Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo da biodisponibilidade, mobilidade e distribuição de chumbo e cádmio em
solos, por ET AAS

Flávio Venâncio Nakadi

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título
de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2011

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo da biodisponibilidade, mobilidade e distribuição de chumbo e cádmio em
solos, por ET AAS

Flávio Venâncio Nakadi

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga

RIBEIRÃO PRETO -SP

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Nakadi, Flávio

Estudo da biodisponibilidade, mobilidade e distribuição de chumbo e cádmio em solos, por ET AAS. Ribeirão Preto, 2011.

XXX p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: da Veiga, Márcia Andreia Mesquita Silva.

1. Solo. 2. ET AAS. 3. Metais traço. 4. Biodisponibilidade.

Dedico esta Dissertação...

À minha família e, em especial, aos meus pais que
sempre me apoiaram nos momentos de angústia
e festejaram a cada vitória obtida.

Agradecimentos

A todos que auxiliaram na resolução deste trabalho, quero agradecer imensamente pela colaboração, em especial:

- À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga, por ter me orientado e aguentado durante estes dois anos, sempre solícita, paciente e compreensiva com a minha pessoa.
- Aos meus amigos que sempre estão por perto quando é necessária alguma ajuda, em especial Perê, PC (Negão), Aristeu, Stoppa, Chucrute, Gorda, João, e a todos os demais.
- À aluna de Iniciação Científica Viviane Nunes dos Santos, Vivi, que trabalhou comigo e auxiliou para que este trabalho pudesse ser concluído.
- Aos colegas de laboratório André, Inara, Juliana, Lilian e Miriam (sim, em ordem alfabética), por todas as risadas, críticas e sugestões, que sempre são bem-vindas para o aprimoramento do trabalho e caráter.
- A todos os funcionários do Departamento de Química que sempre contribuem para que tudo opere dentro dos conformes; e aos funcionários da Seção de Pós-Graduação pela atenção e competência.
- À Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, pelo seu Programa de Pós-Graduação, e ao Departamento de Química por fornecer toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.
- A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta Dissertação.
- À CAPES pelo auxílio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iii
Lista de Abreviaturas.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
1. Introdução.....	1
1.1. Solo.....	3
1.1.1. Definição.....	3
1.1.2. Formação do solo.....	4
1.1.3. Horizontes.....	6
1.1.4. Componentes do solo.....	8
1.1.5. Propriedades morfológicas.....	10
1.2. Chumbo e cádmio.....	11
1.3. Espectrometria de Absorção Atômica com atomização Eletrotérmica...	14
1.3.1. Modificador químico.....	20
2. Proposta de Trabalho.....	22
3. Materiais e Métodos.....	23
3.1. Instrumentação.....	23
3.2. Reagentes.....	24
3.3. Materiais de referência e amostras.....	25
3.4. Caracterização dos solos.....	26
3.4.1. Análise granulométrica.....	27
3.4.1.1. Peneiramento.....	27
3.4.1.2. Método da pipeta.....	27
3.4.2. Acidez ativa.....	29

3.4.3. Matéria orgânica e CTC.....	30
3.4.3.1. Matéria orgânica.....	30
3.4.3.2. Capacidade de troca catiônica.....	31
3.4.4. Ensaio de adsorção de equilíbrio em lote.....	32
3.5. Extrações.....	34
3.5.1. Extração sequencial.....	34
3.5.2. Digestão ácida.....	37
3.5.3. Ensaio de biodisponibilidade.....	38
4. Resultados e Discussões.....	40
4.1. Caracterização dos solos.....	40
4.1.1. Análise granulométrica.....	40
4.1.2. Acidez ativa, matéria orgânica e CTC.....	41
4.1.3. Ensaio de adsorção.....	42
4.2. Digestão ácida, protocolo BCR e ensaio de biodisponibilidade.....	45
5. Conclusões.....	53
6. Referências.....	54

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de como diferentes espécies de chumbo, tamanho de partícula e morfologia afetam a biodisponibilidade do chumbo.....	2
Figura 2. Diagrama esquemático da evolução de um solo com a respectiva formação dos horizontes.....	6
Figura 3. Diagrama dos horizontes presentes em um solo.....	7
Figura 4. Composição aproximada de uma fração representativa de solo marrom.....	8
Figura 5. Esquema das relações existentes entre a solução do solo e o ambiente.....	9
Figura 6. Esquema de funcionamento da HCL.....	16
Figura 7. Curvas de pirólise (A) e atomização (B) teóricas em forno de grafite.....	18
Figura 8. Modelo de um forno com plataforma de L'vov acoplada de grafite pirolítico.....	19
Figura 9. Locais das coletas realizadas na cidade de Ribeirão Preto.....	26
Figura 10. Isotermas de adsorção.....	33
Figura 11. Testes de lixiviação e extração mais empregadas.....	39
Figura 12. Relação entre as massas de diferentes diâmetros de grãos obtidos pelo método de peneiramento.....	40
Figura 13. Relação entre as massas de areia, silte e argila presente nas amostras, obtidas pelo método da pipeta.....	41
Figura 14. Triângulo de classificação textural de solos.....	41

Figura 15. Relação entre a concentração de chumbo e: (a) pH, e (b) matéria orgânica e CTC.....	43
Figura 16. Estudo para o tempo de equilíbrio para o ensaio de adsorção para chumbo e cádmio.....	43
Figura 17. Isotermas de Langmuir de Pb e Cd em pH 5,5 e 2 horas de agitação.....	45
Figura 18. Curvas de pirólise e atomização para uma solução de 50 µg L ⁻¹ de solução padrão de Pb em uma solução de: ácido acético 0,11 M; NH ₂ OH.HCl 0,5 M; NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂ 1 M; e EDTA 0,05 M.....	47
Figura 19. Sinais transientes obtidos da atomização de Pb na matriz de ácido acético nas temperaturas: (a) 1500 °C e (b) 1700°C, e temperatura de pirólise 1000 °C.....	47
Figura 20. Gráfico em barras das concentrações de Pb, em µg g ⁻¹ , obtidas no método de digestão ácida USEPA 3050B em comparação ao valor de referência estabelecido pela CETESB.....	52

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação das partículas do solo em função do tamanho.....	10
Tabela 2. Propriedades físico-químicas do chumbo e do cádmio.....	12
Tabela 3. Programa de tempo-temperatura utilizado para a determinação de chumbo por ET AAS.....	24
Tabela 4. Números e locais das coletas realizadas na cidade de Ribeirão Preto.....	25
Tabela 5. Tempo de sedimentação para a coleta da fração de argila ($\theta < 2 \mu\text{m}$) com pipeta à profundidade de 5 cm.....	28
Tabela 6. Parâmetro do método EMPRAPA para medidas de pH do solo.....	29
Tabela 7. Equações relativas às isotermas linear, Langmuir e Freundlich.....	34
Tabela 8. Protocolo BCR de extração sequencial para 1 g de amostra utilizado neste trabalho.....	35
Tabela 9. Etapas da extração sequencial para Zn e Cu em solos de regiões tropicais para 1 g de solo.....	36
Tabela 10. Tipo de ocorrência do chumbo, fórmula química e produtos de solubilidade dos minerais e a biodisponibilidade.....	39
Tabela 11. Valores de pH, matéria orgânica, CTC e concentração média da digestão total (ácida) das amostras.....	42
Tabela 12. Coeficientes de correlação linear obtidos através das equações linear, de Langmuir e de Freundlich, para chumbo e cádmio.....	44

Tabela 13. Figuras de mérito para a determinação de chumbo e cádmio por F AAS no ensaio de adsorção tipo lote.....	44
Tabela 14. Figuras de mérito para a determinação de chumbo e cádmio por ET AAS na determinação da concentração total (digestão ácida).....	46
Tabela 15. Temperaturas ótimas de pirólise e atomização de Pb das 3 etapas de extração sequencial BCR e do ensaio de biodisponibilidade.....	46
Tabela 16. Comparação dos valores certificados dos materiais NIST SRM-2586 e BCR-701 com os obtidos neste trabalho.....	48
Tabela 17. Concentração de Pb nas extrações e digestões realizadas.....	49
Tabela 18. Concentração de Pb na extração sequencial modificada para solos tropicais.....	51

Lista de Abreviaturas

AAS: Espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*)

ASTM: *American Society for Testing Materials*

BCR: *Community Bureau of Reference*

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CS: Linha contínua (*continuous source*)

CTC: Capacidade de troca catiônica

EDL: Lâmpada de descarga sem eletrodo (*electroless discharge lamp*)

EDTA: Ácido etilenodiaminotetracético

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ET AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (*electrothermal atomic absorption spectrometry*)

F AAS: Espectrometria de absorção atômica em chama (*flame atomic absorption spectrometry*)

HCL: Lâmpada de catodo oco (*hollow cathode lamp*)

IAC: Instituto Agrônomo de Campinas

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LOD: Limite de detecção (*limit of detection*)

LOQ: Limite de quantificação (*limit of quantification*)

LS AAS: Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (*line source atomic absorption spectrometry*)

MO: Matéria orgânica

NIST: *National Institute for Standards and Technology*

PGM: Metal do grupo da platina (*platinum group metal*)

RSD: Desvio-padrão relativo (*relative standard deviation*)

SRM: Material de referência certificado (*standard certified reference material*)

STPF: Forno com plataforma e temperatura estabilizada (*stabilized temperature platform furnace*)

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)

