, o Cd ligado aos sítios não específicos de troca, exibiu menores concentrações.

MATOS *et al.*, (1994) descrevem aumento da adsorção de Cd por oxissolos brasileiros, em experimentos de campo, com o aumento do pH através de calagem. Os autores atribuem a este aumento na adsorção, o aumento da carga superficial negativa.

OLIVER *et al.*, (1996) estudaram os efeitos do pH de solos tropicais na concentração de Cd nos grãos de trigo e cevada em 8 locais do sudeste da Austrália. Verificaram, que aumentando-se o pH do solo de 4 para 5 utilizando-se calcário, houve um decréscimo na concentração de Cd nos grãos devido a uma maior adsorção do metal pelo solo.

ASSUNÇÃO (1996) determinou, no corpo de lodo disposto gerado pela ETE de Barueri (SP), que a lixiviação do Cd presente em uma concentração média de 27,21 mg/Kg foi a maior entre os metais analisados (Cd, Ag, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), com uma taxa de remoção de 64,86%. O latossolo (composto por caolinita e mica e acessoriamente por esmectita e goethita) com pH médio igual a 5,83, sotoposto aos resíduos, não apresentou anomalias significativas de Cd,

portanto este solo não reteve quantidades anômalas da parcela deste metal liberado do resíduo. A exposição do resíduo às condições intempéricas tropicais levou a uma forte redução do pH do resíduo de 12, no momento da sua geração, para 7,5, após 18 meses de exposição, determinando assim a solubilização dos carbonatos, hidróxidos e fosfatos presentes no resíduo portadores de Cd e de outros metais pesados precipitados durante o processo de condicionamento do lodo. O latossolo sotoposto por sua vez favoreceu a permanência dos metais em solução, que já tenham sido solubilizados no resíduo, devido ao valor do seu pH (5,83).

NAIDU *et al.*, (1997), em revisão de estudos sobre a adsorção de Cd em diversos tipos de solos tropicais (luvisolos, neossolos, argissolos, vertissolos e oxissolos), descrevem que a adsorção aumenta com o aumento de pH e da quantidade de matéria orgânica presente, em função do aumento da carga negativa superficial.

O efeito da adição do cádmio no crescimento de cacau, em solos tropicais (cambissolo, latossolo vermelho) não calados e calados (pH 5,5), foi conduzido por HANAFI & MARIA (1998) na Malásia. Cádmio sob a forma de $(\text{Cd}(\text{SO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ foi adicionado nas taxas de 0, 2,8, 14 e 28 Kg Cd/ha/ano em cada um dos topos (0-15 cm) dos solos selecionados. Os conteúdos de cádmio dividiram-se nas raízes das plantas, hastes, folhas e no solo. Um aumento significativo em todos os parâmetros de crescimento foi obtido nos solos que receberam 2,8 mg Cd/Kg de solo. Em contraste, uma significativa redução nos parâmetros de crescimento foi obtida nos solos que receberam 14 mg Cd./Kg de solo. Quantidades substanciais deste elemento acumularam-se nas folhas, hastes, e raízes do cacau, enquanto muito pouco permaneceu nos solos. As plantas crescidas nos solos que foram calados antes da adição de Cd acumularam menor quantidade do metal.

RAMACHANDRAN & D'SOUZA (1999) determinaram que a capacidade de adsorção de cádmio por vertissolos tropicais aumenta com o aumento de pH. Os autores concluíram que esse resultado é similar ao de regiões temperadas,

embora a capacidade de adsorção de vertisolos tropicais seja comparativamente mais alta do que a de vertissolos de regiões temperadas.

GRAY *et al.*, (1999), em estudo de 29 solos com diferentes características da Nova Zelândia (pH variando entre 4,8 e 6,2; teor em matéria orgânica entre 2,6 e 34,3%; teor em óxidos de Fe entre 0,10 e 0,95%; de texturas argilosas, siltosas ou arenosas) contaminados por fertilizantes fosfatados e não contaminados, determinaram que a adsorção de Cd é controlada principalmente pelo pH, quanto maior o pH maior a adsorção, embora o conteúdo de matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica também sejam fatores importantes.

3.7.3.a - Considerações Gerais

Verifica-se portanto, para diversos tipos de solos tropicais em condições naturais, que a adsorção de Cd aumenta com o aumento do pH devido ao aumento da carga superficial negativa (mesmo para pequenos acréscimos no pH). Observa-se também que a calagem dos solos pode ser eficaz no aumento da sua capacidade adsortiva de Cd, determinando assim uma menor fitodisponibilidade.

3.8. Efeito do Eh sobre a Capacidade de Sorção do Cd

Variações nas condições redox (oxidação-redução) dos solos alteram tanto a quantidade de óxidos presentes no solo como a sua capacidade de adsorção de cátions e ânions. Em ambientes oxidantes, podem ser reconhecidos óxidos de Fe, Al e Mn. Em ambientes redutores, a redução de íons sulfatos gera íons sulfetos que formam assim sulfetos de ferro e outros compostos similares. Há também nestes ambientes, tendência a formação de carbonatos de ferro quando os íons sulfetos são consumidos.

De acordo com SPOSITO (1983), sob condições redutoras, a dissolução de óxidos de Fe, Al e Mn libera os metais coprecipitados e a presença de sulfetos faz com que esses metais precipitem novamente sob a forma de sulfetos metálico (CdS, CuS, HgS, MnS, ZnS e FeS₂).

Os óxidos de Fe e Mn podem ser solubilizados tanto por decréscimo de pH como do Eh, sendo os óxidos de Mn mais facilmente solubilizados do que óxidos

de Fe. Com o aumento do Eh e pH, óxidos de Fe precipitam antes dos óxidos de Mn. Pequenas variações no Eh ou pH podem dar condições a extensiva dissolução ou precipitação de óxidos de Fe (SPOSITO, 1983).

Em condições redutoras, a greenokita (CdS) pode se formar, explicando assim a baixa solubilidade do Cd em solos alagados. Entretanto, a drenagem destes solos e a volta de condições oxidantes resulta na formação de Cd^{2+} e SO_4^{2-} com um marcado decréscimo do pH e aumento da mobilidade e assim, maior disponibilidade do Cd (ALLOWAY, 1995).

3.8.a - Considerações Gerais

Verifica-se assim que, em condições oxidantes, o Cd pode ser encontrado sob a forma solubilizada Cd^{2+} , coprecipitado ou adsorvido em óxidos de Fe, Al e Mn, enquanto sob condições redutoras precipita sob a forma pouco solúvel de CdS (greenokita).

3.9. Efeito da Composição Mineral sobre a Capacidade de Sorção do Cd

3.9.1. Aspectos Gerais conceituais da literatura

De acordo com JENNE (1968), o potencial de adsorção de metais divalentes de um solo cresce com o aumento das quantidades de hidróxidos de Fe, Al e Mn e material orgânico presentes.

BITTEL & MILLER (1974) descrevem que as argilas 2:1, como a montmorillonita, apresenta seletividade para metais pesados bem mais elevada do que os argilominerais do tipo 1:1, como a caolinita.

FARRAH & PICKERING (1977) descrevem a ordem de capacidade de adsorção de Cd por alguns argilominerais: caolinita < illita < montmorillonita, obedecendo assim a ordem crescente da CTC.

GARCIA-MIRAGAYA & PAGE (1978) descrevem que entre pH 6 e 7, solos com altos conteúdos de matéria orgânica ou hidróxidos de ferro, adsorvem mais cádmio que os ricos em argilominerais 2:1.

HAAS & HOROWITZ (1986) descrevem que em alguns casos, a

complexação de cádmio com a matéria orgânica aumenta sua adsorção por caolinita. Contrariamente, NEAL & SPOSITO (1986) descrevem que em baixas concentrações de cádmio, material orgânico solúvel pode inibir a sua adsorção por argilominerais devido à formação de complexos orgânicos de cádmio em solução.

3.9.1.a - Considerações Gerais

De acordo com ALLOWAY (1995), alguns aspectos do comportamento do cádmio em solos podem ser explicados pelo Princípio de Lewis (ácido-base-forte-fraco). O princípio de Lewis determina que ácidos fortes atraem bases fortes e ácidos fracos atraem bases fracas e vice-versa. Cádmio é um ácido fraco de Lewis e desta forma reage mais prontamente com bases fracas de Lewis como cloretos e grupos de hidroxilas. E que os minerais de argila mostram uma preferência por Cd relativamente ao Zn e Ni.

Assim, verifica-se que de maneira geral, a capacidade de adsorção de Cd de um solo aumenta com o aumento das quantidades de hidróxidos de ferro e argilominerais presentes. E que argilominerais 2:1 apresentam maior potencial de adsorção do que argilominerais 1:1 e ainda que hidróxidos de Fe adsorvem mais Cd do que os argilominerais 2:1.

3.9.2. As Experiências Laboratoriais

TILLER *et al.*, (1984) estudaram a afinidade de Cd, Ni e Zn por diferentes componentes dos solos de condições climáticas tropicais, temperadas e mediterrâneas. Identificaram três tipos de reações: (i) associada com superfícies de adsorção dominadas por hidróxidos de ferro, a qual resultou em afinidade de adsorção relativa que obedece a seguinte ordem $Zn > Ni > Cd$; (ii) associada com superfícies orgânicas e pouca diferença entre a afinidade por metais foi observada; a baixos valores de pH a afinidade por Cd e Ni apresentou-se um pouco maior que para o Zn e a valores de pH maiores que 5 ocorreu o contrário; (iii) associada aos argilominerais 2:1, os quais exibiram grande preferência por Zn e afinidade por cada um dos metais a baixos valores de pH (<5) maior do que as

argilas dominadas pelos hidróxidos de ferro. Os autores também descrevem que há um decréscimo marcado na afinidade do solo pelos metais conforme o acréscimo da adsorção.

ZASOSKI & BURAU (1988), em estudo sobre a adsorção de Cd por hidróxidos de manganês, observam que a presença de Zn faz diminuir a adsorção dos dois elementos. A adsorção de Cd e Zn também diminui na presença de cálcio.

ZIPER *et al.*, (1988), em experimentos de adsorção de Cd por montmorillonita, caolinita, vermiculita e biotita, observam que a caolinita adsorve menor quantidade de Cd porque possui como sítio de adsorção apenas suas extremidades. Biotita adsorve mais Cd do que caolinita porque tanto suas extremidades quanto sua superfície planar externa contribuem para a adsorção. Montmorillonita e vermiculita apresentam sítios de troca interplanares além dos outros dois, permitindo que estes minerais adsorvam maiores quantidades de Cd.

PULS & BOHN (1988) determinaram que em suspensões de CaCl_2 , aumentando-se a força iônica, a sorção de cádmio por caolinita e montmorillonita decresce significativamente. E que caolinita adsorve menos Cd do que montmorillonita.

ZACHARA *et al.*, (1992), ao analisarem as contribuições relativas das trocas iônicas nos sítios de carga fixa e da complexação nos sítios hidroxilados durante o processo de sorção de Cd por solos com esmectita, caolinita e hidróxidos de Fe e Al cristalinos e amorfos, verificaram que a troca iônica nos silicatos 2:1 domina em suspensões com valores de pH menor que 6,5. Complexação nos sítios hidroxilados nas extremidades dos silicatos 1:1 e nos hidróxidos de Fe e Al dominam em suspensões de pH maior que 6,5.

AINSWORTH *et al.*, (1994) verificaram ser de 80 a 100% a adsorção de Cd por ferrihidrita (óxido de Fe amorfo, $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{am})]$) após um período de equilíbrio de 86 semanas, a pH 7 e temperatura de 22°C, sob a forma de nitrato a uma concentração de 10^{-3} M. A adsorção aumentou de 0 a 100% conforme o

acréscimo do pH de 3 para 10.

FORD *et al.*, (1997) verificaram haver relação entre a cristalização de hidróxido de ferro (transformação de ferrihidrita em goethita) e a transferência de Cd para a fase residual durante o envelhecimento de 6 semanas de coprecipitados de ferrihidrita contendo Cd a pH 6 e temperaturas de 40 ou 70 °C. Os resultados demonstraram pequena incorporação do metal sob a forma residual, da ordem de 1-2 %.

LIN *et al.*, (1998), ao investigarem o efeito de zeólita sintetizada na estabilização de solos contaminados por Cd utilizando uma solução de lixiviação 0,01 M de CaCl_2 em experimentos com colunas, verificaram que a adição de zeólitas reduziu a lixiviação de Cd em todos os tipos de solos. Foram selecionados 2 grupos de solos: um de solos não contaminados de 4 localidades de Taiwan, em que adicionou-se o Cd, e um grupo de solos contaminados provenientes de outras duas localidades do país. Quanto maior a quantidade de zeólita adicionada, menores foram as concentrações detectadas de Cd na solução de lixiviação. Por exemplo, em dois solos naturalmente não contaminados, após receberem 12 e 49 volumes de solução lixiviante, a concentração do Cd remanescente foi respectivamente de 12 e 35% do valor inicial, sem a adição de zeólita, em comparação com 96 e 99% respectivamente na presença de 16% de zeólita.

3.9.2.a - Considerações Gerais

Verifica-se portanto que, para diversos solos com valores de pH menores que 5, Cd apresenta maior afinidade por argilominerais 2:1 do que pelos hidróxidos de Fe e que hidróxidos de Fe e de Mn adsorvem preferencialmente o Zn em relação ao Cd. E que sob condições laboratoriais, observa-se a seguinte ordem em relação a capacidade de adsorção de Cd: caolinita < biotita < vermiculita e montmorillonita. E finalmente, verifica-se que o Cd mantém-se estável nos solos na presença de zeólitas.

3.9.3. *Análise de Condições Naturais*

Em um aterro em operação situado às imediações de Ontário (Canadá) em um solo com teor de carbonatos na faixa de 34%, foi verificado por YANFUL & QUIGLEY (1988), que a frente de contaminação de Cd foi da ordem de 20 cm, ao passo que os íons cloreto avançaram, no mesmo espaço de tempo, cerca de 1,30 m. Mostrando dessa forma, que muito provavelmente o Cd foi em parte adsorvido e assim imobilizado pelo carbonato.

3.10. **Efeito da Matéria Orgânica sobre a Capacidade de Sorção do Cd**

3.10.1. *Aspectos Gerais conceituais da literatura*

Interações entre a matéria orgânica e os metais tem sido descritas como troca iônica, adsorção superficial, complexação. Deve enfatizar-se que a existência de um sítio particular para cada cátion não é de fácil comprovação, visto que o metal pode estar associado a duas ou mais cargas de diferentes moléculas. Todas as reações entre a matéria orgânica e os cátions levam a formação de complexos solúveis e insolúveis na água.

De acordo com MORAIS *et al.*, (1976), a matéria orgânica é a principal responsável pela carga elétrica negativa nos solos tropicais e, desta maneira, comporta os principais sítios de adsorção de Cd. Segundo LEVI-MINZI *et al.*, (1976), a adsorção de cádmio por solos correlaciona-se positivamente com seu conteúdo em matéria orgânica. SCHUMAN (1977) detectou que solos ricos em matéria orgânica apresentam capacidade de fixação de metais maior do que solos empobrecidos neste componente.

STREET *et al.*, (1977) determinaram serem os processos de adsorção por matéria orgânica e argilominerais controladores da distribuição de cádmio entre solução e solo em concentrações encontradas até mesmo na maioria dos solos poluídos. Embora, em concentrações extremamente altas, o Cd possa precipitar-se na forma de fosfatos e carbonatos de cádmio.

KUO & BARBER (1980) apontam um papel secundário da matéria orgânica em relação aos hidróxidos de ferro, alumínio ou manganês e argilominerais no

processo de fixação dos metais pesados. ELLIOT *et al.*, (1986) conferem à adsorção pela matéria orgânica e argilominerais, papel mais importante que a precipitação de fases sólidas como hidróxidos e carbonatos, como mecanismos de saída dos metais da solução do solo.

ALLOWAY (1995) descreve que dentro do perfil de solo, o cádmio encontra-se concentrado normalmente no horizonte superficial, zona de maior conteúdo de matéria orgânica. De acordo com MCBRIDE *et al.*, (1997), a ligação de um metal com sólidos orgânicos (húmus) ocorre por complexação do metal, M, com ligantes desprotonados, L, (fenol, carboxil, sulfidril, amina, por ex.). Desde que haja competição por estes sítios entre os metais e os prótons, a reação de associação do metal pode ser descrita da seguinte forma:

onde, o coeficiente y indica o número de prótons dissociados ligados ao húmus e pode ser maior do que 1 porque os metais podem complexar com ligantes que tem mais do que um grupo funcional.

3.10.1.a - Considerações Gerais

De maneira geral, pode-se concluir que a matéria orgânica desempenha um importante papel na retenção do Cd em solos, embora hajam controvérsias em relação a este papel ser principal ou secundário quando comparado com argilominerais e hidróxidos de Fe, Al e Mn.

3.10.2. As Experiências Laboratoriais

LEE *et al.*, (1996) investigaram a adsorção de Cd sob a forma de $Cd(NO_3)_2$ a uma concentração de 1×10^{-4} M por 15 diferentes tipos de solos arenosos de New Jersey. Estes solos apresentavam texturas arenosas a silto-argilosas, teor de matéria orgânica entre 0,2 e 8,6%, conteúdo em argilominerais entre 6 e 37% e concentrações de hidróxidos de Fe de no máximo de 1,5%. Os valores de pH foram fixados em 4, 5,5 e 7, a fim de se verificarem as importâncias relativas da matéria orgânica, argilominerais e hidróxidos na adsorção. O conteúdo em argilominerais mostrou baixa correlação com a adsorção. O principal sítio de

adsorção de Cd encontrado foi a matéria orgânica e em menor grau colaboraram os hidróxidos de Fe, Al e Mn.

Os dados de adsorção obtidos podem ser descritos pela equação abaixo:

$$[Cd]_s = \{ \Gamma_m K [Cd]_w \times 1000 \} / \{ 1 + K [Cd]_w \times 1000 \}$$

onde $[Cd]_s$ é a concentração de Cd no solo ($\mu\text{g/g}$); $[Cd]_w$ é a concentração de Cd na água ($\mu\text{g/L}$); Γ_m é a concentração de Cd máxima adsorvida ($\mu\text{g/g}$); K é a constante (L/mg).

Em pH 7 por exemplo, o solo com maior Γ_m (6469 $\mu\text{g/g}$) foi justamente o com maior conteúdo em matéria orgânica (8,6%), o com menor Γ_m (714 $\mu\text{g/g}$) continha o menor conteúdo em matéria orgânica (0,2%). A correlação entre Γ_m e o conteúdo de matéria orgânica resultou em $R^2 = 0,812$. A relação entre Γ_m e os hidróxidos de Fe, Al e Mn apresentou-se muito mais fraca ($R^2 = 0,229, 0,599$ e $0,564$, respectivamente a pH 7). Resultados obtidos para os outros valores de pH foram similares.

3.10.2.a - Considerações Gerais

Portanto, para solos arenosos com as características descritas acima, verifica-se que a matéria orgânica desempenha uma capacidade de adsorção de Cd maior do que os argilominerais e os hidróxidos de Fe, Al e Mn.

3.10.3. Análise de Condições Naturais

HOODA & ALLOWAY (1993) determinaram que o conteúdo de matéria orgânica em solos arenosos que receberam aplicações de lodo de esgoto decresceu após dois anos da aplicação, explicando em linhas gerais, o porque da redução na quantidade de Cd sob a forma adsorvida.

HEITZMANN *et al.*, (1996), ao analisarem a possível associação dos metais pesados com o material orgânico do solo do Aterro do Pau Queimado (Piracicaba-SP), constataram comportamento semelhante entre Cd total e carbono orgânico total (TOC) em termos de aumento de concentrações de ambos a jusante do aterro, interpretam tal aspecto como uma possível associação destes

metais aos compostos orgânicos. O aterro localiza-se sobre solo silto-argiloso resultante de alteração de siltitos.

3.10.3.a - Considerações Gerais

Sob condições naturais, observa-se uma importante correlação positiva entre o conteúdo de matéria orgânica e a estabilidade do Cd nos solos arenosos e silto-argilosos, tanto em clima temperado quanto tropical.

4. ESTUDO DE CASO

Para estudo de um caso prático de contaminação por Cd, selecionou-se uma topossequência constando de sete perfis de alteração de sedimentos argilosos com cobertura coluvionar de latossolo em antiga lagoa de infiltração de rejeitos da indústria Produquímica em Suzano-SP.

4.1. Apresentação do Caso

A Indústria Produquímica instalou-se na região de Suzano na década de 50, funcionou até 1996 produzindo sais (sulfatos, carbonatos e cloretos) de Zn, Cu e Mn, utilizados como micronutrientes e pesticidas na agricultura, suplementos minerais para pecuária, produtos para tratamento de água e indústria química em geral. O tratamento e operações básicos desta indústria constavam da reciclagem de rejeitos provenientes de indústrias químicas e metalúrgicas, ricas em Zn, Cu e Mn. A produção no ano de 1994 foi de aproximadamente 2.000 toneladas/mês, o que a tornava a maior produtora nacional destes sais.

Os trabalhos de investigação sobre a contaminação na área iniciaram-se em 1991 por solicitação da CETESB e resultaram em relatórios internos designados por CETESB, 1991, 1992a, 1992b, 1993a, 1993b e 1994. A CETESB, através de diversas campanhas de coleta de água na região, verificou contaminação do Córrego das Jaboticabeiras com níveis de metais pesados muito acima das normas de potabilidade. As análises revelaram teor de Cd de 0,25 mg/L, 25 vezes maior do que o teor de potabilidade (0,01 mg/L).

AMARANTE (1997) realizou estudos nesta lagoa de infiltração, em que diversos resíduos sob a forma de lodos ricos em metais pesados (Zn, Mn, Cu e

Pb), foram depositados. Ficou constatado neste estudo, que os metais pesados migraram verticalmente para uma profundidade de até cerca de 4 metros e em horizonte de argila escura contendo matéria orgânica, foram detectadas as maiores concentrações da maioria desses metais. Identificou-se neste caso, haver correlação da maioria destes metais com a fração silte. Para a maioria dos metais estudados, no contato direto com a franja superior do lençol freático, seus teores apresentaram decréscimo de modo significativo.

Em 1998, MELLO JUNIOR efetuou estudos em setor oposto a este, nesta mesma indústria. Implantou duas topossequências, uma no setor não contaminado e uma no setor contaminado, onde coexistem misturas de compostos de resíduos industriais, ricos em metais pesados com material natural depositados diretamente sobre os solos. Determinou que o substrato subjacente (latossolo ferralítico e sedimentos da Bacia de São Paulo) ao aterro, o lençol freático e o Córrego das Jaboticabeiras exibiam forte e clara contaminação por metais pesados investigados neste caso.

DAUGA (2000) realizou investigação no topo de uma das colinas no entorno das instalações da indústria. Este local contém resíduo final de tratamento industrial portador de Pb, Zn, Mn e Cu, disperso sobre latossolo ferralítico em 1995. Tal disposição gerou condições de impacto sobre o ambiente. O substrato do local corresponde a um perfil pedológico desenvolvido sobre migmatitos produzindo latossolos ferralíticos, cortados por corpos pegmatíticos e aplitos, de característica oxidante com nível hidrostático a 10 m de profundidade. Ficou constatada contaminação a juzante da colina por coluvionamento e migração vertical principalmente por ação inicialmente mecânica e posteriormente química até os horizontes ferralíticos mais profundos, por dissolução das partículas nos horizontes coluvionares.

4.2. Localização

O município de Suzano localiza-se a 100 Km a leste da cidade de São Paulo, na latitude 23°32'15" e longitude 46°32'40". Trata-se de um importante polo de atividades industriais, principalmente nas áreas de cerâmica, celulose e

química. O acesso à indústria é feito através da Rodovia Índio Tibiriçá (SP-31) até o Bairro de Palmeiras, na pista Ribeirão Pires - Suzano, onde toma-se via secundária à direita por 2 Km.

As instalações da Produquímica inserem-se em área de proteção de mananciais do Alto Tietê, ocupam a parte interna de um amplo anfiteatro delimitado por colinas cortado ao centro pelo Córrego das Jaboticabeiras, afluente do Rio Taiaçupeba-Açu, que deságua diretamente no reservatório de Taiaçupeba.

4.3. Clima

A região de Suzano sofre grande influência das massas de ar do sistema polar sul e tropical por sua localização próxima a costa atlântica. Esses sistemas alternam-se ao longo do ano determinando em parte, o tipo de clima da região.

De acordo com NIMER (1989), considera-se o clima regional do tipo Mesotérmico Brando ou seja, superúmido sem estação seca. As temperaturas são relativamente amenas com média anual em torno de 18-19 °C. No verão, a média da temperatura permanece abaixo de 22 °C, sendo que a maior parte das temperaturas situam-se entre 18 e 20 °C. No inverno, as mínimas registradas oscilam entre 6 e 8 °C.

A média anual do índice pluviométrico da região chega a atingir valores superiores à 1360 mm. A estação das chuvas ocorre de outubro a março e a da seca, de abril a setembro, concentrando-se principalmente no mês de julho. Nesta época, o índice pluviométrico médio mensal chega a valores próximos de 30 mm.

O pH das precipitações é ácido, apresentando valores de 4,8 em média. O potencial redox é de 135 mV (DAUGA, 2000).

4.4. Geomorfologia

A região de Suzano está inserida nos domínios da Província Atlântica, zona do Planalto Paulistano, subzona Morraria do Embú, de acordo com a classificação geomorfológica do relevo paulista (IPT/SICCT, 1981).

Nesta unidade, predominam formas de relevo suavizadas cujo modelado constitui-se basicamente por morrotes alongados paralelos, morrotes baixos e morros paralelos, com passagem gradual de um sistema para outro. As altimetrias predominantes estão entre 715 e 900 metros.

As litologias desta unidade morfológica são em sua maioria filitos, gnaisses, micaxistos e migmatitos.

A drenagem apresenta padrão treliça, localmente apresenta-se em padrão dendrítico, compondo vales fechados a abertos e planícies interiores restritas.

Na área da indústria, o relevo ocorre em forma de anfiteatro, formando um semi-círculo cujo centro guarda a nascente do Córrego das Jaboticabeiras afluente do Rio Taiapuêba-Açu, importante afluente do Rio Tietê na região.

4.5. Geologia Regional

O contexto geológico da região é constituído por rochas do Complexo Cristalino denominado Complexo Embú (pré-Cambriano), recobertas por sedimentos da Bacia de São Paulo e sedimentos Quaternários (CPRM, 1990). O Complexo Embú compreende unidade com características plataformais, dividida em onze conjuntos lito-metamórficos-estruturais submetidos a metamorfismo fácies anfibolito, com grau de migmatização crescente. Serão descritas a seguir apenas as unidades encontradas na área de estudo.

A primeira suíte é caracterizada por muscovita-biotita-quartzo xistos com abundantes porfiroblastos de sillimanita e cianita, localmente feldspáticos e migmatizados. Ocorrem associados, pegmatitos. Pode ser observado em seus afloramentos bandejamento composicional, lenticulares, com alto mergulho, principalmente próximo às zonas de cisalhamento transcorrentes. A mineralogia é composta por feldspato, sillimanita alterada sirecitizada e transformada em caulinita (cinza-azulado) (CPRM, *op.cit*). Apresentam-se em relevo bastante acidentado, com manto de alteração bastante desenvolvido e rochas parcial a totalmente alteradas, de tonalidades arroxeadas e/ou avermelhadas. Esta unidade é encontrada na porção NE da área objeto de investigação.