Resumo

A região de Ribeirão Preto destaca-se no cenário nacional devido a suas atividades agrícolas, principalmente àquelas voltadas ao cultivo da cana-de-açúcar. Há, também, grande potencial hídrico na região: o Aquífero Guarani, sendo que a cidade de Ribeirão Preto é 100 % abastecida pelas águas desse reservatório. Em vista deste fato, foi estudada a mobilidade e biodisponibilidade de Pb e Cd na camada superior dos solos de Ribeirão Preto, em particular, na região de recarga e/ou afloramento do Aquífero Guarani e, em áreas de aterros sanitários em funcionamento ou desativados. Neste presente estudo, foram investigadas: (1) a concentração de Pb e Cd na camada superior do solo; (2) a retenção e potencial mobilidade de Pb e Cd usando procedimentos de extração simples e sequenciais; (3) a capacidade de adsorção estimada. Todas as medidas foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e atomização eletrotérmica (ET AAS). Para o procedimento de digestão ácida foi empregado o método USEPA 3050B. O procedimento de extração sequencial, protocolo BCR, foi utilizado nos estudos de distribuição dos analitos nos solos, bem como sua mobilidade. Empregou-se também o protocolo BCR modificado para solos tropicais para posterior comparação. Na avaliação de biodisponibilidade utilizou EDTA como agente extrator. Para os ensaios de adsorção em lote, o tempo de agitação foi otimizado em 2 horas. Foram aplicadas as equações para as isothermas linear, Langmuir e Freundlich. Não houve dificuldade para a determinação de chumbo, cujas concentrações encontravam-se dentro da curva de calibração e acima do limite de quantificação (LOQ), conforme figuras de mérito apresentadas para os métodos analíticos. Porém, a digestão total do cádmio apresentou valores inferiores ao limite de detecção (LOD), o que inviabilizou o estudo das extrações sequenciais e de biodisponibilidade. Portanto, para este elemento foi feito apenas o ensaio de adsorção. Para validação da extração sequencial e digestão total do analito, foram utilizados os materiais de referência certificados BCR-701 e SRM-2586, respectivamente. Foi observada uma correlação positiva entre a concentração total de Pb e o pH, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Matéria Orgânica (MO). A CTC, pela própria definição, promove maior troca de íons pelo solo, sendo maior a chance de encontrar íons contidos nela. Com a MO, esta última promove a quelação dos íons Pb, estabilizando-os. Os valores encontrados para Pb nos solos coletados variaram de $6,44 \pm 0,29$ a $19,0 \pm 3,9 \mu\text{g g}^{-1}$. A mobilidade e

biodisponibilidade de Pb são baixas, devido à conversão deste elemento em espécies mais estáveis, conforme constatado nos resultados da extração sequencial, nas etapas 3 (fração ligada à matéria orgânica) e 4 (fração residual); e no ensaio de biodisponibilidade, o qual corresponde, às etapas 1 (fração facilmente trocável) e 2 (fração ligada a óxidos de Fe e Mn), quando comparamos os valores obtidos. Para o chumbo, a fração facilmente lixiviada representa um mínimo em relação à concentração total, o que reforça a alta inertização do Pb em solos. Para ambos analitos, o perfil de adsorção no solo encaixa-se na Isoterma de Langmuir (melhor coeficiente de correlação linear), a qual se baseia na suposição de que a adsorção máxima corresponde ao ponto de saturação da superfície do adsorvente, portanto encontra-se um grau de adsorção limitante. Não é observada contaminação de chumbo e cádmio nos solos, segundo referência da CETESB (17 e 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente); e apenas entre 7 a 18 % de chumbo pode se apresentar biodisponível; as frações que contém maior concentração são as formas mais estáveis, o que dificulta a lixiviação do elemento chumbo para o aquífero.

Palavras chave: ET AAS, solo, chumbo, biodisponibilidade.

Abstract

The region of Ribeirão Preto stands on the national scene due to its agricultural activities, mainly the cultivation of sugar cane. There is also a large hydro potential in the region: the city of Ribeirão Preto is supplied at 100 % by the Guarani Aquifer, which is a groundwater reservoir. Thus, a study comprising the mobility and bioavailability of Pb and Cd in the upper layer of soil of Ribeirão Preto, particularly in areas of recharge and/or upwelling of the Guarani Aquifer, and in active or disabled landfill areas has been carried out. In the current study, the following items were investigated: (1) the concentration of Pb and Cd in the topsoil, (2) retention and potential mobility of Pb and Cd using simple and sequential extraction procedures, (3) the estimated adsorption capacity. All measurements were accomplished by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) and electrothermal atomization (ET AAS). For the acid digestion, the USEPA 3050B procedure was employed. The sequential extraction procedure (BCR protocol) was used in distribution studies of analytes in soils as well as their mobility. Also, a modified BCR protocol for tropical soils was employed for later comparison. The bioavailability evaluation was carried out with EDTA as the extracting agent. For the batch-type adsorption procedure, the stirring time was optimized in 2 h. The equations of linear, Langmuir and Freundlich isotherms were applied. There was no difficulty in lead determination, whose concentrations were within the calibration curve and above the limit of quantification (LOQ), according with the figures of merit for the analytical methods. However, the total digestion of cadmium was lower than the limit of detection (LOD), which made the study of sequential extractions and bioavailability unviable. So, for this element only the adsorption test was made. To validate the sequential extraction and total digestion of the analyte, certified reference materials BCR-701 and SRM-2586 were used, respectively. A positive correlation between the total concentration of Pb and pH, Cation Exchange Capacity (CEC) and Organic Matter (OM) was observed. The CEC, by definition, promotes larger ions exchange through the soil, with a higher chance of finding these ions contained therein. The OM promotes the chelation of Pb ions, stabilizing them. The obtained values for Pb in the collected soils ranged from 6.44 ± 0.29 to $19.0 \pm 3.9 \mu\text{g g}^{-1}$. Mobility and bioavailability of lead are low due to the conversion of this element into more stable species, as seen in the sequential extraction results in the steps 3 (fraction bound to organic matter) and 4 (residual fraction) and the bioavailability test, which corresponds

to steps 1 (easily exchangeable fraction) and 2 (fraction bound to Fe and Mn oxides), when comparing the values. For lead, the easily leached fraction represents a minimum in relation to the total concentration, which reinforces the high blanketing of Pb in soils. For both analytes, the profile of soil adsorption fits the Langmuir Isotherm (best linear correlation coefficient), which is based on the assumption that the maximum adsorption corresponds to the saturation point of the adsorbent surface, so there is a degree of a limiting adsorption. Lead contamination is not observed in these soils, according with the CETESB reference (17 and 0.5 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively); only the lead percentage between 7 and 18% may be bioavailable; the fractions containing the highest concentration are the most stable forms, which hinder the leaching of the element lead for the aquifer.

Keywords: ET AAS, soil, lead, bioavailability.

1. Introdução

O destino final dos metais tóxicos, bem como o de muitos compostos orgânicos prejudiciais, é sua deposição e soterramento em solos e sedimentos. Estes elementos, frequentemente, acumulam-se na camada superior do solo, tornando-se então acessíveis para as raízes das plantas. Metais tóxicos, em particular, são retidos no solo por três vias: por adsorção sobre as superfícies das partículas minerais; por complexação pelas substâncias húmicas das partículas orgânicas e por reações de precipitação [1].

Os processos de precipitação, muitas vezes, levam a formação de sulfetos insolúveis destes metais (CdS, por exemplo), que são formas estáveis de baixa biodisponibilidade. Desse modo, fatores mineralógicos controlam a biodisponibilidade no solo. Chumbo, por exemplo, ocorre nos solos como uma mistura de compostos químicos na fase sólida, com variação de sua morfologia e no tamanho da partícula. Estes componentes incluem fases minerais discretas, espécies co-precipitadas e adsorvidas associadas com minerais do solo ou matéria orgânica, e espécies dissolvidas que podem estar complexadas com uma variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos. A ocorrência e a distribuição relativa de um elemento, entre estas várias fases e o solo, irão controlar as propriedades de dissolução de um elemento e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade. Com o tempo, ocorrem mudanças na distribuição de um elemento entre estas várias fases, como resultado de desgaste químico e físico, processos biológicos, infiltração da água e distúrbios antropogênicos, mudando a biodisponibilidade deste elemento. Por exemplo, se acetato de chumbo, que é muito solúvel, for liberado no solo, o chumbo rapidamente irá se incorporar aos minerais dos solos, e sua biodisponibilidade diminuirá com o tempo. Em contraste, poucas mudanças podem acontecer na biodisponibilidade do chumbo disperso em resíduos de sílica fundida (devido a sua relativa insolubilidade), mesmo depois de décadas no meio ambiente. A Figura 1 mostra um esquema que se acredita controlar a biodisponibilidade do chumbo. A química do solo – incluindo a presença de espécies aniônicas que formam complexos com o chumbo, concentrações de ferro e manganês, pH do solo, capacidade de troca catiônica e condições redox – determinam a extensão nas quais várias reações de dissolução, precipitação, complexação e adsorção ocorrerão para chumbo em um determinado solo [2].

Figura 1. Esquema de como diferentes espécies de chumbo, tamanho de partícula e morfologia afetam a biodisponibilidade do chumbo. Adaptado de [2].

Em solos ácidos, as concentrações dos metais podem ser substanciais. Cádmio adsorve apenas fracamente sobre argilas e outros materiais particulados. Acima de pH 7, porém, o cádmio precipita como sulfeto, carbonato ou fosfato. Por isso, o tratamento do solo com cal a fim de aumentar seu pH é um método efetivo para fixar o íon cádmio, impedindo assim sua absorção pelas plantas [1]. Solos de zonas de alta pluviosidade tendem a apresentar valores mais baixos do pH em consequência do processo de lixiviação das bases dos horizontes superiores, pela infiltração e percolação da águas. As condições climáticas predominantes em nosso país fazem com que quase a totalidade dos solos apresente pH inferior a sete, como é o caso do Estado de São Paulo. Há, ainda, outras causas de acidez progressiva, como o cultivo intensivo com retirada, sem reposição de nutrientes essenciais, a erosão que remove as camadas superficiais que contém maiores teores de bases e a adubação com compostos de amônio (sulfato e nitrato) [3].