A segunda suíte é representada por migmatitos resultantes de fusão parcial de sequências supracrustais, e incluem paleossoma de xistos com sillimanita, pegmatóides, metabásicas, cálcioossilicatadas e lentes de gnaisses ortoderivados. A mineralogia é formada por plagioclásio, quartzo e biotita e muscovita e granada, como acessórios. Apresenta manto de alteração bastante desenvolvido. Esta unidade exhibe sua principal ocorrência na porção SE da área de estudo, e em parte do setor SW desta área.

Os sedimentos da Bacia de São Paulo, de idade Terciária, compõe-se de arenitos e pelitos e conglomerados intercalados. Ocorrem nas paleovárzeas do Rio Tietê, tendo sido depositados em ambiente fluvial meandrante. As litologias encontradas são: arenitos finos, localmente conglomeráticos, com estratificações cruzadas acanaladas, siltitos e argilitos maciços e siltitos finos, localmente conglomeráticos, com estratificações cruzadas acanaladas (IPT/SICCT, 1981). Tal unidade encontra-se bem representada em toda a calha do Córrego das Jaboticabeiras e nos vales perpendiculares a ele no interior da área de estudo, inclusive no setor investigado por AMARANTE (1997), em que se inserem as lagoas de infiltração.

Os sedimentos Quaternários associam-se aos aluviões delgados e relativamente extensos ao longo das várzeas atuais, e aos colúvios (CPRM, 1990). As drenagens principais formam várzeas amplas e terraços baixos, pouco acima do nível de base atual. Estes sedimentos são encontrados capeando parte dos sedimentos terciários da Bacia de São Paulo, e ocupando as várzeas de diferentes drenagens, inclusive a do Córrego das Jaboticabeiras na área.

4.6. Geologia Local

O local estudado, a lagoa de infiltração e seus arredores, constitui-se geologicamente por três unidades distintas: colúvio, sedimentos da Bacia de São Paulo e embasamento (metamórficas do Complexo Embú intemperizadas).

O colúvio caracteriza-se por material argilo-arenoso, bastante plástico, de cor amarelo clara, composto principalmente por argilas caoliníticas que

constituem parte principal da matriz em associação com hidróxidos de ferro e alumínio (goethita e gibbsita). Nesta matriz, distinguem-se grãos de quartzo, e subordinadamente, muscovita, estando presentes pequenos pontos de hidróxidos de manganês (AMARANTE, 1997).

Esse colúvio pode ser classificado em sua quase totalidade como latossolo areno-argiloso. Seu contato com a unidade inferior é gradual e seu acamamento acompanha o declive do terreno (aproximadamente 8°).

Os sedimentos da Bacia afloram no leito do Córrego das Jaboticabeiras e a juzante da lagoa e são compostos principalmente por siltes de coloração cinza-claro. O material clástico está representado por quartzo, muscovitas milimétricas de coloração clara, turmalina, ilmenita, zircão e alguns minerais opacos (<1%). Alguns grãos de quartzo encontram-se subarredondados, com bordas de dissolução ou recobertos com hidróxido de ferro (MELLO JR, 1998). Os minerais secundários estão representados por caolinitas resultantes da alteração de muscovitas. Localmente, apresentam coloração cinza-escura em função provavelmente da maior concentração de matéria orgânica.

O conjunto representado pelas rochas do embasamento constitui-se de migmatitos e mica-xistos pertencentes a primeira e a segunda suíte, respectivamente do Complexo Embú, bastante alteradas, sem a presença de afloramentos de rocha sã (SÍGOLO, 1998).

O material exibe cor amarela-alaranjada e textura areno-siltosa, grãos de feldspatos caolinizados e muscovitas de coloração acinzentada de dimensões milimétricas são observados inseridos nesta matriz argilosa.

De NE para SW do ponto onde localiza-se a indústria, observa-se inversão na direção e mergulho da xistosidade destas rochas para NW. Indicando flanco de dobramento cujo eixo apresenta caimento de 25° para SW.

O Rio Taiaçupeba Mirim é o mais importante curso de água no local da área de estudos e encontra-se encaixado ao longo do contato (direção NE) de uma intrusão granítica e rochas migmatíticas pertencentes ao Complexo Embú.

5. MÉTODOS

Neste trabalho, foram eleitas diferentes amostras para análises químicas, a partir das sondagens e amostragens de solo e de sedimentos em perfis, anteriormente obtidas por AMARANTE (1997). Nestas, foram realizadas 2 tipos de análises químicas, fluorescência de raios X (elementos maiores e traços) e ICP-AES (cádmio). Construíram-se a partir dos resultados químicos, diagramas de distribuição de Cd, Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 ao longo dos perfis, a fim de se determinar possíveis associações geoquímicas nas unidades presentes. O enfoque principal centrou-se na comparação dos resultados aqui determinados com resultados anteriores para Cd obtidos por AMARANTE (1997). Os pontos eleitos para estas análises químicas foram justamente pontos não analisados por AMARANTE *op. cit.* no mesmo local e perfis.

5.1. Seleção do Perfil e Locação dos Furos

A topossequência implantada com os sete perfis de solo inicia-se perpendicular à estrada de servidão da indústria e atravessa a lagoa de infiltração, seguindo para montante de pequeno vale. Os furos foram locados no interior, a juzante, e a montante da lagoa.

As tradagens foram denominados de TL01 a TL07, sendo a primeira localizada na porção inferior do perfil, próximo à estrada de servidão, e a última, na porção de montante do perfil. TL-01, TL-02 e TL-03 localizam-se a juzante da lagoa; TL-04 e TL-05, no interior da lagoa, e TL-06 e TL-07 a montante da lagoa, e distam aproximadamente 10 m uma da outra. No período da sondagem (época seca), o lençol freático foi atingido por volta de 3,5 m, este, no período chuvoso, é observado a apenas 2 m de profundidade (AMARANTE, *op. cit.*).

5.2. Seleção das Amostras para Análise Química

Foram realizadas análises químicas totais de elementos maiores e menores por fluorescência de raios X e análises químicas de Cd por ICP-AES. As amostras selecionadas foram moídas em moinho de ágata até granulometria inferior a 200 meshs e enviadas para análise química por fluorescência de raios X

ao Departamento de Geologia Mineralogia e Geotectônica do IGc-USP, totalizando 41 amostras, sendo 4 duplicatas.

As análises de Cd foram realizadas no Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências da UNESP, em Rio Claro-SP, através do ICP-AES, empregando-se o método de extração com ácido nítrico e clorídrico (1:3).

Nas TABELAS abaixo 5.2.1 e 5.2.2 são apresentados os resultados comparativos das amostras duplicatas realizadas nos 2 laboratórios acima mencionados para os elementos de interesse.

TABELA 5.2.1: Duplicatas das análises químicas totais por fluorescência de raios X

Estação/Prof. (m)	SiO₂(%)	Al₂O₃(%)	Fe₂O₃ (%)
TL01/2,25	69.08	15.43	5.28
Duplicata	71.2	14.49	5.98
TL02/1,25	67.25	16.78	7.12
Duplicata	66.88	16.71	7.12
TL04/2,00	72.70	16.83	1.16
Duplicata	73.38	17.19	1.23
TL05/2,00	68.23	19.68	1.30
Duplicata	68.58	19.79	1.32

TABELA 5.2.2: Duplicatas das análises químicas de Cd por ICP-AES

Estação/Prof (m)	Cd (mg/Kg)
TL01/2,25	0.42
Duplicata	0.42
TL02/1,25	0.37
Duplicata	0.40
TL04/2,00	< 0.30
Duplicata	< 0.30
TL05/2,00	< 0.30
Duplicata	< 0.30

Os resultados observados nas tabelas 1 e 2 demonstram que as análises químicas realizadas foram representativas, pois observa-se boa concordância entre as análises das amostras e suas duplicatas.

5.3. Análises Químicas Totais por Fluorescência de Raios X

Nas determinações químicas obtidas por fluorescência de raios X, os elementos químicos presentes nas amostras são identificados e quantificados através de suas diferentes radiações características. Estas radiações são resultantes da interação de ondas eletromagnéticas produzidas pelo tubo de raios X, fonte de radiação primária, com os elétrons da amostra, que produzem assim a radiação secundária a ser analisada.

A discriminação das radiações secundárias é realizada através da dispersão dos diversos comprimentos de onda presentes no feixe utilizando-se uma estrutura cristalina (cristal analisador) que separa os diversos comprimentos de onda (espectrômetro por dispersão de comprimento de onda-WDS).

A quantificação é realizada por detetores que determinam a intensidade da radiação difratada pelo cristal analisador através de ionização de gás Ar em uma caixa fechada para onde a radiação é conduzida.

5.3.1. Preparação de Pastilhas de Pó Prensado

As amostras de pó prensado devem estar na menor granulação possível. Os elementos químicos leves, principais constituintes de solos e rochas, apresentam radiação fluorescente com comprimento de onda longo, fortemente adsorvida pela matriz da amostra. Fazendo com que apenas a camada superficial da amostra seja detectada para estes elementos. Assim, se nesta fina camada, o elemento analisado não estiver homogeneamente distribuído, o resultado da análise não será representativo, principalmente se considerarmos uma amostra com granulação da ordem de 200 meshs (74 micras). Quanto maior o tamanho das partículas mais heterogênea será a amostra.

1. Pesa-se para cada amostra uma alíquota de $7,5 \pm 0,1$ g,
2. A alíquota obtida é conduzida à panela do micronizador com adição de álcool etílico até $2/3$ do volume,
3. Durante 30 minutos as amostras são “micronizadas” em micronizador Mc Crone Micronizing Mell,
4. Verte-se a suspensão em um copo plástico descartável e lava-se 3 vezes com álcool etílico o interior da panela, tomando cuidado para que não fique nenhum resíduo da amostra,
5. Mantém-se o material em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a secagem completa,
6. Pesa-se em um vidro de relógio $7,0000 \pm 0,0005$ g do material seco e adiciona-se $1,4000 \pm 0,0005$ de Wax (parafina microgranular da Hoechst) que tem a função de agente ligante,
7. Coloca-se todo o material em um saco plástico descartável,
8. Mistura-se bem, agitando-se o saquinho até a completa homogeneização da mistura,
9. A mistura obtida é inserida em recipiente da prensa HEREOG, e posteriormente prensada em 2 ciclos de 60 segundos a 30 Kpa.

Este procedimento resulta em uma pastilha perfeitamente homogênea e lisa possuindo a vantagem adicional de poder ser refeita em caso de quebra, necessitando apenas que o material seja desagregado em um almofariz e prensado novamente.

5.3.2. *Preparação das Pastilhas Fundidas*

1. Pesam-se em um frasco de vidro com tampa, $0,5000 \pm 0,0001$ g de amostra (granulação inferior a 200 meshs), seca por uma noite em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$,
2. Adicionam-se 0,05 g de ácido periódico (H_5IO_6) e $2,0000 \pm 0,0001$ g de fundente 4:1 (4 partes de metaborato de lítio para 1 parte de tetraborato de lítio) e homogeneiza-se,

3. Em outro frasco, pesam-se $8,0000 \pm 0,0001$ g de tetraborato de lítio,
4. Transfere-se para um cadinho de platina (95% Pt e 5% Au) previamente tarado, com aproximadamente 1/3 do tetraborato de lítio (2º frasco) seco por uma noite em estufa a 105 °C todo o conteúdo do primeiro frasco,
5. A seguir, coloca-se aproximadamente 1/3 do tetraborato de lítio (2º frasco) no 1º frasco, tampa-se e agita-se fortemente de forma que todo o material (amostra) porventura aderido às paredes do frasco seja incorporado ao fundente. Despeja-se o material no cadinho,
6. Repete-se a operação com 1/3 do fundente restante. Com uma espátula transfere-se todo o material dos frascos para o cadinho,
7. Coloca-se o cadinho na Máquina de Fusão, na qual o material é inicialmente aquecido lentamente para a eliminação dos voláteis (CO_2 , F, Cl, etc) para então iniciar a oxidação dos elementos que eventualmente não estejam completamente oxidados (aproximadamente 500 °C por 30 minutos). A seguir a pressão do gás é automaticamente elevada provocando aumento acentuado da temperatura, ocorrendo a completa fusão da amostra e sua total oxidação (1000 a 1150 °C por 30 minutos),
8. Aguarda-se o resfriamento do cadinho e pesa-se este. Com isto obtém-se a variação de massa do fundido o que permite, junto com o dado de Perda ao Fogo, efetuar-se a correção na massa do fundente,
9. Retorna-se o cadinho para a Máquina de Fusão, onde o material torna a ser fundido e a seguir é vertido sobre o molde. Aguarda-se o resfriamento da pastilha, para então etiqueta-la,
10. Executado este procedimento, passa-se a leitura das pastilhas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X da marca Philips modelo PW 2400.

5.4. Análises Químicas por ICP-AES

O equipamento ICP-AES converte o Ar em plasma, através da aplicação de um campo magnético de radiofrequência. Sendo o plasma, um gás de extrema

luminosidade com seus átomos em estado de excitação total ou parcialmente ionizado. As temperaturas alcançadas na tocha do ICP são da ordem de 10.000 K. A amostra nebulizada levada ao plasma é dissociada em átomos sendo parte da amostra também ionizada. A excitação ocorre nos átomos e nos íons e a volta para o seu estado inicial é medida na forma de comprimento de onda emitido na parte superior da chama através de um espectrômetro. Foi utilizado neste estudo procedimento analítico, sugerido por MCGRATH & CUNLIFFE (1985) modificado, o qual sugere as seguintes etapas:

1. Secam-se as amostras a 100 °C em estufa por aproximadamente 2 horas,
2. Aguarda-se seu esfriamento em dissecador e pesa-se 1,00 g de amostra em béquer de 150 mL.
3. Adicionam-se a amostra 15 mL de HCl e 5 mL de HNO₃ e deixa-se o bequer sobre chapa elétrica a 180 °C até quase secura,
4. Adicionam-se 15 mL de HCl 20 % e leva-se novamente o béquer a chapa elétrica até fervura,
5. Filtra-se a solução em balão de 50 mL com papel de filtro pequeno e avoluma-se esta com H₂O deionizada.
6. Foram utilizados para correção da matriz, 8 amostras com adição de padrão de 0,025 ppm de Cd, em função das concentrações de Fe e Al.

Após estes procedimentos, passa-se a leitura da solução no Espectrômetro de Emissão Atômica com fonte de Plasma de Argônio Induzido, mais sequencial dotado de sistema minitocha marca ARL e nebulizador ultrasônico marca CETAC modelo U-5000 AT. O limite de detecção nestas condições é da ordem de 0,26 ppm.

6. RESULTADOS

6.1. Conteúdo Mineral e Químico

No local da lagoa, de acordo com AMARANTE (1997), foram descritos quatro litotipos, dos quais investigaram-se e compararam-se apenas os três primeiros, um coluvionar sobreposto a dois de origem sedimentar (FIGURA 6.1.1). Para descrições petrográficas destes litotipos, utilizaram-se no presente estudo, fotomicrografias e imagens de fragmentos em MEV e seus respectivos EDS com análises químicas qualitativas obtidas por AMARANTE *op. cit.*

FIGURA 6.1.1: Organização espacial dos litotipos na seção de estudo (modificado de AMARANTE, 1997)

Colúvio

Este material apresenta como minerais primários, predominantemente grãos de quartzo e secundariamente bastonetes de apatita (FIGURAS 6.1.2 e 6.1.3), muscovita, piroxênio e biotita pseudomorfisada por hidróxidos de ferro (FIGURAS 6.1.4 e 6.1.5). Alguns grãos de quartzo apresentam-se fraturados e preenchidos pelo material que compõe o plasma, hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos (FIGURAS 6.1.2 e 6.1.3).

Como minerais secundários são encontrados materiais de alteração de muscovitas, em grande maioria representados por caolinita de coloração prateada, que em alguns casos aparece com aspecto vermiforme (FIGURAS 6.1.2 e 6.1.3) e

hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos (goethita). Ocorre ainda gibbsita, não observada nas imagens aqui apresentadas.

O plasma é constituído por argilominerais, com predomínio de caolinita e hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos (goethita), que apresentam coloração marrom alaranjada sob luz natural e coloração preta com pontos de birrefringências alta, sob luz polarizada (FIGURAS 6.1.2 e 6.1.3).

Argilito (Sedimentos da Bacia de São Paulo)

Entre os minerais primários, grãos de quartzo subarredondados são os constituintes predominantes, ocorrendo turmalina e biotita já pseudomorfisada por hidróxidos de ferro, como acessórios. Alguns grãos de quartzo encontram-se recobertos por caolinita.

Os minerais secundários são representados por caolinita, de coloração cinza prateada e alta birrefringência sob luz polarizada, material proveniente de alteração de muscovitas, adicionalmente é observada também alguma gibbsita. O plasma encontra-se mais compacto e fino em relação ao do colúvio, sendo composto por material ferruginoso e caolinita, apresentando coloração bastante escura, mesmo sob luz não polarizada.

Observa-se nas amostras de TL05, percolação de material azulado nas fraturas do quartzo e no plasma, que provavelmente constitui restos do lodo industrial infiltrado (FIGURAS 6.1.6 e 6.1.7).

Análises química qualitativas em MEV/EDS de fragmentos revelaram a presença de uma matriz composta por Al, Si, Fe, K e Ti, sugerindo uma composição mineral provável de argilas aluminosas e hidróxidos de ferro. Observam-se em algumas amostras, a presença de Mn e Mg associados à matriz e que teriam sua origem no resíduo industrial infiltrado (FIGURAS 6.1.8 e 6.1.9).

Siltito (Sedimentos da Bacia de São Paulo)

O material primário é representado por quartzo, turmalina e apatita. Os minerais secundários provém da alteração de muscovitas e são representados por caolinitas, de coloração cinza-prateada e alta birrefringência sob luz polarizada.

O plasma apresenta coloração marrom-alaranjada sob luz não polarizada e preta sob luz polarizada, sendo composto por hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos e caolinita. As feições descritas para esta unidade são observadas nas FIGURAS 6.1.10 e 6.1.11.

Análises química qualitativas pontuais em MEV/EDS foram realizadas sobre fragmentos desta unidade e apresentaram uma matriz composta por Si, Al, K, Ti, e presença de Mn. A observação empregando o recurso de elétrons retrodifusos indica a presença de Ag (não se trata da metalização visto que, essa foi realizada com carbono) recoberta por material da matriz (Si e Al) (FIGURA 6.1.12).

Características granulométricas e conteúdos em matéria orgânica

A TABELA 6.1.1 exhibe as análises granulométricas e os conteúdos em matéria orgânica nas amostras de TL01 a TL07. Esta tabela foi construída utilizando-se as médias aritméticas dos resultados obtidos por AMARANTE (1997) nas profundidades imediatamente acima e/ou abaixo às amostras aqui escolhidas. Em cada uma das tradagens, os pontos selecionados para o presente estudo intercalam-se aos pontos analisados por AMARANTE *op. cit.* Pode-se observar que em TL02 e TL03 à profundidade de 2,75 m até aproximadamente 4 m ocorre horizonte de argila mais escura enriquecida em matéria orgânica.

FIGURA 6.1.2: aspecto da matriz do colúvio

FIGURA 6.1.3: Aspecto da matriz do colúvio sob luz polarizada

FIGURA 6.1.4: aspecto da matriz do colúvio

FIGURA 6.1.5: Aspecto da matriz do colúvio sob luz polarizada

FIGURA 6.1.6: aspecto da matriz do argilito

FIGURA 6.1.7: Aspecto da matriz do argilito sob luz polarizada

FIGURA 6.1.8 – Imagem de MEV exibindo fragmento de argila composto por Si, Al, S, K, Ti, Mn, Fe e N encontrado na matriz do argilito

Espectro EDS da imagem de MEV 6.1.8

FIGURA 6.1.9 - Imagem de MEV exibindo fragmento de argila composto por Si, Al, Mg, Ti e Fe encontrado na matriz do argilito

Espectro EDS da imagem de MEV 6.1.9

FIGURA 6.1.10: aspecto da matriz do siltito

FIGURA 6.1.11: Aspecto da matriz do siltito sob luz polarizada

FIGURA 6.1.12 - Imagem de MEV exibindo fragmento da matriz do siltito composto por Si, Al, Ag, K, Ti, Mn, Fe e N. Em claro, com recurso de elétrons reteodifusos: grão composto por Ag, Si e Al

Espectro EDS da imagem de MEV 6.1.10

Espectro EDS da imagem 6.1.10 com recurso de elétrons retrodifusos

6.2. Comportamento da Sílica (SiO_2), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Cádmio (Cd) e Cálcio (Ca) na seção de estudo.

A TABELA 6.2.1 exhibe os teores dos elementos químicos maiores, na forma de óxidos totais, e dos elementos menores. Os teores de Cd (mg/Kg) obtidos por AMARANTE (1997) e neste estudo estão apresentados na TABELA 6.2.2. As FIGURAS 6.2.1 a 6.2.5 apresentam a distribuição da sílica e dos óxidos totais de Al, Fe e Ca e do Cd ao longo das colunas amostradas das unidades estratigráficas sedimentares terciárias recobertas por colúvio TL01 a TL07, construídas a partir das TABELAS 6.2.1 e 6.2.2.

Os pontos de travagem e coleta TL01 a TL03 não sofreram quaisquer ações antrópicas como escavações, remoção ou aterro e nem receberam disposição de resíduos, apenas foi construído um poço de monitoramento a dez metros de TL01. TL04 e TL05 não apresentam a unidade coluvionar e sofreram cortes e remobilizações de material para a construção da lagoa. TL06 e TL07 apresentam uma camada de entulho acima da unidade coluvionar de aproximadamente 30 cm de espessura.

Não foi possível obter-se a composição exata do material infiltrado na lagoa, no entanto, sabe-se que sua composição era semelhante à composição do resíduo sólido, disposto nas instalações da indústria. Predominam neste resíduo MgO (30,45%), SiO_2 (20,03%), Fe_2O_3 (6,95%), Al_2O_3 (5,50%), MnO (4,95%) dados obtidos de DAUGA (2000).

A camada de entulho presente em TL06 e TL07 representa material bastante úmido e poroso, com cerca de 10% de matéria orgânica, presença de

fios, plásticos, restos de embalagens e altas concentrações de Cu (3339 a 3375 mg/Kg), Zn (7174 a 8807 mg/Kg), Mn (6837 a 6545 mg/Kg) e Pb (191 a 521 mg/Kg), AMARANTE (1997).

6.2.1. A distribuição da Sílica (SiO_2)

A sílica nos pontos de tradagem e coleta TL01 a TL03 apresenta maiores teores no colúvio. Os teores em TL01 e TL02 decrescem em direção da camada de argilito e abaixo do nível hidrostático. TL03 apresenta decréscimo de teores até a porção central da camada de argilito. Ultrapassando o nível hidrostático, por outro lado, na camada de siltito, os teores voltam a aumentar. Em TL01 e TL03, aparentemente ocorre ligeiro decréscimo na curva de teores, no trecho de flutuação do nível hidrostático (FIGURA 6.2.1).

A sílica apresenta aumento dos teores em TL04 e TL05 no sentido da camada de argilito-siltito. Em TL04, este aumento ocorre continuamente, não sendo observadas interferências à profundidade do nível hidrostático. Em TL05, o aumento dos teores continua através da alterita, ocorrendo próximo ao nível hidrostático, variação descendente na curva de teores (FIGURA 6.2.1).

A curva de teores da sílica em TL06 apresenta decréscimo nas camadas de colúvio e argilito. A partir da porção basal do argilito até o siltito, abaixo do nível hidrostático ocorre acréscimo dos teores. A feição da distribuição da sílica em TL06 se assemelha à obtida para TL03, perfis mais próximos à lagoa de infiltração de lodos industriais. Em TL07, há um acréscimo inicial dos teores dentro do colúvio, quando o teor mais elevado é atingido, havendo então decréscimo no argilito (FIGURA 6.2.1).

6.2.2. A distribuição do Alumínio (Al)

O alumínio nos pontos de tradagem e coleta TL01 e TL02 apresenta aumento dos teores em direção a camada de argilito e abaixo do nível hidrostático. Em TL03, verifica-se acréscimo dos teores até a porção central desta mesma unidade; abaixo do nível hidrostático, há decréscimo dos teores. As curvas em TL01 e TL03 apresentam aparentemente, ligeiro acréscimo, no trecho de flutuação do nível hidrostático (FIGURA 6.2.2).

FIGURA 6.2.1: Comportamento do SiO_2 em TL01 a TL07

Legenda

- colúvio
- argilito cinza escuro - B. São Paulo
- siltito cinza claro - B. São Paulo
- alterita / embasamento
- Material remobilizado / aterro
- Nível de entulho
- Nível de água
- Al_2O_3

FIGURA 6.2.2: Comportamento do Al_2O_3 em TL01 a TL07

O Al em TL04 e TL05 apresenta decréscimo dos teores em direção a camada de siltito e abaixo do nível hidrostático. Em TL05, os teores decrescem até a alterita, ocorrendo em profundidade próxima ao nível hidrostático, variação ascendente na curva de teores deste elemento (FIGURA 6.2.2).

Os teores de Al em TL06 aumentam desde a porção superior do colúvio, atingindo seu teor mais elevado na camada de argilito. Na transição do argilito para o siltito, os teores decrescem e abaixo do nível hidrostático, no siltito, ocorre novo acréscimo dos teores deste elemento. Em TL07, no colúvio, os teores inicialmente decrescem, para então aumentarem até a interface argilito-siltito, onde o teor mais elevado é atingido (FIGURA 6.2.2).

6.2.3 .A distribuição do Ferro (Fe)

O ferro apresenta nos pontos de tradagem e coleta TL01 a TL03 maiores teores na unidade coluvionar. Em TL02 e TL03, há decréscimo dos teores deste elemento, principalmente abaixo do nível hidrostático, (FIGURA 6.2.3).

Nos pontos de tradagem e coleta no interior da lagoa, o Fe exibe maiores teores na camada de argilito. Em TL04, os teores decrescem em sentido ao siltito e abaixo do nível hidrostático, ocorrendo na interface siltito-alterita, um pequeno acréscimo. Em TL05, os teores de Fe foram os mais baixos encontrados e variações ao longo dos litotipos e abaixo do nível hidrostático praticamente não existem (FIGURA 6.2.3).

O Fe em TL06 apresenta maior concentração na porção superior da unidade coluvionar, havendo decréscimo contínuo ao longo das unidades subjacentes, argilito e siltito, e abaixo do nível hidrostático. No perfil TL07, observam-se os maiores teores de Fe dentre os pontos de tradagem e coleta analisados. O teor mais elevado ocorre na porção central da unidade coluvionar, a partir do qual, há decréscimo dos teores (FIGURA 6.2.3).

6.2.4. A distribuição do Cádmio (Cd)

Os teores de cádmio obtidos neste estudo apresentam-se de forma geral, quase sempre inferiores aos obtidos por AMARANTE (1997). O teor de Cd mais elevado no ponto de tradagem e coleta TL01 ocorre na unidade coluvionar, os teores decrescem até a unidade argilito e aumentam na altura correspondente à profundidade do nível hidrostático. Em TL02 e TL03, os teores mais elevados ocorrem na interface das camadas de colúvio-argilito. Em TL02, há aumento abaixo do nível hidrostático e em TL03 há decréscimo da curva de teores abaixo do nível hidrostático, na interface argilito-siltito (FIGURA 6.2.4).