De um modo geral, a faixa de pH em que ocorre maior disponibilidade de nutrientes situa-se entre 6,0 e 6,5. Um estudo realizado no Estado de São Paulo indica

a seguinte distribuição em área cultivada: 4,8% com pH menor do 5; 42,5% entre 5,0 e 5,5; 40% entre 5,5 e 6,0; e os restantes, cerca de 13%, com pH acima de 6,0. Esses números mostram por que é comum entre nós, a prática de calagem (adição de calcário para elevar o pH a um valor adequado) [3].

A região de Ribeirão Preto destaca-se no cenário nacional devido a suas atividades agrícolas, principalmente àquelas voltadas ao cultivo da cana-de-açúcar, com 34 usinas na região e 11 destilarias, respondendo por 29% da produção nacional, sendo a maior produtora mundial de açúcar e álcool. A região apresenta solos de terra roxa, em relevo plano ou suavemente ondulado, possuindo amplos vales fluviais. Esse relevo, juntamente com o solo e o clima, torna a região bastante propícia ao cultivo agrícola.

Há, também, grande potencial hídrico na região: o Aquífero Guarani. A região de Ribeirão Preto é particularmente beneficiada pelas bordas de afloramento e seus arredores, onde as águas costumam ter mais qualidade – a cidade de Ribeirão Preto é 100% abastecida pelas águas desse reservatório. O Estado de São Paulo apresenta excelente conformação estrutural, o que facilita a recarga, circulação e descarga das águas subterrâneas. A recarga ocorre principalmente pela penetração das águas de chuva, e a descarga é a saída da água do subsolo, em direção aos rios ou outras estruturas geológicas, após lenta circulação no aquífero. Uma das suas principais ameaças é a contaminação por substâncias tóxicas nas áreas de recarga direta do reservatório, onde as rochas aflorantes recebem águas de chuva para seu abastecimento. O uso indiscriminado de agrotóxicos ou depósito de poluentes nessas áreas pode acarretar seu arraste às partes mais profundas do Aquífero Guarani. Em Ribeirão Preto, uma das áreas de recarga encontra-se na zona leste da cidade, abastecendo o reservatório mais ao oeste. À medida que a ocupação urbana avança nessa região, aumenta o risco de impermeabilização do solo nesta zona, diminuindo a infiltração e afetando a reposição de água no aquífero.

1.1. Solo

1.1.1. Definição

Um conceito válido sobre a natureza do solo deve evitar o erro comum de que o solo é simplesmente uma mistura de materiais inconsolidados, resultante de

processos de intemperismo de rochas subjacentes. O solo é um corpo natural, com ambos componentes minerais e orgânicos, além de propriedades química, física e biológica. As propriedades do solo, portanto, não pode ser um reflexo simples da combinação das propriedades de todos os componentes do solo [4]. Pedologia é o nome dado ao estudo dos solos que visam estes parâmetros.

A CETESB, órgão responsável pelo controle da qualidade dos solos no Estado de São Paulo, possui como definição: “O solo é um meio complexo e heterogêneo, produto de alteração do remanejamento e da organização do material original (rocha, sedimento ou outro solo), sob a ação da vida, da atmosfera e das trocas de energia que aí se manifestam e constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água da zona não saturada e saturada, ar e organismos vivos, incluindo plantas, bactérias, fungos, protozoários, invertebrados e outros animais [5]”.

1.1.2. Formação do solo

Os solos são formados pela desintegração (ou mais precisamente, a evolução) do material da rocha que está relativamente mais profunda na crosta terrestre, que é formada pelo resfriamento do magma vulcânico. A estabilidade da estrutura cristalina rege a formação rochosa. Enquanto a temperatura cai, minerais novos e geralmente mais estáveis são formados. Por exemplo, um dos minerais mais abundantes nos solos conhecido como quartzo adquire uma estrutura cristalina estável quando a temperatura é menor do que 573 °C. Os minerais intermediários e menos estáveis (a partir do qual o quartzo evoluiu) estão sujeitos a uma desintegração mais fácil durante a formação dos solos [6].

O processo de desintegração de rochas que leva a formação de solos é chamado intemperismo, o qual é causado por agentes naturais, principalmente vento e água. Mais especificadamente, os processos de intemperismo que atinge as rochas são: erosão pela força do vento, água ou geleiras, e alteração entre congelamento e derretimento do material rochoso; processos químicos, os quais são frequentemente desencadeados pela presença de água, como hidrólise, quelação, troca de cátions, reações de oxi-redução entre outros; e processos biológicos que, através da presença de compostos orgânicos, afetam direta ou indiretamente os processos de intemperismo [6]. Uma vez que o material rochoso é intemperizado, o solo resultante

pode permanecer no mesmo local (chamado de solo residual) ou pode ser transportado pelos agentes naturais acima citados.

Atribuem-se cinco fatores que, quando combinados, formam os aspectos gerais do solo: (1) clima, (2) material de origem, (3) relevo, (4) biosfera, e (5) tempo.

Os elementos do clima, cuja atuação sobre a pedogênese é mais direta, são a radiação solar (calor), precipitação pluvial (água) e pressão atmosférica (vento). A função deste está em seu controle do intemperismo sobre as rochas, o favorecimento da consolidação dos seres vivos e a distinção entre os horizontes. Uma mesma rocha matriz é capaz de dar origem a diversos tipos de solo, pois o clima não é constante em todos os locais no globo. Por exemplo, em clima quente e úmido o solo tende a ser espesso e com abundância de óxidos de ferro e alumínio, e com baixa ocorrência de cátions básicos, como cálcio e magnésio. Por outro lado, em clima árido e/ou frio, possui menor granulometria, menor quantidade de matéria orgânica (dificulta a proliferação de organismos) e há predominância de cátions básicos [7]. O calor influi diretamente no controle das reações químicas e processos biológicos que ocorrem no perfil do solo. A água promove a hidrólise dos minerais e o excedente age no desenvolvimento da profundidade do solo conforme a sua quantidade: quanto maior o volume de água, mais profundo é o solo. Por fim, o vento é responsável pela erosão eólica e pelo ressecamento da superfície.

Basicamente, são três os tipos de rochas que existem para a formação do solo: as rochas ígneas, consolidadas por material vulcânico, como granitos e basaltos; as metamórficas, formadas pela transformação de outras rochas existentes por fatores físicos (pressão, temperatura) ou químicos (reações de oxi-redução), como quartzitos; e as rochas sedimentares, que são formadas pela deposição de sedimentos diversos, como arenitos e calcários. Rochas basálticas geralmente proporcionam solos de constituição argilosa, enquanto o arenito, arenosa [6,8].

O relevo se impõe devido à inclinação relativa da superfície da terra. A água pluvial, no relevo pouco inclinado, encontra condições favoráveis para infiltrar no solo, que torna o solo mais profundo. Por outro lado, no relevo mais movimentado, o deslocamento ocorre na superfície, portanto é maior do que a infiltração. Quando há chuva, seu impacto contra o solo causa a desagregação das partículas, que permanecem em suspensão com a água de rolamento, e arrasta os sais solúveis para maiores profundidades [8].

A biosfera compreende a microflora, a microfauna, a macroflora, a macrofauna e o homem. Desempenham papel fundamental na diferenciação dos horizontes do solo, pois a microflora (algas e bactérias) e a microfauna (protozoários e nematóides) decompõem os restos vegetais e animais que, como consequência, liberam o húmus, a qual é uma mistura complexa de substâncias amorfas coloidais. A macroflora protege os solos dos efeitos erosivos. A macrofauna (tatu, minhoca, cupim e formiga) age no perfil do solo devido à ação escavadora, criando galerias no solo e, as quais aumentam a circulação de ar. A ação do homem é evidenciada através de certas práticas de manejo, tais como: a drenagem, calagem, adubação e uso de herbicidas [7, 9].

Por fim, o tempo é o fator que define o quanto os outros fatores agem em um local específico. Todas as propriedades morfológicas requerem tempo para se manifestarem no perfil do solo. Por isso, solos mais antigos (ou maduros) são mais espessos e possuem horizontes mais definidos do que aqueles mais jovens [9]. A Figura 2 representa esquematicamente a ação do tempo em um solo.

Figura 2. Diagrama esquemático da evolução de um solo com a respectiva formação dos horizontes. Adaptado de [10].

1.1.3. Horizontes

Devido ao intemperismo, bem como os fatores de formação dos solos, há uma mudança em relação ao aspecto físico e químico dos minerais. Como pode ser

observado na Figura 2, camadas com propriedades distintas são formadas e são chamadas de horizontes [7].

Os horizontes do solo são geralmente formados no interior de materiais inconsolidados sobre superfícies estáveis que foram expostas por um determinado tempo. Também podem ser formados por materiais que foram transportados pela ação do clima [10]. Um solo bem desenvolvido possui os seguintes horizontes: O, A, E, B e C, observados na Figura 3.

Figura 3. Diagrama dos horizontes presentes em um solo. As letras O, A, E, B e C correspondem aos respectivos horizontes, enquanto R representa a rocha matriz. Adaptado de [10].

O horizonte O é constituído por material orgânico em vários estágios de decomposição. O horizonte A é a camada logo abaixo ao horizonte O, portanto consegue acumular a matéria orgânica, principalmente húmus, o que confere uma coloração mais escura, e suas propriedades estão intimamente relacionadas a plantações, criação de animais e outras atividades antropogênicas. O horizonte E não é encontrado em diversos tipos de solo, pois é um horizonte “intermediário”, no qual ocorre a eluviação de partículas e substâncias, principalmente de argila e óxidos de ferro, do horizonte A para o B. Esse fato confere a esse horizonte uma coloração clara. O horizonte B é aquele que apresenta acumulação iluvial de argila, ferro, alumínio, húmus, entre outros. Pela alta quantidade de argila presente, é considerado um

horizonte de acumulação. Deve-se ressaltar que, apesar da proximidade da rocha matriz, não possui necessariamente a mesma composição e/ou estrutura. O horizonte C corresponde à rocha pouco modificada pelos processos de formação do solo, geralmente são camadas de solo mineral que retêm as características da rocha matriz [10].

1.1.4. Componentes do solo

Apesar da imagem do solo ser representada apenas por seus grãos, ele é constituído pelas fases sólida, líquida e gasosa. Na Figura 4, observa-se uma média da composição de solos. Como era esperado, a fase sólida é a mais abundante e é representada por partículas minerais, resultantes da decomposição das rochas pelo intemperismo, e matéria orgânica, formada por detritos de origem vegetal e animal decompostos e pela biota [4]. Em média, os minerais correspondem a 45 % em volume de solo, enquanto a matéria orgânica apenas 5 %. As partículas minerais podem ser classificadas pelo diâmetro, origem e composição química.

Figura 4. Composição aproximada de uma fração representativa de solo marrom. (a) Volume percentual da composição total; (b) massa percentual da fase sólida do solo. Adaptado de [4].

O tamanho das partículas do solo tem influência direta nas propriedades físicas e químicas, como as argilas que possuem propriedades coloidais, afinidade pela água e por elementos nela dissolvidos. A quantidade de matéria orgânica varia por fatores como clima, tipo de solo e o horizonte [7].

A fase líquida, também chamada de solução do solo, é constituída pela água e a fase gasosa, pelo ar. Ocupam os poros deixados pelas partículas do solo e correspondem a aproximadamente 25 % em volume de sua composição. A solução do solo é vital para o crescimento dos vegetais, pois ela serve como transporte de nutrientes [4, 9, 10]. A Figura 5 exibe algumas das interações possíveis entre a solução do solo e o meio que a cerca.

Figura 5. Esquema das relações existentes entre a solução do solo e o ambiente. Adaptado de [4].

A matéria orgânica é a fração do solo que inclui diversos estágios de decomposição de macroflora e fauna em sua grande maioria, bem como substâncias sintetizadas por estes. A quantidade de matéria orgânica se torna visível pela coloração do solo, pois há aumento da capacidade de retenção de água se houver maior acúmulo de matéria orgânica (MO), há maior quelação de íons presentes na solução do solo, e acarreta na elevação da capacidade de troca catiônica (CTC), proporcionando uma maior disponibilidade para as plantas absorverem nutrientes na forma orgânica [9].

Fragmentos de rocha ou sedimento que deram origem ao solo, e de várias espécies de minerais obtidos pela ação do intemperismo correspondem à fração inorgânica do solo [10]. No caso de pequenas partículas, existe grande quantidade de quartzo, além de outros como aluminossilicatos e óxidos de ferro e alumínio em sua estrutura cristalina. Em vista desse fato, se na estrutura houver substituição de íons Si^{4+} por Al^{3+} ou Fe^{3+} , nota-se que haverá predominância carga total negativa, o que ocorre na maioria das vezes, principalmente em argilas. Portanto, cátions como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , por exemplo, são retidos na superfície e estes são usados como nutrientes pelos vegetais [9].

1.1.5. Propriedades morfológicas

A morfologia é o estudo das formas e estruturas externas de um sólido. Portanto, a morfologia do solo constitui a base fundamental para a identificação do solo, juntamente com análises complementares de laboratório. As principais características morfológicas analisadas são: textura, cor, estrutura e consistência dos horizontes.

Tabela 1. Classificação das partículas do solo em função do tamanho [7].

Fração	Diâmetro médio (mm)
Calhaus (ou pedras)	200 a 20
Cascalho	20 a 2
Areia	2 a 0,05
Silte (ou “limo”)	0,05 a 0,002
Argila	< 0,002

Pode-se observar pela Tabela 1 alguns nomes dados a diferentes diâmetros de partículas presentes no solo. Basicamente, a textura do solo é dividida em três frações: areia, silte e argila. Estas estão presentes em todos os horizontes, porém em diferentes proporções. Por exemplo, há uma predominância de argila nos horizontes mais profundos, pois elas possuem menor diâmetro, o que facilita seu transporte entre as partículas maiores [10].

A cor está intrinsecamente ligada à composição química do solo. Coloração mais escura, como preta ou marrom, está relacionada à alta concentração de húmus ou de Mn^{2+} ; solos brancos podem ser compostos de sais de sódio ou carbonatos. Solos avermelhados, como é o caso da cidade de Ribeirão Preto, representa abundância de ferro [10].

A estrutura se refere ao arranjo das principais partículas do solo, isto é, areia, silte e argila, na formação de agregados. Esta formação pode ocorrer diretamente entre estas frações ou ter o auxílio de substâncias que podem fazer esta ligação, como húmus [7, 10].

A consistência mede a resistência do solo, através da aplicação de uma força com o intuito de romper a adesão dos grãos. O grau de consistência varia com o teor de umidade existente nos poros do solo e é determinada pelas propriedades de coesão e adesão [7]. A coesão é a força de atração entre as superfícies de uma mesma substância, líquidas ou sólidas. A adesão é, portanto, a força de atração entre as superfícies de substâncias de natureza diferentes, como partículas sólidas e água [7, 10].

1.2. Chumbo e cádmio

A Tabela 2 exibe algumas características físico-químicas de ambos os elementos. Percebe-se que, para metais, eles possuem baixo ponto de fusão e ebulição, o que promove relativa facilidade de seu transporte. Seus sais, em geral, são pouco solúveis em água, porém alguns ficam mais solúveis em meio ácido.

A concentração de chumbo na crosta terrestre é aproximadamente 20 mg kg⁻¹. Chumbo no meio ambiente pode resultar de fontes naturais ou antropogênicas. As fontes naturais atmosféricas de chumbo incluem intemperismo geológico e emissões vulcânicas, e foram estimadas em 19 mil toneladas por ano, em comparação a uma

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do chumbo e do cádmio. Adaptado de [11].

Elemento	Chumbo (Pb)	Cádmio (Cd)
Número Atômico	82	48
Massa Atômica	207,2 u.m.a.	112,4 u.m.a.
Isótopos	²⁰⁴ Pb (1,4%), ²⁰⁶ Pb (24,1%), ²⁰⁷ Pb (22,1%), ²⁰⁸ Pb (52,4%)	¹⁰⁸ Cd (0,89%), ¹¹⁰ Cd (12,49%), ¹¹¹ Cd (12,8%), ¹¹² Cd (24,13%), ¹¹⁴ Cd (28,73%), ¹¹⁶ Cd (7,49%)
Ponto de Fusão	600,6 K	594,2 K
Ponto de Ebulição	2022 K	1040 K

estimativa de 126 mil toneladas por ano emitidos para o ar a partir da mineração, fundição e consumo de mais de 3 milhões de toneladas de chumbo por ano. Suas maiores utilizações são em baterias automotivas, cabos, pigmentos, aditivos, produtos de solda e aço. No passado era usado como aditivo em combustível (gasolina), na forma de chumbo tetraetila com o intuito de melhorar o desempenho, porém seu uso é praticamente extinto [12].

A exposição ao chumbo pode causar um amplo espectro de problemas de saúde, que vão desde convulsões, coma a insuficiência renal. A ingestão de chumbo pode levar dificuldade de concentração e de aprendizado e, em casos graves, contamina o sistema nervoso, cardiovascular, reprodutivo, endócrino e medula óssea [13,14]. O risco é maior para crianças e para gestantes, pois o chumbo interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina, como comprovado em cobaias, com a inibição do reparo de DNA e agindo como agente cancerígeno [13]. A toxicidade do chumbo resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, pois é capaz de formar complexos estáveis com ligantes que contêm enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio, como os grupos –SH, –H₂PO₃, –NH₂, –OH, os quais funcionam como doadores de elétrons.

O cádmio é um elemento relativamente raro e atuais procedimentos analíticos indicam concentrações muito baixas do metal no meio ambiente em relação a medições anteriores. Atualmente, não é possível determinar se as atividades humanas têm causado um aumento histórico nos níveis de cádmio nas calotas polares [15].

A produção comercial de Cd começou no início deste século. O padrão de consumo deste metal mudou durante este período, com a diminuição do seu uso em galvanoplastia e aumento na produção de baterias e usos eletrônicos especializados. Grande parte do uso emprega o cádmio na forma de compostos e em baixas concentrações, o que restringe sua reciclagem [15].

O cádmio é liberado para o ar, terra e água pela atividade humana. Em geral, as duas principais fontes de contaminação são: a produção e o consumo de cádmio e outros metais não-ferrosos; e o descarte de resíduos que os contém. Áreas próximas às minas de metais não-ferrosos e fundições frequentemente apresentam acentuada contaminação [15].