Em TL04, o teor mais elevado de Cd ocorre na camada de argilito, os teores medidos no siltito e na alterita encontram-se abaixo do limite de detecção. Em TL05, todos os teores de Cd medidos encontram-se abaixo do limite de detecção, 0,26 ppm (FIGURA 6.2.4).

O Cd em TL06 apresenta teor mais elevado na porção superior do colúvio, a partir deste ponto, os teores decrescem mantendo-se em valores próximos ao limite de detecção no argilito e no siltito. Abaixo do nível hidrostático, os valores obtidos encontram-se abaixo do limite de detecção (0,26 ppm). Em TL07, o teor mais elevado de Cd também ocorre na porção central do colúvio (FIGURA 6.2.4).

6.2.5. A distribuição do Cálcio (Ca)

Os teores de Ca no ponto de tradagem e coleta TL01 apresentam decréscimo desde a porção superior da camada de colúvio e sofrem acréscimo à altura da profundidade correspondente ao surgimento do nível hidrostático, dentro da camada de argilito. Em TL02, os teores mantêm-se constantes, havendo acréscimo somente abaixo do nível hidrostático. Em TL03, há inicialmente acréscimo dos teores dentro da camada do colúvio e, em seguida, os teores mantêm-se estáveis, mesmo abaixo do nível hidrostático, ocorrendo decréscimo de teores deste elemento na interface argilito-siltito (FIGURA 6.2.5).

Em TL04, os maiores teores de Ca ocorrem na camada de argilito, há decréscimo de teores quando as amostras provêm da camada de siltito, mantendo este quadro abaixo do nível hidrostático. Em TL05, praticamente, não há variação

dos teores. Em TL06, ocorrem os maiores teores de Ca de toda a seção. Entre o colúvio e o topo do argilito, ocorrem os maiores teores ainda na camada de argilito, os teores decrescem mantendo-se estáveis até a camada de siltito e abaixo do nível hidrostático. Em TL07, o teor mais elevado de Ca ocorre no topo do colúvio, havendo decréscimo a partir da porção central dessa unidade e novo acréscimo a partir da interface com a camada de argilito (FIGURA 6.2.5).

Legenda

51

- colúvio
- argilito cinza escuro - B. São Paulo
- siltito cinza claro - B. São Paulo
- alterita / embasamento
- Material remobilizado / aterro
- Nível de entulho
- Nível de água
- Fe

FIGURA 6.2.3: Comportamento do Fe_2O_3 em TL01 a TL07

FIGURA 6.2.4: Comportamento do Cd em TL01 a TL07

- colúvio
- argilito cinza escuro - B. São Paulo
- siltito cinza claro - B. São Paulo
- alterita / embasamento
- Material remobilizado / aterro
- Nível de entulho
- Nível de água
- CaO

FIGURA 6.2.5: Comportamento do CaO em TL01 a TL07

TABELA 6.1.1: Distribuição granulométrica e conteúdo em matéria orgânica nas amostras de TL01 a TL07

TL01/Prof. (m)	Argila (%)	Silte F. (%)	Silte G. (%)	Areia F. (%)	Areia G. (%)	M.O (%)
1,375	36,21	6,01	42,25	30,07	20,756	4
2,25	27,33	10,93	3,81	29,33	30,79	2,5
2,875	26,06	14,59	3,99	24,45	31,7	1,5
3,5	36,01	11,47	5,73	24,1	16,5	3
3,75	30,95	14,02	6,78	26,01	15,1	6
TL02/Prof. (m)	Argila (%)	Silte F. (%)	Silte G. (%)	Areia F. (%)	Areia G. (%)	M.O (%)
1,25	41,18	8,46	4,16	23,45	22,2	2
1,875	33,22	6,83	4,32	30,9	23,05	2
2,375	29,37	7,75	4,18	34	26,11	2
2,875	35,24	13,05	4,52	27,11	22,41	3,5
4	39,93	21,82	5,1	18,34	8,49	5
TL03/Prof. (m)	Argila (%)	Silte F. (%)	Silte G. (%)	Areia F. (%)	Areia G. (%)	M.O (%)
1,625	36,72	5,61	4,79	26,56	24,71	2
2,375	40,8	7,44	5,38	22,92	22,46	3
2,625	25,09	14,38	6,65	25,24	28,89	3,5
3	38,91	10,09	5,16	23,61	19,77	4,5
3,75	33,38	12,18	6,52	26,95	17,98	4,5
4	31,82	11,52	6,25	25,95	22,29	
TL04/Prof. (m)	Argila (%)	Silte F. (%)	Silte G. (%)	Areia F. (%)	Areia G. (%)	M.O (%)
0,625	19,68	9,48	6,79	29,81	29,53	3
1	32,48	14,63	5,63	23,8	19,87	3,5
2	30,39	9,28	5,17	30,28	24,23	1
TL05/Prof. (m)	Argila (%)	Silte F. (%)	Silte G. (%)	Areia F. (%)	Areia G. (%)	M.O (%)
1	31,41	8,41	5,32	26,1	25,32	1,5
1,25	39,62	6,78	5,01	25,78	20,88	1
2	41,51	10,65	5,13	27,6	11,44	1,5
TL06/Prof. (m)	Argila (%)	Silte F. (%)	Silte G. (%)	Areia F. (%)	Areia G. (%)	M.O (%)
1,3	19,12	20,49	4,85	23,98	23,8	7
2	31,05	16,72	4,79	22,07	22,4	3
2,3	30,8	18,36	5,09	21,02	23,7	2
2,8	17,84	16,95	11,71	33,44	17,48	2,5
3,4	33,48	11,26	6,14	23,47	19,66	2
3,7	30,19	10,71	5,37	26,32	21,16	5
4,3	35,34	10,19	5,22	28,39	19,24	4,5
TL07/Prof. (m)	Argila (%)	Silte F. (%)	Silte G. (%)	Areia F. (%)	Areia G. (%)	M.O (%)
0,7	31,72	9,73	4,78	26,48	23,46	5
1,7	38,35	6,83	4,02	25,11	22,6	5
2	34,37	5,61	3,92	26,36	26,88	4
2,6	36,71	6,42	4,38	25,65	23,85	4,5
3,5	27,94	17,44	7,08	26,69	17,21	2

TABELA 6.2.1: Dados analíticos das amostras de TL01 a TL07

Furo/Prof (m)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Ba (ppm)	Ce (ppm)
TL1/1,5	69,08	15,43	0,088	< 0,03	0,19	0,45	0,82	0,885	0,552	5,28	165	60
TL1/2,25	70,88	14,27	0,073	< 0,03	0,18	0,47	0,83	0,878	0,281	5,43	196	68
TL1/2,75	59,35	23,68	0,069	< 0,03	0,17	0,44	1,23	1,528	0,903	1,87	212	34
TL1/3,50	59,71	22,46	0,194	< 0,03	0,04	< 0,04	1,04	1,198	0,697	4,76	227	164
TL1/3,75	51,83	25,65	0,253	< 0,03	0,2	0,46	1,25	1,457	0,801	3,94	268	208
TL2/1,25	67,25	16,78	0,094	0,18	0,03	0,08	0,92	0,914	0,059	7,12	225	90
TL2/1,875	72,56	14,64	0,057	0,17	0,03	0,06	0,7	0,886	0,053	4,73	134	76
TL2/2,50	72,12	14,49	0,038	<0,03	0,03	<0,04	0,76	1	0,061	5,32	133	78
TL2/3,00	63,86	19,45	0,088	< 0,03	0,03	<0,04	0,97	1,145	0	5,28	181	110
TL2/4,00	52,18	28,13	0,172	<0,03	0,05	<0,04	1,43	1,615	0,546	2,48	320	299
TL3/1,50	70,6	16,54	0,016	<0,03	0,03	<0,04	0,74	0,874	0,063	5,03	170	85
TL3/2,375	55,38	24,35	0,018	<0,03	0,18	0,45	1,17	1,450	0,125	5,29	255	89
TL3/2,75	58,82	22,19	0,084	<0,03	0,19	0,44	1,04	1,237	0,747	3,99	228	239
TL3/3,00	55,25	24,58	0,119	<0,03	0,19	0,44	1,21	1,437	1,047	3,04	290	324
TL3/3,675	65,38	19,41	0,164	<0,03	0,19	0,49	1,02	1,195	0,697	1,53	216	209
TL3/4,00	65,17	16,58	0,071	<0,03	0,02	<0,04	1,96	1,070	0,079	1,54	360	98
TL4/0,75	54,18	23,23	0,051	<0,03	0,35	0,52	1,2	1,356	1,653	4,03	202	153
TL4/1,00	66,82	17,24	0,057	0,17	0,39	<0,04	0,98	1,165	1,079	2,6	196	131
TL4/2,00	72,7	16,86	0,038	<0,03	0,18	0,45	1,07	0,982	0,244	1,16	245	62
TL4/2,50	74,13	15,55	0,017	<0,03	0,17	0,62	1	0,941	0,169	1,34	205	65
TL5/1,00	59,35	23,68	0,069	<0,03	0,17	0,44	1,23	1,528	0,903	1,87	269	139
TL5/1,25	60,84	23,78	0,09	<0,03	0,18	0,46	1,27	1,539	0,421	1,3	287	90
TL5/2,00	68,23	19,68	0,025	<0,03	0,17	0,43	1,2	1,105	0,087	1,3	252	93
TL5/2,25	64,22	21,92	0,001	<0,03	0,17	0,62	1,31	1,173	0,086	1,72	254	119
TL5/3,00	69,61	19,37	<0,002	<0,03	0,18	0,47	1,33	0,97	0,087	1,22	269	23
TL6/1,30	63,01	17,04	0,172	0,9	0,28	0,48	1	1,034	0,463	6,47	198	62
TL6/1,90	63,47	18,38	0,089	0,13	0,21	0,45	0,93	1,001	0,134	6,13	230	87
TL6/2,30	55,64	23,15	0,122	0,22	0,26	0,44	1,13	1,295	0,137	5,79	244	145
TL6/2,80	54,01	24,36	0,266	0,42	0,3	0,61	1,12	1,367	0,145	4,07	247	181
TL6/3,40	55,19	24,29	0,175	<0,03	0,19	0,44	1,27	1,445	0,549	3,32	306	178
TL6/3,80	67,26	18,58	0,13	<0,03	0,19	0,43	1,02	1,121	0,425	2,38	229	116
TL6/4,30	67,63	20,24	0,095	<0,03	0,18	0,46	1,11	1,071	0,224	1,67	236	65
TL7/0,70	62,27	19,09	0,047	0,04	0,19	0,51	1,06	1,099	0,112	6,5	223	58
TL7/1,50	61,61	16,82	0,038	0,25	0,03	0,13	0,87	0,943	0,151	10,77	194	49
TL7/2,00	67,07	16,47	0,033	0,25	0,03	0,08	0,9	0,993	0,051	6,5	157	107
TL7/2,70	64,83	17,25	0,042	0,06	0,2	0,46	0,91	1,089	0,113	6,59	203	116
TL7/3,50	54,71	26,27	0,09	<0,03	0,18	0,6	1,59	1,441	0,475	3,5	294	138

TABELA 6.2.1: Dados analíticos das amostras de TL01 a TL07

Furo/Prof (m)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	La (ppm)	Nb (ppm)	Nd (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Rb (ppm)	S (ppm)
TL1/1,5	3	74	101	19	13	18	22	13	26	26	117
TL1/2,25	7	337	161	17	28	17	26	15	28	25	569
TL1/2,75	7	394	174	13	26	16	17	9	35	24	647
TL1/3,50	8	397	1082	9	102	22	89	26	25	35	838
TL1/3,75	7	114	1714	5	138	26	122	38	32	46	1059
TL2/1,25	6	319	24	22	27	20	26	18	30	28	451
TL2/1,875	4	263	21	20	23	18	22	16	19	26	335
TL2/2,50	<1	304	62	18	14	17	23	13	20	25	835
TL2/3,00	4	77	497	16	53	21	46	19	26	33	598
TL2/4,00	5	149	1347	14	156	29	203	46	35	52	732
TL3/1,50	5	356	68	19	35	18	22	18	18	27	400
TL3/2,375	5	104	285	28	39	27	39	28	35	45	657
TL3/2,75	5	390	534	17	79	24	101	25	33	38	820
TL3/3,00	7	104	887	17	148	26	152	36	43	46	911
TL3/3,675	7	79	1419	3	116	22	144	28	32	35	512
TL3/4,00	6	70	423	18	58	22	74	42	31	75	342
TL4/0,75	5	100	1374	5	53	26	49	24	91	41	144
TL4/1,00	4	90	1380	2	43	23	41	20	124	32	143
TL4/2,00	4	283	132	20	36	20	31	26	87	31	245
TL4/2,50	6	281	97	18	41	20	32	27	48	29	104
TL5/1,00	4	94	390	25	48	28	63	31	44	43	700
TL5/1,25	6	96	255	29	48	29	51	33	33	48	630
TL5/2,00	7	226	46	24	35	22	49	30	30	37	134
TL5/2,25	5	364	55	26	68	23	67	42	34	41	<20
TL5/3,00	3	297	35	24	40	22	29	28	25	37	<20
TL6/1,30	13	362	319	16	21	20	18	35	64	36	217
TL6/1,90	3	434	61	20	38	21	27	16	32	31	<20
TL6/2,30	8	91	128	27	26	25	40	23	44	41	<20
TL6/2,80	5	95	96	28	41	27	33	28	44	41	<20
TL6/3,40	10	99	118	29	61	28	84	28	40	43	763
TL6/3,80	7	330	65	23	34	22	48	27	35	33	303
TL6/4,30	7	415	52	21	25	22	41	33	31	33	236
TL7/0,70	7	345	49	23	27	21	15	19	23	39	641
TL7/1,50	5	394	44	22	21	20	27	32	29	28	676
TL7/2,00	5	368	42	21	23	20	18	16	23	28	197
TL7/2,70	6	522	33	22	40	19	37	18	30	27	642
TL7/3,50	7	93	127	31	46	29	57	27	34	45	585