Ele é um não-nutriente para os vegetais ou animais, porém é facilmente absorvido pelas raízes das plantas e acumulado nas partes aéreas em concentrações que podem criar riscos à cadeia alimentar. A absorção é maior em solos de pH mais baixo. Portanto, processos que acidificam o solo, como as chuvas ácidas, promovem um incremento na concentração média de cádmio em produtos alimentícios [15]. Sua meia vida biológica é considerada longa, pois permanece no corpo humano de 16 a 33 anos até que seja totalmente eliminado. Sua absorção é baixa (entre 3 a 8%) e, geralmente, ocorre no duodeno e, quando ingerido, apresenta uma forte interação com elementos bivalentes, com evidências de que possa afetar a absorção de cálcio. Sua entrada na cadeia alimentar ocorre através da contaminação da biosfera com elementos potencialmente tóxicos.

As contaminações dos solos são decorrentes da geração de resíduos que crescem em face ao desenvolvimento industrial, sobretudo oriundos da siderurgia e do crescente consumo mundial por produtos manufaturados, os quais podem apresentar um destino incorreto, como lixões, e até aterros sanitários, podendo ser lixiviados, e causar danos aos ecossistemas aquáticos e terrestres [16]. A aplicação de fertilizantes fosfatados e deposição atmosférica são significativas em solos aráveis em determinadas partes do globo. O lodo proveniente de esgotos também é uma possível fonte a nível local [15]. O elemento, mesmo em pequenas doses, provoca envenenamento grave e prolongado que acarreta danos aos ossos, pulmões e sangue [13].

Fenômenos como a acidificação dos solos, das superfícies aquáticas e de lençóis freáticos ocasionados pela “chuva ácida” podem influenciar como estas espécies são distribuídas e acumuladas através dos compartimentos de um

ecossistema. O pH da água de chuva pode facilitar a solubilidade de compostos que possuem estes metais traços. A presença de cádmio e chumbo em águas pluviométricas é rara, porém pode ser atribuída a emissões cuja composição contém estes metais. Deve-se ressaltar que ambos se apresentam, predominantemente, na fração fina (diâmetro menor do que $2,5 \mu\text{m}$), que corresponde ao material particulado que atinge as regiões mais profundas do trato respiratório [17].

1.3. Espectrometria de Absorção Atômica com atomização Eletrotérmica (ET AAS)

A técnica analítica que faz uso do fenômeno da absorção de radiação de comprimento de onda específico por átomos no estado gasoso, para medir a concentração de analitos em uma dada amostra, é chamada de espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *atomic absorption spectrometry*). A energia necessária para promover a excitação de um átomo de um nível de menor energia para outro de maior energia é relacionada ao comprimento de onda da radiação a ser absorvida, descrito pela equação de Planck (equação 1), na qual E é a energia necessária para a transição eletrônica no átomo; h é a constante de Planck; ν é a frequência da onda; c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda. Cada elemento químico tem seus elétrons de valência em níveis energéticos específicos, porém somente algumas transições eletrônicas são permitidas, e estas transições definem o espectro de absorção/emissão de cada elemento [18].

Também deve ser levada em consideração que a fração de átomos excitados em um determinado nível de energia é dependente da temperatura, dada pela distribuição de Boltzmann (equação 2), na qual N_i é o número de átomos no estado excitado e N_0 é o número de átomos no estado fundamental; P_i e P_0 são os pesos estatísticos dos estados excitado e fundamental; E_i é a energia específica da excitação; k é a constante de Boltzmann; e T é a temperatura absoluta [18].

Apesar do fenômeno de absorção atômica ser independente da temperatura, esta pode influenciar o número de átomos que estão no estado de menor energia, o que resultaria em uma variação na relação N_i/N_0 , e consequentemente, no valor do número total de átomos livres presentes (N_v) [19].

A absorvância (A) é relacionada ao número de átomos livres presentes (N_v) através da lei de Lambert-Beer (equação 3), na qual A é a absorvância; κ é o

coeficiente de absorção espectral; N_v é o número total de átomos livres presentes; e l é o comprimento do caminho óptico [18]. Uma vez que é possível detectar a radiação absorvida pelos átomos gasosos no estado fundamental, logo a concentração destes se torna viável.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

$$N_i / N_j = (P_j / P_o) \exp[-E_j / kT] \quad (2)$$

$$A = 2,303 \kappa N_v l \quad (3)$$

Portanto, para que seja possível uma medição acurada pela técnica de AAS, uma fonte de radiação específica deve ser obtida. Para isso, utiliza-se uma lâmpada de cátodo oco (HCL, do inglês *hollow cathod lamp*), cujo cátodo é composto do elemento que se deseja analisar. Em seu interior, há a presença de um gás inerte, geralmente gás nobre, que é ionizado ao aplicar uma alta corrente no ânodo, tornando-o positivo. Com isso, este gás é atraído pelo campo elétrico negativo presente no cátodo e sua colisão provoca a extração de átomos do metal, o qual permanece em um estado gasoso (*sputtering*). Este metal gasoso pode colidir com outro íon de gás nobre, o que resulta em sua excitação. Porém, neste estado o elemento é extremamente instável, então ele retorna ao seu estado fundamental com a emissão de fótons que são característicos do elemento. Assim, é possível obter uma fonte de emissão de linhas moduladas para absorção atômica, denominada LS AAS (do inglês *line source atomic absorption spectrometry*) [18]. A Figura 6 demonstra um esquema do processo de emissão desta lâmpada. Existem lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL, do inglês *electroless discharge lamp*) e, atualmente, alguns equipamentos que utilizam uma lâmpada de fonte contínua (CS, do inglês *continuous source*), porém não serão abordados.

Então, o próximo ponto é converter os analitos ao estado gasoso e fundamental. Para esta função, existem os atomizadores. Há dois meios de se obter esta condição: térmica ou quimicamente, dos quais a primeira é a mais utilizada. A atomização, neste caso, se dá ao aplicar altas temperaturas (por chama ou aquecimento eletrotérmico) em seu analito de forma a volatilizá-lo com o cuidado de não ionizá-lo, para então esta nuvem atômica absorver a radiação emitida pela

Figura 6. Esquema de funcionamento da HCL em: (a) extração de átomos do metal, denominado *sputtering*; (b) excitação do átomo metálico; e (c) emissão da radiação. A letra G representa um gás inerte e M o átomo do metal a ser determinado.

lâmpada [18]. A atomização química é mais aplicada a elementos muito voláteis, como o mercúrio e o arsênio, portanto não será discutido neste trabalho.

Para selecionar a linha emitida pela lâmpada de catodo oco e rejeitar as interferências causadas pela emissão proveniente atomizador, um monocromador é utilizado. A largura de linha da fonte de luz (denominada fenda espectral) deve ser menor que a largura de absorção do analito, para que a absorbância medida possa ser proporcional à concentração do elemento na amostra [18].

Finalmente, a radiação emitida pela fonte vai ser parcialmente absorvida pelos analitos (e possíveis concomitantes), o que diminuirá sua intensidade. Esta diferença, pela equação de Lambert-Beer, será proporcional à concentração do elemento. Esta função cabe ao detector, o qual faz uso do efeito fotoelétrico para conseguir converter a radiação luminosa em corrente elétrica, que então será interpretada por um computador. Geralmente faz-se uso de tubos fotomultiplicadores para obter um aumento do sinal analítico [18].

A técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica foi desenvolvida por L'vov em 1959. Através de efeito Joule, um tubo de grafite é aquecido por resistência à passagem de uma alta corrente elétrica aplicada através do tubo. A técnica de ET AAS permite a introdução de poucos microlitros ou de poucos miligramas (até mesmo microgramas) da amostra no interior do tubo de grafite. A amostra é sujeita a um programa de temperaturas no tubo com intuito de separar os concomitantes. Os programas mais comuns de temperaturas incluem etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza do atomizador [18].

Um fluxo de gás inerte externo, geralmente argônio, percorre o tubo através de suas extremidades para evitar o contato das partes quentes do mesmo com oxigênio atmosférico, pois acarretaria na oxidação e consequente desgaste da grafite; e um fluxo interno é inserido para purgar vapores da matriz e do solvente gerados durante

as etapas de secagem e pirólise. Na etapa de atomização, o fluxo interno de gás é interrompido, pois do contrário levaria consigo os analitos, o que reduziria o tempo de residência destes no volume de absorção [18].

Na secagem ocorre a eliminação do solvente, com uso de temperaturas brandas (geralmente próximas a 100 °C para soluções aquosas). A etapa de pirólise tem como função eliminar ou, pelo menos, diminuir a matriz da amostra, o que reduz as possíveis interferências causadas por ela. Há o uso de temperaturas suficientemente altas para volatilizar os concomitantes da amostra, sem que acarrete em perdas do analito. A temperatura utilizada tipicamente nesta etapa depende de ambos, matriz e analito a ser determinado. Assim, faz-se a otimização desta temperatura através da construção de curvas de pirólise. A etapa de atomização ocorre sob um rápido aquecimento para gerar o vapor atômico do elemento de interesse. Devido aos efeitos cinéticos que regem as reações de vaporização, um sinal transiente é gerado. Assim como na etapa de pirólise, a temperatura aplicada durante a atomização depende do analito a ser determinado, e para isto são construídas curvas de atomização.

O processo de melhora do desempenho das temperaturas de pirólise e atomização através das construções de curvas se fundamenta na avaliação da variação do sinal analítico em função da temperatura destas etapas. Uma vez que este comportamento é dependente da matriz e da volatilidade do analito, as curvas devem ser construídas para cada conjunto de amostras com propriedades semelhantes e para cada analito. O objetivo é atingir a mais alta temperatura de pirólise sem a perda do analito, isto é, obtém-se maior eficiência de eliminação da matriz, e a menor temperatura de atomização na qual o máximo sinal é observado. A Figura 7 apresenta duas curvas teóricas e complementares de absorvância integrada em função da temperatura. Na curva de pirólise (representada pela letra A), mantém-se fixa a temperatura de atomização e atribuem-se os valores de absorvância integrada ao variar a temperatura de pirólise. No caso da curva de atomização (B), é realizado o procedimento inverso: fixa-se uma temperatura de pirólise e varia-se a de atomização [20]. Assim, obtêm-se as condições ótimas para a realização de determinada análise.

A técnica de ET AAS oferece limites de detecção de duas a três ordens de grandeza melhores que a F AAS, portanto a determinação de elementos traço torna-se viável em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$. Os melhores limites de detecção devem-se ao maior tempo de residência do analito no volume de absorção e a maior porcentagem

de atomização da amostra introduzida, virtualmente 100 % para a ET AAS, enquanto que para F AAS apenas cerca de 5 % da solução aspirada chega à chama [18].

A técnica de ET AAS permite a análise de microamostras e microvolumes de amostras, amostras sólidas ou sob a forma de suspensões, vapores químicos, amostras com alta quantidade de solventes orgânicos e também análises de especiação [18].

Figura 7. Curvas de pirólise (A) e atomização (B) teóricas em forno de grafite. T_1 corresponde à temperatura máxima que o analito pode ser submetido sem sua volatilização; T_2 é a temperatura que o analito vaporiza-se quantitativamente; T_3 é aquela que há o aparecimento do primeiro sinal de atomização; e T_4 é a temperatura ótima de atomização. Adaptado de [18].

É preciso seguir certas regras e condições para alcançar resultados satisfatórios com a técnica de ET AAS. Existem as chamadas condições STPF (forno com plataforma e temperatura estabilizada, do inglês *stabilized temperature platform furnace*), propostas por Slavin *et al* [21], as quais descrevem um procedimento que deve ser aplicado quando esta técnica é requerida para efetuar a medida analítica, que se resumem em: (1) a atomização do analito deve ocorrer a partir de uma plataforma e não da parede do tubo; (2) uso de tubos de grafite recobertos piroliticamente; (3) medida de absorvância integrada; (4) uso de forno aquecido

transversalmente; (5) aquecimento rápido durante a atomização; (6) uso de modificador químico; (7) correção de fundo eficiente; e (8) eletrônica rápida.

A plataforma de grafite pirolítico permite que os analitos sejam atomizados através do calor conduzido por convecção pela fase gasosa e não pelo contato direto do tubo com a amostra, uma vez que este material permite que, virtualmente, não ocorra condução de calor em ângulo reto ao plano de camadas formadas, proporcionando o aparecimento do analito sob um ambiente aproximadamente isotérmico. Portanto, evita-se uma possível condensação do mesmo nas paredes frias do tubo, que diminuiria o sinal analítico, pois os átomos vaporizados encontram um ambiente mais aquecido [18]. Esse fato também é relacionado ao aquecimento transversal, pois este proporciona um ambiente livre de gradientes de temperatura, reduzindo efeitos de condensação do vapor atômico do analito nas partes frias do tubo. A Figura 8 exibe um exemplo de um tubo de grafite comercial, com o destaque da plataforma pirolítica acoplada em seu interior.

Figura 8. Modelo de um forno com plataforma de L'vov acoplada de grafite pirolítico [20].

A cobertura pirolítica fornece uma maior vida útil do tubo e também reduz a interação de analitos como vanádio, molibdênio e titânio, entre outros, com a superfície de grafite eletrolítico, que levaria à formação de carbetos refratários destes metais, que teria como consequência a redução da sensibilidade e deterioração dos limites de detecção [18].

O aquecimento rápido durante a atomização permite uma geração uniforme do vapor atômico do analito, produzindo sinais transientes de forma reprodutível, o que conduz a uma melhora na precisão em função da estatística de integração do sinal analítico [18].

Um corretor de fundo eficiente é necessário para que se obtenha uma medida segura do sinal analítico, uma vez que a medida da absorção atômica está sempre correlacionada com a de fundo, e a eletrônica rápida permite o processamento eficiente dos sinais transientes [18].

Um modificador químico apropriado permite o uso de maiores temperaturas durante a etapa de pirólise (pois estabiliza termicamente o analito) ou torna a matriz mais volátil, o que torna viável uma eliminação mais eficiente da mesma em ambos os casos [16]. Pela sua importância, um tópico será descrito para abordá-lo.

1.3.1. Modificador químico

Os modificadores químicos são definidos de acordo com as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*): “Com a finalidade de influenciar os processos que ocorrem no atomizador, reagentes chamados modificadores químicos podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise, com a finalidade de remover concomitantes indesejáveis ou melhorar a atomização [22]”.

Em ET AAS, este termo se refere a um procedimento para reduzir ou eliminar interferências de volatilização e na fase vapor. Um reagente é adicionado em altas concentrações para obter uma alteração controlada do analito na amostra em relação à solução de calibração, com o objetivo de obter-se uma única forma química para o analito na amostra, que seja semelhante à que se encontra o mesmo na solução de calibração. O reagente, frequentemente, serve para converter o analito para uma forma menos volátil, de tal forma que maiores temperaturas de pirólise possam ser utilizadas, e/ou converter os concomitantes para uma forma mais volátil, sendo que ambas as ações servem para realizar uma separação mais efetiva do analito de seus concomitantes durante a medida. Sendo assim, a formação de compostos estáveis do analito ou dos concomitantes pode ser aumentada ou diminuída [18].

Os elementos mais comumente empregados como modificadores químicos em ET AAS são do grupo da platina (PGM, do inglês *platinum group metal*), devido à sua alta eficiência e afinidade por diversos elementos. Elementos formadores de carbeto (W, Mo, Ta, Nb) também são empregados como modificadores, usualmente em combinação com PGMs (por exemplo, mistura de tungstênio e irídio) [23].

Um dos modificadores químicos mais utilizados é a mistura de nitrato de paládio com nitrato de magnésio (Pd-Mg), conhecido como “modificador universal” por ser capaz de estabilizar um grande número de elementos em diferentes matrizes. Entretanto, uma das limitações do uso deste modificador é sua alta força de estabilização, que traz como consequência o emprego de altas temperaturas de atomização e altos valores de massa característica, pois a perda do analito por difusão é mais acentuada quando altas temperaturas de atomização são empregadas [24].

Uma lista de critérios para a seleção de um modificador ideal pode ser proposta por Schlemmer e Welz [24]: permitir temperaturas de pirólise mais altas, o modificador deve estabilizar uma grande variedade de elementos, de modo a facilitar o estabelecimento de métodos que permitam a determinação simultânea de vários elementos na amostra; o reagente deve estar disponível em alta pureza para prevenir altos valores de branco; o modificador, que é adicionado em excesso, não pode conter nenhum elemento que possa vir a ser determinado em nível traço; o modificador não pode diminuir o tempo de vida do tubo de grafite e da plataforma; o modificador pode apenas dar uma contribuição mínima para o sinal de fundo.

Chumbo e cádmio são metais relativamente voláteis, portanto as determinações destes analitos por ET AAS são acompanhadas do uso de modificador químico, mais precisamente Pd e Mg. Antes era empregado o modificador dihidrogenofosfato de amônio para a determinação de chumbo, pois requeria menor gasto energético (menor temperatura) para a atomização, porém há bandas estruturadas do estiramento P–O que podem sobrepor o sinal analítico do chumbo em seu comprimento de onda mais sensível (217,0 nm), caso o corretor de fundo não seja adequado [18].

2. Proposta de Trabalho

Após o levantamento inicial dos principais constituintes e potenciais contaminantes dos solos na região de Ribeirão Preto, em particular, na região de recarga do Aquífero Guarani e em locais próximos a depósitos de lixo, o estudo foi dirigido a: (1) identificar a extensão da possível contaminação na camada superior do solo; (2) investigar a retenção e potencial mobilidade dos elementos-traço usando procedimentos de extração simples e sequenciais; (3) investigar as relações entre a capacidade de adsorção estimada, a concentração nominal do elemento-traço, e as propriedades físicas e químicas do solo.

3. Materiais e Métodos

Com o intuito de minimizar estatisticamente os erros presentes em quaisquer medidas realizadas, todas foram feitas em triplicata.

No preparo das soluções, foi utilizada água deionizada de alta pureza com resistividade de 18,2 M Ω cm, obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA).

Como o objetivo do trabalho é a determinação da concentração de metais traço, a vidraria e os recipientes utilizados foram lavados com Extran (Merck, Darmstadt, Alemanha) e, após a lavagem, foram imersos em solução de ácido nítrico (FMaia, Cotia, Brasil) 30% v/v, durante 48 horas, no mínimo. Em seguida, foram lavados com água deionizada e secos a temperatura ambiente.

Nos tópicos a seguir, há a discriminação detalhada dos procedimentos realizados durante este período.

3.1. Instrumentação

Para este trabalho foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 800 (PerkinElmer, Norwalk, EUA), com amostrador automático (*autosampler*) AS-800 para introdução das soluções, e um atomizador em tubo de grafite pirolítico aquecido transversalmente, com corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal. Uma HCL Lumina Lamp (PerkinElmer) para chumbo foi utilizada como fonte de radiação para a determinação deste elemento, operada com corrente de 10 mA. A linha analítica utilizada para todas as determinações de Pb foi em 283,3 nm, com largura (fenda) de banda espectral 0,7 nm. Os tubos de grafite possuem plataformas integradas com recobrimento pirolítico (PerkinElmer Part No. B3 000641). Como gás inerte de proteção e purga, argônio com pureza de 99,999% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado.