TABELA 6.2.1: Dados analíticos das amostras de TL01 a TL07

Furo/Prof (m)	Sc (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Y (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
TL1/1,5	15	16	15	6	98	32	420	319
TL1/2,25	12	16	14	4	90	35	146	318
TL1/2,75	14	19	14	5	93	31	128	300
TL1/3,50	14	20	18	6	135	51	129	383
TL1/3,75	19	22	19	7	175	64	165	465
TL2/1,25	13	18	16	5	101	26	74	288
TL2/1,875	11	13	13	5	81	35	69	324
TL2/2,50	15	15	15	5	81	33	112	338
TL2/3,00	15	18	18	5	118	41	140	426
TL2/4,00	20	23	21	8	125	83	170	433
TL3/1,50	10	14	15	6	84	30	97	317
TL3/2,375	23	19	21	6	139	41	293	504
TL3/2,75	19	17	18	7	146	52	174	395
TL3/3,00	20	18	20	7	143	71	141	462
TL3/3,675	15	17	15	7	89	67	63	360
TL3/4,00	15	21	16	6	79	45	111	353
TL4/0,75	21	32	20	6	139	44	1160	452
TL4/1,00	15	23	17	7	100	37	709	382
TL4/2,00	13	17	17	6	64	33	74	386
TL4/2,50	14	18	16	6	64	34	62	371
TL5/1,00	28	22	22	7	109	51	110	559
TL5/1,25	28	21	24	8	93	45	73	540
TL5/2,00	18	19	17	5	64	38	40	396
TL5/2,25	22	19	19	6	75	40	48	418
TL5/3,00	12	18	15	6	68	23	39	347
TL6/1,30	15	26	17	6	108	30	741	350
TL6/1,90	15	20	16	6	109	28	152	330
TL6/2,30	17	24	19	7	135	37	113	444
TL6/2,80	17	23	19	6	146	36	63	436
TL6/3,40	21	21	20	7	133	50	69	498
TL6/3,80	17	18	16	5	86	43	84	380
TL6/4,30	13	19	17	6	87	34	70	372
TL7/0,70	13	20	17	6	109	30	88	362
TL7/1,50	30	17	18	6	114	31	37	311
TL7/2,00	14	18	15	4	101	32	47	317
TL7/2,70	12	17	19	6	113	40	35	338
TL7/3,50	21	22	21	7	130	36	44	492

TABELA 6.2.2: Resultados das análises de Cd por extração e por abertura total

Extração		Abertura Total (Amarante, 1997)	
Estação/Prof. (m)	mg/kg	Estação/Prof. (m)	mg/Kg
TL01/1.5	0,61	TL01/0,75-1,00	1,0
TL01/2,25	0,42	TL01/1,75-2,00	0,0
TL01/2.75	0,38	TL01/2,50-2,75	0,4
TL01/3.5	0,49	TL01/3,00-3,25	2,6
TL01/3.75	0,51	TL01/3,25-3,50	1,9
		TL01/3,50-3,75	2,0
		TL01/3,75-4,00	2,0
		TL01/4,00-4,25	0,6
TL02/1,25	0,4	TL02/0,75-1,00	3,3
TL02/1.875	0,3	TL02/1,50-1,75	2,8
TL02/2.5	0,27	TL02/2,00-2,25	0,0
TL02/3	0,41	TL02/2,50-2,75	2,6
TL02/4	0,35	TL02/3,50-3,75	1,6
		TL02/3,75-4,00	1,6
		TL02/4,00-4,25	4,2
TL03/1.5	0,21	TL03/0,75-1,00	3,4
TL03/2.375	0,5	TL03/1,50-1,75	2,8
TL03/2.75	0,45	TL03/2,00-2,25	2,6
TL03/3,00	0,42		
TL03/3.675	0,36	TL03/2,25-2,50	0,4
TL03/4	< 0.26	TL03/2,75-3,00	1,2
		TL03/3,00-3,25	1,0
		TL03/3,50-3,75	0,0
		TL03/3,75-4,00	0,6
		TL03/4,75-5,00	0,0
TL04/0,75	0,42	TL04/0,25-0,50	0,0
TL04/1	< 0.26	TL04/0,50-0,60	2,2
TL04/2.0	< 0.26	TL04/0,75-1,00	0,2
TL04/2.5	< 0.26	TL04/1,00-1,25	0,6
		TL04/1,25-1,50	0,0
		TL04/1,50-1,75	1,0
		TL04/2,00-2,25	0,2
TL05/1	< 0.26	TL05/0,25-0,50	0,0
TL05/1.25	< 0.26	TL05/0,50-0,75	0,6
TL05/2	< 0.26	TL05/0,75-1,00	0,6
TL05/2.25	< 0.26	TL05/1,00-1,25	0,8
TL05/3	< 0.26	TL05/1,25-1,50	1,2
		TL05/1,50-1,75	2,2
		TL05/1,75-2,00	2,4
		TL05/2,00-2,25	4,2
		TL05/2,50-2,75	2,6

TABELA 6.2.2: Resultados das análises de Cd por extração e por abertura total

Extração		Abertura Total (Amarante, 1997)	
Estação/Prof. (m)	mg/kg	Estação/Prof. (m)	mg/Kg
TL06/1.3	0,58	TL06/0,60-0,80	1,0
TL06/1.9	0,29	TL06/0,80-1,00	0,0
TL06/2.3	0,29	TL06/1,60-1,80	0,2
TL06/2.8	< 0,26	TL06/2,20-2,40	3,0
TL06/3.4	< 0,26	TL06/2,60-2,80	1,4
TL06/3.8	< 0,26	TL06/2,80-3,00	0,4
TL06/4.3	< 0,26	TL06/3,20-3,40	1,8
		TL06/3,60-3,80	1,0
		TL06/4,00-4,20	3,8
		TL06/4,40-4,60	1,4
TL07/0.7	0,37	TL07/0,20-0,40	0,6
TL07/1.5	0,52	TL07/1,00-1,20	2,8
TL07/2	0,35	TL07/2,20-2,40	1,2
TL07/2.7	0,4	TL07/2,80-3,00	1,8
TL07/3.5	0,36	TL07/3,00-3,20	1,4
		TL07/3,20-3,40	2,2
		TL07/3,40-3,60	1,8

7. DISCUSSÃO

Demonstrou-se através da revisão bibliográfica, que em solos, o pH, o Eh, o conteúdo mineral, principalmente óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, os teores de matéria orgânica, a granulometria e a presença de cátions que competem pelos mesmos sítios cristalquímicos, como o Ca^{2+} , são os parâmetros que regem os processos de sorção/dessorção de Cd. No presente capítulo, apresenta-se separadamente, de que maneira pôde-se observar a influência, de cada um desses parâmetros, no comportamento geoquímico do Cd no solo de modo geral e, em especial, no caso prático investigado.

Ao iniciarem-se as análises químicas de Cd, verificou-se que os teores ao longo de toda a seção, apresentavam-se baixos, próximos ao limite de detecção do plasma empregado nesta investigação, implicando em dificuldades para sua extração e consequente inconfiabilidade de resultados a serem obtidos. Somente após algumas tentativas é que chegou-se a um método satisfatório, como descrito no capítulo 5, item 5.4. Em sendo as concentrações baixas de Cd, também surgem dificuldades durante a leitura dos teores, por interferências principalmente do Fe e Al, resultando em valores mais elevados que os reais. Poderia ter sido utilizado um "spike", no entanto, tal procedimento encareceria demasiadamente os resultados. Em análises de rotina, recomenda-se a leitura de Cd no comprimento de onda 214348 nm no entanto, após alguns testes, verificou-se que leituras no comprimento 228808 nm apresentam interferências praticamente nulas. De modo que todas as leituras foram realizadas nesta última faixa de onda.

Influência do pH

O pH dos latossolos ferralíticos não foi diretamente medido nos locais amostrados nesta dissertação. DAUGA *et al.*, (1997), no entanto, determinou para latossolos presentes na porção sudeste, a cerca de 320 m distante da área amostrada neste trabalho, valores de pH entre 4,85 e 5, para latossolos similares aos observados na área da lagoa de infiltração. Estão sendo considerados estes valores, como referência nesta dissertação.

Na literatura, há controvérsias sobre o valor exato de pH, a partir do qual os solos passam a reter maior quantidade de cádmio, no entanto, tem-se como certo que a adsorção de Cd aumenta com o aumento do pH. De acordo com YONG & PHADUNGCHWIT (1993), solos com pH acima de 4, retêm grande quantidade de Cd através de adsorção a hidróxidos, retenção por troca catiônica ou precipitação. Em estudos de campo, OLIVER *et al.*, (1996) verificaram, em diferentes solos tropicais, que o valor de pH 5 é suficiente para aumentar a retenção de cádmio.

Por outro lado, KABATA PENDIAS & PENDIAS (1984) descrevem que nos solos de maneira geral, com pH entre 4,5 e 5, o Cd apresenta maior mobilidade. ALLOWAY (1995) estabelece que abaixo de pH 6, o Cd é fracamente adsorvido por hidróxidos de Fe, Al e Mn, argilas silicatadas e matéria orgânica.

ASSUNÇÃO (1996), em estudo sob condições naturais, da lixiviação de metais pesados em lodos produzidos por estação de tratamento de esgoto com altas concentrações de Cd (27,21 mg/Kg), verificou que o pH médio igual a 5,83 do latossolo sotoposto não foi suficiente para reter este metal.

Alguns dos teores mais elevados de Cd, na seção estudada, foram encontrados no latossolo ferralítico (FIGURA 6.2.4) demonstrando assim, que essa faixa de pH (4,85 a 5) determina para estes solos, que recobrem os sedimentos terciários nos pontos de tradagem e coleta denominados TL01 a TL03, TL06 e TL07, capacidade parcial de retenção do Cd.

Influência do Eh

Pode ser visualizado nas TABELAS 6.2.1 e 6.2.2, nos pontos de tradagem e coleta denominados TL01 e TL02, que abaixo do lençol freático, há acréscimo dos teores de Cd e S e, decréscimo dos teores de Fe.

SPOSITO (1983) descreve que em ambientes redutores, a dissolução de óxidos de Fe, Al, Mn liberam Cd coprecipitado e ainda se houver a presença de sulfetos, estes possibilitam a formação de greenokita (CdS). Assim, para o caso investigado, o comportamento das concentrações químicas apresentadas pelos elementos Fe e Cd, em TL01 e TL02 (FIGURAS 6.2.3 e 6.2.4), possivelmente indicam a retenção do Cd, através da precipitação como sulfeto, abaixo do nível

hidrostático. Embora as concentrações analisadas para S possam ser consideradas restritivas quanto ao seu grau de confiabilidade, há clara relação de aumento de S a partir do nível hidrostático.

Influência da composição mineral

Os resultados das análises químicas obtidas para o presente estudo permitem o estabelecimento de algumas similaridades entre as distribuições dos teores de Cádmio (Cd) e de Ferro (Fe) em cada um dos pontos de tradagem e coleta TL01 a TL07.

Em TL01, o Cd e o Fe apresentam maiores teores à mesma profundidade na camada do colúvio. Ainda nessa unidade, estes valores decrescem para então, passarem por novo acréscimo na camada de argilito. Em TL02, notam-se semelhanças entre as assinaturas químicas do Cd e do Fe, em ambas ocorrem dois pontos em que são notados aumentos dos teores, um a 1,25 m e outro a 3 m, no colúvio. Em TL03, também ocorrem algumas semelhanças entre as curvas de teores construídas para Cd e Fe, seus maiores teores ocorrem à mesma profundidade na camada do colúvio, seguindo-se decréscimos até a base do perfil. (FIGURAS 6.2.3 e 6.2.4).

No ponto de tradagem e coleta denominado TL04 os teores mais expressivos de Cd e Fe são observados na camada de argilito, a 0,75 m de profundidade, e suas curvas de distribuição de teores são descendentes deste ponto em diante. No ponto de tradagem e coleta TL05, os teores de Cd estão abaixo do limite de detecção (0,26 ppm) e os teores de Fe, coincidentemente, são os mais baixos dentre todos os locais de amostragem (FIGURAS 6.2.3 e 6.2.4).

No ponto de tradagem e coleta TL06, identifica-se estarem os teores mais representativos de Cd e Fe associados à camada de colúvio, nas proximidades da profundidade de 1,30 m. Deste ponto em diante, ambos metais apresentam decréscimo de concentrações. Neste setor, o Cd apresenta teores abaixo do limite de detecção. Em TL07, as curvas de teores do Cd e do Fe exibem similaridade. Os maiores valores são observados à mesma profundidade, também na camada

de colúvio. Ainda nessa mesma unidade, estes valores decrescem para então sofrerem outro acréscimo na interface colúvio-argilito (FIGURAS 6.2.3 e 6.2.4).

Com os dados químicos obtidos para o Cd e o Fe foram construídos gráficos do tipo XY para a obtenção das retas e dos valores das correlações. Utilizaram-se apenas os dados obtidos nos pontos TL01, TL02, TL03 e TL07. Os demais, apresentam todos, ou quase todos, teores de Cd abaixo do limite de detecção razão pela qual não foram utilizados.

A correlação entre os teores de Cd e Fe em TL07, mesmo considerando o número de pontos reduzido, chega a casa dos 88% (FIGURA 7.1). Esse resultado pode indicar uma associação com mecanismos de retenção do Cd por óxidos e hidróxidos amorfos e cristalinos de ferro (goethita).