Para a determinação de chumbo pela técnica de ET AAS, alguns parâmetros foram estabelecidos no equipamento com o intuito de melhorar seu desempenho. Na Tabela 3 encontram-se o programa de tempo-temperatura utilizado durante a análise. Foram adicionados, em cada amostra, 5 μ g de Pd e 3 μ g de Mg como modificadores químicos.

Tabela 3. Programa de tempo-temperatura utilizado para a determinação de chumbo por ET AAS. O passo assinalado representa a etapa em que acontece a determinação do metal.

Passo	Temperatura (°C)	Rampa de aquecimento (s)	Tempo de permanência (s)	Vazão de gás (mL min ⁻¹)
Secagem 1	90	10	15	250
Secagem 2	130	15	15	250
Pirólise	a	10	20	250
Atomização	b	0	5	0
Limpeza	2450	1	3	250

a. Temperatura de pirólise varia entre 1000 e 1100 °C, conforme a matriz utilizada.

b. Temperatura de atomização varia entre 1700 e 1900 °C, conforme a matriz utilizada.

Para o ensaio de adsorção, o equipamento AAnalyst 800 foi operado no modo chama para a determinação dos elementos Pb e Cd. Para o cádmio, uma HCL Lumina Lamp foi utilizada como fonte de radiação e operada a uma corrente de 3 mA; a linha analítica de 326,1 nm com largura de banda espectral 0,7 nm foi escolhida. Não foi escolhida a linha mais sensível do cádmio (228,8 nm), pois esta apresentava altos valores de absorvância devido à sua alta concentração, o que não favorecia a linearidade necessária para cumprir a lei de Lambert-Beer. Para o chumbo, as mesmas descrições anteriores são válidas para esta técnica. A chama é composta de uma mistura de ar comprimido, obtido por um compressor, e acetileno (White Martins, São Paulo, Brasil). A taxa de aspiração das soluções foi de 100 $\mu\text{L s}^{-1}$, aproximadamente.

3.2. Reagentes

As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico. O ácido nítrico (Merck) utilizado foi destilado em um destilador de quartzo (Marconi, Piracicaba, Brasil), e a água deionizada foi obtida através do sistema Milli-Q, para a diluição das soluções padrões utilizadas. A solução padrão de chumbo de concentração $1000 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$ foi obtida pela Merck, enquanto a de cádmio, de mesma concentração, pela Fluka (Buchs, Suíça). Uma solução estoque $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ em 17 % de HNO_3) e outra de $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ em 15 % de HNO_3), ambas da Merck, foram utilizadas para a preparação de modificador químico em solução.

3.3. Materiais de referência e amostras

O material NIST SRM-2586, Elementos Traço em Solo contendo Chumbo de Tinta (National Institute for Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, EUA) e BCR-701, Sedimento de Lago - Elementos Traços Extraíveis (Community Bureau of Reference, BCR, Bruxelas, Bélgica) foram empregados para verificar a exatidão dos métodos propostos.

Foram coletadas amostras em sete diferentes pontos na cidade de Ribeirão Preto (SP) nos dias 11 de agosto de 2009 (amostra A), 11 de setembro de 2009 (amostras de B a E), e 6 de outubro de 2009 (amostras F e G), com o auxílio de um trado tipo holandês (SondaTerra, Piracicaba, Brasil), com capacidade de retirar 20 cm de profundidade de solo. O número de coletas e suas respectivas localizações se encontram na Tabela 4. Estes locais representam recarga ou afloramento do Aquífero Guarani; e aterros sanitários, atual e antigo (Figura 9).

Antes da caracterização dos solos, eles foram pré-tratados. Inicialmente, foram transferidos para cápsulas de porcelana e secos em estufa de secagem e esterilização modelo TE 393/2 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) por aproximadamente 24 horas a 80 °C. Posteriormente, as amostras foram peneiradas por uma peneira de inox de 2,00 mm em um agitador de peneiras para análise granulométrica série 03,08 (Bertel, Caieiras, Brasil), com a finalidade de remover materiais presentes no solo, como folhas e pedras; e moídas através de um moinho de bola, para conferir maior homogeneidade

Tabela 4. Números e locais das coletas realizadas na cidade de Ribeirão Preto.

Amostra	Número de coletas	Local da coleta	Coordenadas Geográficas
A	3	Rod. Mário Donegá	21°12'03,5" S 47°52'57,0" W
B	4	R. Leonardo Gonçalves	21°11'25,9" S 47°45'00,7" W
C	3	R. Arthur Fernandes de Oliveira	21°11'17,8" S 47°44'10,8" W
D	4	R. Ignácio Scandar	21°11'12,2" S 47°44'23,4" W
E	3	Rod. Abrão Assed	21°12'29,6" S 47°44'26,4" W
F	3	Av. Pres. Kennedy	21°12'23,4" S 47°46'09,9" W
G	3	Trevo Waldo Adalberto Silveira	21°12'18,5" S 47°45'36,4" W

Figura 9. Locais das coletas realizadas na cidade de Ribeirão Preto. O ponto A é o atual aterro sanitário; o B é uma lagoa de afloramento e recarga do Aquífero Guarani; C e D são pontos no Jardim Juliana e Jardim das Palmeiras, respectivamente; o E é um antigo aterro, desativado em 1989; F e G são pontos próximos ao Novo Shopping, que são áreas de recarga.

no diâmetro dos grãos, além de uma maior área superficial. Para a caracterização granulométrica, a parte de moagem não foi executada. Após este processo, eles foram armazenados em sacos de polietileno, com o cuidado de evitar grande quantidade de ar no interior, bem como umidade.

3.4. Caracterização dos solos

As características e as propriedades físico-químicas dos solos são indispensáveis quando quaisquer assuntos técnicos são abordados. O solo representa não apenas um dos recursos naturais mais imprescindíveis para manutenção e perpetuação da vida de ecossistemas, como a vitória de empreendimentos agropecuários e florestais [25]. Por isso, os solos coletados foram caracterizados segundo estes parâmetros: acidez ativa, análise granulométrica (peneiramento e método da pipeta), quantidade de matéria orgânica (MO) e capacidade de troca catiônica (CTC).

3.4.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica consiste em processos de determinação da massa de diversas faixas de dimensão de grãos do solo, em distribuição percentual. Representa a massa total ensaiada. Neste trabalho foram utilizados os métodos de peneiramento e da pipeta.

3.4.1.1. Peneiramento

Um agitador eletromagnético de peneiras foi empregado para as análises granulométricas, equipados com peneiras com os seguintes diâmetros de malha: 1000, 500, 250, 150, 106, 75, 53 μm e fundo.

Para a obtenção de um aproveitamento mais efetivo das análises, a regulagem do reostato deve ser realizada. O reostato possui a finalidade de variar a intensidade das vibrações, no qual, como regra geral, quanto mais fino o grão a ser peneirado, menor deverá ser a intensidade das vibrações.

Para a calibração, utiliza-se a malha mais fina (53 μm) e efetua-se um peneiramento até obter uma quantidade máxima de material peneirado nesta malha. Em seguida, é realizada uma série de peneiramentos utilizando uma quantidade conhecida do material por ela peneirado e o tempo que serão utilizados para a regulagem do reostato, o único fator que irá variar será a intensidade das vibrações. Com base nos resultados obtidos, regula-se o reostato de acordo com o peneiramento que apresentar o melhor rendimento, ou seja, a maior quantidade de material peneirado e varia-se o tempo, para assim otimizá-lo também. Com isso, o melhor resultado obtido para o reostato foi a vibração 5 e o tempo de duração do peneiramento 20 minutos.

3.4.1.2. Método da pipeta

Este procedimento é baseado na dispersão química, com a utilização de hidróxido de sódio, e física, por agitação mecânica, das partículas primárias (areia, silte e argila), seguida da combinação de tamisação e processo de sedimentação, para então quantificar a proporcionalidade de cada partícula (em porcentagem). A fração de areia é caracterizada por possuir diâmetro maior do que 53 μm , silte entre 53 e 0,2 μm ,

e argila menor do que 0,2 μm . A fração de argila é separada pelo princípio da lei de Stokes, a qual admite que a sedimentação e a resistência são inteiramente devidas à viscosidade do líquido, que as partículas são lisas e esféricas e que não há nenhuma interação entre as partículas na solução; a areia fica retida na peneira cujo diâmetro da malha é 53 μm ; e o silte é obtido pela diferença [25].

Para tal, transfere-se 20 g de solo seco para um béquer de 500 mL e é adicionado 100 mL de água deionizada e 10 mL de uma solução de NaOH (Carlo Erba, Milão, Itália) de concentração 1 mol L⁻¹. Agita-se com um bastão de vidro por aproximadamente dois minutos, e deixa-se em repouso durante uma noite, com o béquer coberto. No dia seguinte, a solução é agitada com um agitador elétrico por 15 minutos, e depois é transferida à peneira de 53 μm , colocada sobre um funil, tendo logo abaixo uma proveta de 1 L. O material retido é lavado e completa-se o volume da proveta até o aferimento. A peneira é levada à estufa até secagem e então pesa-se a massa de areia retida.

Uma prova em branco deve ser preparada para descontar a massa do dispersante (hidróxido de sódio) presente na dispersão filtrada. Agita-se tanto a prova em branco como a amostra por aproximadamente 20 segundos com um bastão de vidro, e ambas são deixadas em repouso. É necessário um controle da temperatura, pois esta influencia no tempo de permanência do repouso (Tabela 5). Passado o tempo de sedimentação, introduz-se uma pipeta de 50 mL, com o devido cuidado para não causar turbulência, até a profundidade de 5 cm e coleta-se a suspensão. Assim, transfere-se a uma cápsula de porcelana, a qual será deixada em uma estufa a 105 °C para secar completamente, ambas prova em branco e amostra. Depois de seco, deixa-se esfriando em dessecador e pesa-se a fração de argila. Como já foi discutido, a massa de silte é obtida pela diferença da massa de areia e de argila em relação à total utilizada [25].