FIGURA 7.1: Gráfico de correlação linear entre os teores de Cd e Fe em TL07

Os dados das análises químicas de Cd e Al permitem o estabelecimento de algumas similaridades do conteúdo destes elementos no ponto de tradagem e coleta TL03. Para ambos, identifica-se um acréscimo inicial dos teores na camada de colúvio, exibindo neste, os maiores valores de concentração. Em seguida, decrescem até a base do perfil. Os resultados obtidos com as amostras coletadas no ponto de tradagem TL04, também revelam algumas semelhanças entre as curvas de teores de Cd e de Al. Os maiores teores são observados na camada de argilito, a 0,75 m de profundidade, e suas curvas de concentração decrescem deste ponto em diante (FIGURAS 6.2.2 e 6.2.4).

Calcularam-se para TL01, TL02, TL03 e TL07 as correlações entre Cd e Al. Foi possível estabelecer correlações no ponto de tradagem e coleta TL03 da

ordem de 94% (FIGURA 7.2). Pode-se assim supor que esse comportamento esteja relacionado a processos de adsorção do Cd por caolinita e/ou hidróxidos de Al (gibbsita), principalmente.

FIGURA 7.2: Gráfico de correlação linear entre os teores de Cd e Al em TL03

A literatura consultada neste trabalho, de modo geral, demonstra e comprova que a adsorção de Cd em solos aumenta com o aumento nas quantidades de hidróxidos de Fe, Al e Mn, argilominerais do tipo 2:1 (esmectitas), biotita e, secundariamente de argilominerais do tipo 1:1 (caolinita) presentes.

JENNE (1968) descreve que a adsorção de Cd em solos de forma geral, aumenta com o aumento de hidróxidos de Fe presentes. Através de experimentos laboratoriais, KUO & MCLEAN (1984), em investigação da adsorção de Cd por óxido de ferro amorfo, determinaram que em suspensões com pH abaixo de 5, muito pouco cádmio é retido. BRUEMMER *et al.*, (1988) determinaram que a adsorção de Cd por goethita aumentou de 0 a 100%, em uma faixa de pH de suspensões que variavam de 4 a 8.

JOHNSON (1990), determinou em experimento que a adsorção de Cd por goethita ocorre preferencialmente entre pH 6 e 9. ZACHARA *et al.*, (1992) determinaram que a retenção de Cd por hidróxidos de Fe dominam somente em suspensões com pH maior que 6,5. E finalmente, AINSWORTH *et al.*, (1994), verificaram que óxido de ferro amorfo adsorve Cd de forma eficaz (taxa de remoção entre 80 e 100%), sob pH 7.

ONYATTA & HUANG (1998) em estudos de especiação do Cd em diversos solos tropicais que receberam fertilizantes fosfatados entre eles, oxissolos,

determinaram Cd retido sob a forma adsorvida a hidróxidos cristalinos de ferro. HANAFI & SALWA (1998) também determinaram Cd adsorvido à óxidos e hidróxidos de ferro em latossolos contaminados com lodo de esgoto.

De acordo com JENNE (1968), a adsorção de Cd em solos cresce com o aumento de hidróxidos de Al presentes. ZACHARA *et al.*, (1992) determinaram através de experimentos laboratoriais que a adsorção de Cd por caolinita e hidróxidos de Al, ocorre preferencialmente em pH acima de 6,5. ZIPER *et al.*, (1988) determinaram, através de experimentos laboratoriais que biotita adsorve mais Cd do que caolinita.

Em toda a seção investigada nesta dissertação, os teores de Cd mais altos ocorrem principalmente no latossolo. Os óxidos e hidróxidos amorfos e cristalinos de ferro ocorrem em maior quantidade na unidade coluvionar a qual, como já mencionado, apresenta pH entre 4,85 e 5. Os óxidos e hidróxidos de alumínio por sua vez, não apresentam um comportamento padrão em relação às unidades. A literatura define que a adsorção do Cd pelos minerais em questão, em condições laboratoriais, ocorrem preferencialmente em pH acima de 6. Assim, parece haver na seção estudada, processos de retenção de Cd pelos hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos, pela gibbsita, caolinita e biotita principalmente no latossolo e que, no entanto, em função de apresentar um pH que não é ideal para a adsorção completa de Cd, proporciona uma retenção parcial deste metal.

Influência da granulometria

Os dados das análises químicas de Cd comparados com as análises granulométricas obtidas por AMARANTE (1997) (TABELAS 6.1.1 e 6.2.2) permitiram o estabelecimento de correlações entre estes dois parâmetros. As correlações entre os teores de Cd e os conteúdos de argila exibiram valores de 74% e 77% para os pontos de gradagem e coleta TL02 e TL07, respectivamente. (FIGURAS 7.3 e 7.4). AMARANTE (1998), identificou a existência de correlações entre os teores de Cu, Zn, Mo, Mn e a fração silte, não determinando, neste caso, nenhuma correlação entre o Cd e a granulometria.

FIGURA 7.3: Correlação linear entre os teores de Cd e o conteúdo de argila em TL02

FIGURA 7.4: Correlação linear entre os teores de Cd e o conteúdo de argila em TL07

Embora, não se tenha tratado anteriormente, no presente estudo, sobre a influência da granulometria como fator de retenção de Cd nos solos, há consenso generalizado na literatura, de que as frações mais finas encontradas em solos, tais como a fração argila, exibem maior capacidade de adsorver metais pesados do que as demais frações granulométricas (ADRIANO, 1986; MALAVOLTA, 1994 e ALLOWAY, 1995). Essas considerações são concordantes com os resultados encontrados neste trabalho quanto a relação da distribuição do Cd em função da granulometria.

Influência da matéria orgânica

Foram calculadas nesta dissertação as correlações entre os teores de Cd obtidos nesse estudo e os conteúdos em matéria orgânica obtidos de AMARANTE (1997) (TABELAS 6.1.1 e 6.2.2) nos pontos de gradagem e coleta denominados TL01, TL02, TL03, TL06 e TL07. No entanto, os valores encontrados, todos abaixo de 70%, são considerados pouco significativos e assim não podem ser utilizados para determinar associações confiáveis.

MORAIS *et al.*, (1976) descrevem que a matéria orgânica é o principal adsorvente de Cd em solos tropicais. Da mesma forma, LEVI-MINZI *et al* (1976) e SCHUMAN (1977) determinam que a capacidade de adsorção de Cd por solos aumenta com o aumento de matéria orgânica presente. HEITZMANN *et al.*, (1996), determinaram associação de metais pesados, entre eles o Cd, e o material orgânico presente em um aterro sobre solo de ambiente tropical mostrando que, a concentração de Cd aumentava com o aumento da matéria orgânica presente.

Por outro lado, CAVALLARO & MCBRIDE (1978) determinaram através de experimentos laboratoriais que em solos ácidos, Cd associa-se fracamente aos materiais orgânicos devido à redução da capacidade de adsorção da matéria orgânica. KUO & BAKER (1980) descrevem que a matéria orgânica, desempenha um papel secundário em relação aos hidróxidos de Fe, Al e Mn e argilominerais na adsorção de Cd, quando analisados sob condições laboratoriais específicas. Estes resultados endossam assim, o fato do Cd apresentar no presente estudo, baixa correlação com a matéria orgânica.

Influência do cálcio

Os resultados obtidos das análises químicas para o Cd e o Ca, permitem o estabelecimento de similaridades no ponto de gradagem e coleta TL03. Nesse ponto, as curvas de ambos apresentam um decréscimo inicial dentro área do colúvio onde também atingem seus teores máximos, para então decrescerem até a interface colúvio/argilito (FIGURAS 6.2.4 E 6.2.5).

Foram calculadas as correlações entre os teores de Cd e os teores de Ca para os pontos de gradagem e coleta TL01, TL02, TL03 e TL07. Obteve-se correlação entre Cd e Ca somente para TL03, 88%. A reta de correlação pode ser visualizada na FIGURA 7.5.

FIGURA 7.5: Correlação linear entre os teores de Cd e os teores de Ca em TL03

MCBRIDE (1980) e PAPADOULOS & ROSWELL (1988) investigaram em laboratório, a adsorção do cádmio pela calcita. Determinaram que em baixas concentrações há adsorção de cádmio e em altas concentrações, há precipitação de CdCO_3 . A sorção de cádmio envolve o deslocamento de Ca por Cd na superfície dos cristais de calcita. LALOR *et al.*, (1999) determinaram que os solos bauxíticos da Jamaica com teores naturais anômalos de Cd (400 mg/Kg) retém este metal em horizonte onde o pH é mais alto, na forma de carbonatos precipitados.

Embora os pontos obtidos nas retas de correlação sejam considerados poucos para uma afirmação definitiva, parece haver em TL03 processos de retenção de Cd por minerais de Ca, a qual, mais provavelmente está relacionada à processos de adsorção e não de precipitação devido às baixas concentrações do metal em questão.

8. CONCLUSÕES

Fundamentando-se nos capítulos anteriores algumas considerações e conclusões podem ser aventadas nessa dissertação:

- De acordo com a lista holandesa, que exhibe critérios básicos para delimitação de valores para indicação de poluição, referida no capítulo 3, somente teores de Cd acima de 0,8 mg/Kg de solo indicam condição de alerta. Como descrito também no capítulo 3, o termo contaminação refere-se ao aumento dos teores do Cd nos solos através de atividades antrópicas sem considerar sua ação sobre organismos vivos. Dessa forma, os teores de Cd ($< 0,8$ mg/Kg) encontrados em toda a seção estudada não constituem poluição se considerado este critério, no entanto, há fortes indícios desses valores representarem contaminação pelo fato de representarem resultado de injeções de lodo industrial feitas na lagoa de infiltração.
- O Cd de forma geral, apresenta em solos, tanto em condições naturais como laboratoriais, comportamento de maior mobilidade sob pH ácido e de maior retenção sob pH básico. Demonstrou-se no capítulo 6, a existência de teores mais elevados de Cd na unidade coluvionar. Esse material, composto por latossolos ferralíticos, no entanto, apresenta valor de pH, entre 4,85 e 5, que caracteriza condições de mobilização do Cd. Portanto, de forma conclusiva, observa-se no local estudado, processos predominantemente de retenção do Cd pelo latossolo sob pH ácido embora, estejam também ocorrendo processos de mobilização permitindo assim que parte do Cd migre até porções mais profundas das colunas tradadas e amostradas.
- Em condições redutoras, os óxidos de Fe e Mn podem ser solubilizados e assim liberar o Cd adsorvido, o qual pode precipitar-se sob a forma de CdS. Observa-se no presente estudo, abaixo do nível hidrostático nos pontos de tradagem e coleta TL01 e TL02, retenção de Cd. Nesses pontos, observa-se também abaixo do nível hidrostático, queda dos teores de Fe e aumento dos teores de S, sugerindo assim a possibilidade de que o Cd possa ter se

precipitado como CdS nesses locais, embora não se tenha detectado diretamente este composto.

- A capacidade de adsorção de Cd por solos em geral, aumenta com o acréscimo das quantidades principalmente de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, argilominerais 2:1, biotita e secundariamente de argilominerais 1:1. No presente estudo, há indícios de Cd retido por hidróxidos amorfos e cristalinos de ferro (goethita) e por hidróxidos de alumínio (gibbsita) ou por caolinita.
- Em geral, encontra-se na literatura que as frações granulométricas mais finas dos solos apresentam maior capacidade em reter Cd do que as demais. No presente estudo, observaram-se relações entre o conteúdo em argila e os teores de Cd, indicando uma possível retenção do metal por esta fração granulométrica em duas das sete colunas analisadas.
- Tem sido mencionado na literatura com certa frequência, que a presença de matéria orgânica representa um vetor de aumento na capacidade dos solos em reter Cd. Os resultados obtidos nessa dissertação não demonstram, em diferentes pontos analisados, evidências claras que viessem a indicar retenção de Cd pela matéria orgânica observada na unidade de argila orgânica, permitindo-se admitir que neste caso a matéria orgânica não afeta as concentrações de Cd na área estudada.
- O Ca^{2+} quando presente na solução do solo, compete com o Cd^{2+} pelos mesmos sítios de adsorção. Nos minerais de cálcio, como a calcita, pode ocorrer deslocamento de Ca^{2+} por Cd^{2+} . Para o caso estudado observa-se haver correlação positiva em uma das colunas estudadas entre esses elementos, indicando como provável a ocorrência de processos de adsorção de Cd por minerais que contem cálcio em suas composições químicas.
- AMARANTE (1997) utilizou para as análises químicas o método de abertura total o qual, disponibiliza todo o Cd existente, tanto o adsorvido quanto o presente no interior das estruturas de compostos minerais vários inclusive silicáticos. No presente estudo, o método utilizado, a extração, disponibiliza apenas o Cd adsorvido. Isto explicaria em parte, porque os teores de Cd nessa

dissertação, apresentam-se menores que os encontrados por AMARANTE *op cit.*

- A literatura consultada nessa dissertação concernente ao método analítico de detecção de Cd sugere a leitura na faixa de 214348 nm para o ICP-AES empregado nessa determinação no entanto, durante a fase experimental dessa dissertação, o emprego da leitura nessa faixa ficou prejudicado pelas interferências de Fe e Al. Após diferentes testes em padrões, observou-se de forma conclusiva que a leitura de Cd, ao menos para casos de baixas concentrações apresenta menores interferências e portanto melhores resultados, quando realizadas no comprimento de onda 228808 nm.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer Verlag, 532 p.
- AINSWORTH, C.C.; PILON, J.L.; GASSMAN, P.L.; SLUYS, W.G. (1994). Cobalt, Cadmium and Lead Sorption to Hydrous Iron Oxide: Residence Time Effect. Soil Science Society American Journal, 58, p. 1615-1623.
- ALLOWAY, B.J. (1995). Heavy metals in soils. London, Blackie Academic & Professional, 368 p.
- AMARANTE, A. (1997). Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da bacia de São Paulo, Suzano-SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da USP, 98 p. São Paulo-SP
- ASSUNÇÃO, J.C.B. (1996). Análise mineralógica, geoquímica e textural de lodos gerados e dispostos pela ETE de Barueri-SP: Associações com metais pesados e seus efeitos no solo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da USP, 120p. São Paulo-SP.
- BARROW, N.J.; WHELAN, B.R. (1998). Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and by goethite and on uptake by soils. European Journal of Soil Science, 49, p. 683-692.
- BITTEL, J.E., and MILLER, R.J. (1974). Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite, and kaolinite. J. Environ. Qual., 3, p. 250 - 253.
- BRUEMMER, G.W.; GERTH, J.; TILLER, K.G. (1988). Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. Adsorption and diffusion of metals. Journal of Soil Science, 39, p. 37-52.
- CAVALLARO, N.; MCBRIDE, M.B. (1978). Copper and Cadmium Adsorption Characteristics of selected Acid and Calcareous Soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, p.

550-556.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - (1991). Diagnóstico ambiental para a avaliação de contaminação do subsolo. São Paulo. CETESB. 19p. (Relatório Interno 26/00001/91).

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - (1992a). Diagnóstico ambiental do aterro contaminado. São Paulo. CETESB. 9p. (Relatório Interno 26/00001/91).

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - (1992b). Avaliação e saneamento de contaminação do solo e água. São Paulo. CETESB. 20p. (Relatório Interno 26/00001/91).

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - (1993a). Relatório integrado de avaliação ambiental do subsolo e medidads saneadoras. São Paulo. CETESB. 95p. (Relatório Interno 26/00001/91).

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - (1993b). Relatório complementar de análises químicas de 5 poços adicionais. São Paulo. CETESB. 24p. (Relatório Interno 26/00001/91).

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - (1994). Background regional do solo para os elementos: chumbo, cromo, manganês, mercúrio, níquel e cádmio. São Paulo. CETESB. 19p. (Relatório Interno 26/00001/91).

CPRM - COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - (1990). Projeto Santa Isabel/Mogi das Cruzes/Mauá-Relatório Final. São Paulo, CPRM, v.1. 194p.

DAUGA, C. (2000). Impacto da disposição de um resíduo industrial rico em metais pesados e Mg sobre uma cobertura ferralítica em clima tropical (SP-Br): Mineralogia, Petrografia e Transferências geoquímicas. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da USP, 308 p. São Paulo-SP.

DAUGA, C.; SÍGOLO, J.B.; MELFI, A.J. (1997). Geoquímica dos rejeitos industriais sólidos ricos em metais pesados (Zn, Cu, Pb e Mn) depositados sobre cobertura laterítica. VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Anais, vol. 1, 225-227, Salvador – Bahia.

DAVIS, J.A. and LECKIE, J.O. (1978). Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 12, p. 1309 - 1315.

ELLIOT, M.R.; LIBERATI, M.R. AND HUANG, C.P., (1986). Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* 15:215-219.

FARRAH, H. and PICKERING, W.F. (1977). pH effects in the absorption of heavy metals ion by clays. *Chemical Geology*, 25, p. 317 - 326.

FILIUS, A; STRECK, T.; RICHTER, J. (1998). Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. *Journal of Environmental Quality*. 27, p. 12-18.

FORBES, E.A.; POSNER, A.M. and QUIRK, J.P. (1976). The specific adsorption of divalent Cd, Co, Pb and Zn on goethite. *J. Soil. Sci.*, 27, p. 154 - 166.

FORD, R.G.; BERTSCH, P.M.; FARLEY, K.J. (1997). Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging. *Environ. Sci. Tech.*, 31, p. 2028-2033.

GADDE, R.R. and LAITINEN, H.A. (1974). Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Anal. Chem.*, 46, p. 2022 - 2026.

GARCIAMIRAGAYA, J.; PAGE, A.L. (1978). Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. *Water, Air and Soil Pollution*, 8, p. 289-299.

GERRITSE, R.G. (1996). Column and catchment scale transport of cadmium: Effect of dissolved organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, 22 (3-4), p. 145-163.

GRAY, C.W.; MCLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON, L.M. (1999). Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zeland. *European Journal of Soil Scvience*, 50, p. 127-137.

HAAS, C.N. and HOROWITZ, N.D. (1986). Adsorption of cadmium to kaolinite in the presence of organic material. *Water, Air and Soil Pollution*, 27, p. 131 - 140.

HAMON, R.E.; MCLAUGHLIN, M.J.; NAIDU, R.; CORRELL, R. (1998). Long -Term Changes in Cadmium Bioavailability in Soil. *Environmental Science Technology*, 32, p. 3699-3703

HANAFI, M.M.; MARIA, G.J. (1998). Cadmium and zinc in acid tropical soils: III. Response of cocoa seedlings in a greenhouse experiment. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29 (11-14), p. 1949 - 1960

HANAFI, M.M.; SALWA, H. (1998). Cadmium and zinc in acid tropical soils: II Influence of humic addition on soil properties and their adsorption. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29 (11-14), p. 1933 - 1947.

HEITZMANN Jr., J.F.; MARCHI, A.J.; TOBSCHALL, H.J. (1996). Análise de metais pesados em solos ao redor do aterro sanitário do pau queimado, Piracicaba, São Paulo. *Congresso Brasileiro de Geologia de Engengaria*, 8, p. 633 - 643.

HILLERT, M. (1997). What is a metal and what is a heavy metal? *International council on metals and the environment. Newsletter*, 5 (4), p. 1-7.

HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. (1993). Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge amended soils. *Journal of Soil Science*, 44 (1), p. 97-110.

INSKEEP, W.P.; BAHAM, J. (1983). Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-Montmorillonite at low surface coverage. *Soil Science Society American Journal*. 46, p. 660-665.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO-

SP-IPT/SA. (1981). Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. São Paulo, IPT/SICCT, v.2. 94p.

JENNE, E.A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significance role of hydrous Mn and Fe oxides. *Adv. Chem. Ser.*, 73, p. 337 - 387.

JOHNSON, B.B. (1990). Effect of pH, temperature and concentration on the adsorption of cadmium on goethite. *Environ. Sci. Tech.*, 24, p. 112-118.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., (1984). *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, CRC Press Inc., 315 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*. 2. Ed. Boca Raton, Florida (USA): CRC Press, Inc., 365 p.

KABATA-PENDIAS, A. (1993). Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry, Suppl. Issue*, 2, p. 3-9.

KREUTZER, K. (1995). Effects of forest liming on soil process. *Plant soil*, 168 -169, p. 447-470.

KUO, S.; BAKER, A.S. (1980). Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. *Soil Soc. Am. J.*, 44, p. 969 - 974

KUO, S.; MCLEAN, B.L. (1984). Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide. *Soil Sci. Am. J.*, 48, p. 1040-1044.

LALOR, G.; DAVIS, M.; GRANT, C.; PRESTON, J.; RATTRAY, R.; VUTCHKOV, M. and WYNTER, N. (1999). *Cadmium in the Jamaican Environment*. 82p.

LEE, S.Z.; ALLEN, H.E.; HUANG, C.P.; SPARKS, D.L.; SANDERS, P.F.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. (1996). Predicting Soil-Water Partition Coefficients for Cadmium. *Environmental Science Technology*, 30, p. 3418-3424.

LEVI-MINZI, R.; SOLDATINI, G.F.D.; RIFFALDI, R. (1976). Cadmium adsorption

by soils. *Journal of Soil Science*, 27, p. 10-15.

LIN, C.F.; LO, S.S.; LEE, Y.C. (1998). Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 60 (3), p. 217-226.

MALAVOLTA, E. (1994). *Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos*. São Paulo, Produquímica, 153 p.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P. (1994). Mobility and retention of Cd, Zn, Cu and Pb in a Brazilian oxisol profile. *Proceedings of the 15 th International Soil Science Society Congress*, July, p. 193-194, Acapulco, México.

MATTIGOD, S.V.; SPOSITO, G. (1970). *Chemical Modelling in Aqueous Systems*, ed Jenne, A., American Chemical Soc., Washington D.C., 837-856.

MCBRIDE (1980). Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. *Soil Sci. Am. J.* 43, 693-698.

MCBRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, 48, p. 337-346.

MCGRATH, S.P.; CUNLIFFE, C.H. (1985). A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *J. Sci. Food Agric.*, 36, p. 794-798.

MELLO JUNIOR, R.F. (1998). *Geoquímica da contaminação industrial do solo e do subsolo por metais pesados na região de Suzano-SP*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da USP, 113p. São Paulo-SP

MORAIS, F.I.; PAGE, A.L.; LUND, L.J. (1976). The effect of pH, salt concentrations, and nature of electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 40, p. 521-527.

MUKUNOVI, J.; FUJIMOTO, K. (1996). Collection and Recycling of Used Ni-Cd Batteries in Japan. *Sources of Cadmium in the Environment*. Inter-Organization

Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), Organization for Economic Co-Operation and Development (OECD), Paris, France.
www.htpm.cadmium.org.html

NAIDU, R., BOLAN, N.S., KOOKANA, R.S., TILLER, K.G. (1994). Ionic-Strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*, 45 (4), p. 419 - 429.

NAIDU, R.; KOOKANA, R.S.; SUMMER, M.E.; HARTER, R.D.; TILLER, K.G. (1997). Heavy metal sorption and transport in soils dominated by variable charge surfaces: a review. *Journal of Environmental Quality*, 26, p.5-9.

NEAL, R.H. and SPOSITO, G. (1986). Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. *Soil Sci.*, 142, p. 164 - 172.

NIMER, E. (1989). *Clima. Geografia do Brasil - Região Sudeste*. Rio de Janeiro, IBGE, v.3, p. 51-89.

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

OLIVER, D.P.; TILLER, K.G.; CONYERS, M.K.; SLATTERY, W.J.; ALSTON, A.M.; MERRY, R.H. (1996). Effectiveness of liming to minimise uptake of cadmium by wheat and barley grain grown in the field. *Australian Journal of Agricultural Research*, 46 (7), p. 1181-1193.

ONYATTA, J.O.; HUANG, P.M. (1998). Chemical speciation and bioavailability index of cadmium for selected tropical soils in Kenya. *Geoderma*, 91, p. 87 - 101.

PAGE, A L.; BINGHAN, F.T. (1973). Cadmium residues in the environment. *Residue Reviews*, 48, p. 1-44.

PAPODOULOS, P.; ROWELL, D.L. (1988). The reactions of cadmium with calcium carbonates surfaces. *J. Soil Sci.* 39, 23-26.

PULS, R.W.; BOHN, H.L. (1988). Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Am. J.*, 52, p. 1289-1292.

RAMACHANDRAN, V.; D'SOUZA, T.J. (1999). Adsorption of cadmium by Indian Soils. *Water Air and Soil Pollution*, 111, p. 225-234.

SAUVÉ, S.; NORVELL, W.A.; HENDERSHOT, W. (2000). Speciation and Complexation of cadmium in extracted soil solutions. *Environ. Sci. Tech.*, 34, p. 291-296.

SCHULTHNESS, C.P. ; HUANG, C.P., (1990). Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, p. 679-688.

SCHUMAN, L.M. (1977). Adsorption of Zn by Fe and Al hidrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 41, p. 703-706.

SÍGOLO, J.B. (1998). Aplicação da Geoquímica de Superfície na Análise da Mobilidade e Concentração de Metais Pesados em Ambiente Tropical. Tese de livre-docência, Instituto de Geociências da USP, 216 p. São Paulo-SP.

SINGH, B.R. and STEINESS, E. (1994). Soil and Water Contamination by Heavy Metals. In *Soil Processes and Water Quality*. Ed. Lal, R. and Stewart, B.A., 233 p.

SPOSITO, G. (1983). *Applied Environmental Geochemistry*. Ed Thornton, I. Academic Press, London, 123-170.

SPOSITO, G. (1984). *The surface chemistry of soils*, Oxford Univ. Press., New York, 227p.

SPOSITO, G.; PAGE, A.L. (1984). *Metal Ions in Biological Systems*, ed. Sigel, H. Marcel Dekker, New York. 234p.

STREET, J. J., LINDSAY, W.L., SABEY, B.R. (1977). Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 6, p. 72 - 77.

SWIFT, R.S. & MCLAREN, R.G. (1991). Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: Interactions at the soil colloid- soil solution interface (eds G.H. Bolt *et al*), pp. 257-292. Kluwer, Dordrecht.

TILLER, K.G.; GERTH, J.; BRUMMER, G. (1984). The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma*, 34, p. 17-35.

TILLS, A.R.; ALLOWAY, B.J. (1983). The use of liquid chromatography in the study of cadmium speciation in soil solutions from polluted soils. *Journal Soil Science*, 34, p. 769-781.

VAN ASSCHE, F.J. (1998). A stepwise model to quantify the relative contribution of different environmental sources to human cadmium exposure. Paper presented at NiCad'98, Prague, Czech Republic, September 21-22.

WORLD RESOURCES INSTITUTE, *World Resources 1992/93*, Oxford University Press, New York. www.htm.cadmium.org.html

YANFUL, E.K., QUIGLEY, R.M., NESBITT, H.W. (1988). Heavy metal migration at a landfill site, Sarnia, Ontario, Canada 1: Thermodynamic Assessment and Chemical Interpretations. *Applied Geochemistry*, 3, p. 523 - 533.

YONG, R.N.; PHADUNGCHWIT, Y. (1993). pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geochemical Journal*. 30: 821-833.

ZACHARA, J.M.; SMITH, S.C.; RESCH, C.T. and COWAN, C.E. (1992). Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. *Soil Sci. Am. J.*, 56, p. 1074 - 1084.

ZASOSKI, R.J. and BURAU, R.G. (1988). Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, p. 81 - 87.

ZIPER, C., KOMARDENI, S. and BAKER, D.E. (1988). Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. *Soil Sci. Am. J.*, 52, p 49 -53.