Tabela 5. Tempo de sedimentação para a coleta da fração de argila ($\theta < 2 \mu\text{m}$) com pipeta à profundidade de 5 cm. Adaptado de [25].

Temperatura (°C)	Tempo de sedimentação	Temperatura (°C)	Tempo de sedimentação
19	4h 06'	23	3h 43'
20	4h 00'	24	3h 38'
21	3h 54'	25	3h 33'
22	3h 48'	26	3h 28'

3.4.2. Acidez ativa

O estudo da atividade hidrogeniônica (pH) do solo é importante, visto que este parâmetro permite realizar uma avaliação qualitativa da presença de certos metais contaminantes. Este fato se deve à relação existente entre a labilidade do metal no solo e o pH, pois quanto mais ácido está o local, maior é a chance de interação entre os prótons e as hidroxilas presentes na estrutura do grão, o que torna os outros cátions mais disponíveis. Por isso, estes podem ser lixiviados com facilidade por precipitações constantes, e apenas uma pequena fração deles permanece imobilizada no solo.

A acidez ativa do solo foi medida com o uso de um pHmetro PHS-3B da PHTEK. Seguidamente, o pHmetro foi calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7 (QEEL, São Paulo, Brasil), conforme indicações do fabricante.

As amostras de solo coletadas e com pré-tratamento foram submetidas ao procedimento adaptado de medida de acidez ativa, preparadas de acordo com as normas da EMBRAPA [25], cujos parâmetros encontram-se na Tabela 6.

A solução extratora de cloreto de cálcio tem concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, preparada a partir do sal $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ com grau de pureza de 99% da Merck. A acidez total foi determinada em solução salina porque apresenta certas vantagens em relação a mesma determinação em água deionizada: o pH nessa solução independe da época de amostragem do solo e é o que melhor reflete o grau de saturação de bases nos solos ácidos. Além disso, a relação solo:solução tem menor efeito na concentração de H^+ em solução.

Tabela 6. Parâmetro do método EMPRAPA para medidas de pH do solo.

Fração do solo	Extrator	Razão solo:extrator	Tempo de ensaio
< 2,0 mm	Solução de CaCl_2	10 mL : 25 mL	mistura e 30 min de repouso

3.4.3. Matéria orgânica e CTC

Estas análises foram realizadas em um laboratório certificado (Ribersolo – Laboratório de análise do solo e foliar), que segue o procedimento proposto pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). O procedimento está apresentado a seguir.

3.4.3.1. Matéria orgânica

O procedimento consiste na oxidação do carbono orgânico a dióxido de carbono por intermédio de íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), em meio fortemente ácido. A oxidação do carbono orgânico existente na amostra é equivalente ao dicromato reduzido, conforme a equação (4).

O excesso de íons dicromato é titulado com íons ferroso obtidos a partir de uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Na titulação, o carbono orgânico é determinado pela diferença entre a quantidade de Fe^{2+} gasta na titulação dos íons dicromato que restou após a oxidação do carbono na amostra, porém este procedimento considera todo o carbono da matéria orgânica como possuir estado de oxidação zero. Este método permite determinar a matéria orgânica ativa e facilmente decomponível no solo, mas não exclui carvão, por isso um fator de 1,724 é utilizado para a conversão do teor de carbono orgânico para a matéria orgânica, baseado no pressuposto de que a matéria orgânica do solo contém 58 % de carbono orgânico. Outro fator de correção (1,33) é aplicado, pois a oxidação da matéria orgânica não é completa [26].

O procedimento se segue com a medida de 1,0 cm^3 de solo seco e macerado, e sua posterior transferência a um erlenmeyer de 500 mL. Adiciona-se 10,0 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,167 mol L^{-1} e, rapidamente, adiciona-se 20 mL de H_2SO_4 concentrado. A agitação deve ser leve, e deixa-se a solução em repouso por 30 minutos. Então, há a adição de 200 mL de água destilada e posterior filtração através de papel de filtro de filtragem rápida, resistente ao ácido. Acrescenta-se 10 mL de H_3PO_4 concentrado e 2 a 3 gotas da solução de difenilamina para efetuar a titulação com a solução de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ até a viragem de azul para verde. Faz-se a prova em branco [26]. Para o cálculo da MO, utiliza-se a equação (5), na qual MO

representa a concentração de matéria orgânica (g dm^{-3}); V_{br} , o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco (cm^3); V_{am} , volume do mesmo gasto na titulação da amostra (cm^3); $C_{Fe^{2+}}$, a concentração da solução padronizada de Fe^{2+} (mol L^{-1}); V_{solo} , volume de solo adicionado (cm^3); e 6,88 é o fator que inclui a correção, bem como as conversões de unidades.

$$MO = \frac{(V_{br} - V_{am}) \times C_{Fe^{2+}} \times 6,88}{V_{solo}} \quad (5)$$

3.4.3.2. Capacidade de troca catiônica

A adsorção de cátions depende das cargas negativas não neutralizadas existentes na argila, que podem ser “trocadas” com as raízes das plantas para sua nutrição. Esse fenômeno de troca que as argilas possuem é conhecido como capacidade de troca catiônica (CTC) [7].

Portanto, a CTC representa a quantidade de íons positivos que podem ser retidos no solo através da atração eletrostática. Os cátions trocáveis são Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} e H^+ , visto que os quatro primeiros são cátions básicos e os dois últimos são ácidos [26].

O valor de CTC, portanto, é a soma das quantidades de bases trocáveis (SB) com a parte ácida ($H + Al^{3+}$) do solo. Nota-se que o hidrogênio, H, se encontra na forma não-dissociada, ligado a grupos funcionais de natureza orgânica ou mineral, e não é considerado trocável. Porém, ocorrendo uma neutralização, há liberação de sítios de troca de cátions na superfície das partículas de solo [26]. O valor de CTC é calculado segundo as equações (6) e (7) a seguir:

$$SB = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ \quad (6)$$

$$CTC = SB + H + Al^{3+} \quad (7)$$

A determinação das bases trocáveis é feita através da extração destes elementos com uma solução 1 N de acetato de amônio a pH 7,0 e a determinação dos seus teores no extrato, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica e um fotômetro de chama. Pesa-se 5,0 g de solo seco e macerado em um erlenmeyer de

125 mL. Adiciona-se 50 mL da solução de acetato de amônio 1 N e, então, agita-se por 10 minutos. Deixa-se decantar por dezesseis horas e, em seguida, retira-se uma alíquota de 10 mL do sobrenadante, e transfere-se para um frasco de 25 mL. Com o auxílio de uma micropipeta, transfere-se 0,5 mL desse extrato para um frasco de 15 mL e 4,5 mL de uma solução de lantânio a 0,177 % (400 mL da solução de La_2O_3 a 0,2 % + 50 mL de água deionizada) é adicionado. Efetua-se as leituras para determinação de cálcio e magnésio, com o auxílio do espectrofotômetro de absorção atômica. No extrato que sobrou no frasco de 25 mL, faz-se as leituras para determinação de potássio e sódio com o auxílio do fotômetro de chama [26].

A determinação da acidez potencial é feita através da medida da quantidade de base forte necessária para elevar o pH inicial do solo para o valor de pH igual a 7,0 utilizando acetato de cálcio. Pesa-se 5,0 g de solo seco e macerado em um erlenmeyer de 125 mL. Então, 100 mL da solução de acetato de cálcio 1 N é adicionado, com posterior agitação por 10 minutos. Deixa-se decantar por dezesseis horas e, em seguida, algumas gotas de fenolftaleína a 3 % são inseridas. Titula-se com a solução de NaOH 0,1 N até obter coloração rosa persistente. É necessário realizar uma prova em branco [26].

Com estas concentrações em mãos, é realizada a normalização destas para carga do íon igual a +1, e então soma-se as concentrações normalizadas para a obtenção da CTC. A unidade geralmente utilizada é $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, na qual o índice c corresponde à normalização efetuada [26].

3.4.4. Ensaio de adsorção de equilíbrio em lote

O ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*) consiste na exposição do solo pulverizado a uma solução, em concentrações variadas, até que se estabeleça o equilíbrio físico-químico, no qual o material sólido chega, em teoria, ao limite da capacidade de adsorção.

O ensaio mede a quantidade de soluto que pode ser adsorvido pela matriz sólida do solo, através do contato direto entre determinada quantidade de solo e uma solução contaminante, de concentração conhecida, por tempo pré-estabelecido. No momento em que o sistema entra em equilíbrio isotérmico, ocorre uma distribuição definida de soluto entre as fases líquida e sólida, para cada concentração de soluto.

Assim, a concentração do soluto remanescente na solução entra em equilíbrio dinâmico com a concentração do mesmo na superfície sólida [27].

O ensaio de adsorção em lote é normalizado pela ASTM D4319-93 (American Society for Testing Materials), o qual é simples de ser feito e de curta duração.

Certo volume de solução aquosa, que contém o soluto com concentração conhecida é misturada a uma massa de solo seco por um período de tempo determinado até que seja atingido o equilíbrio químico. Então, a solução é separada do adsorvente, por filtração, e analisada para determinação da mudança da concentração de soluto. As soluções foram feitas com nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) e cloreto de cádmio hemipentahidratado, $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$, da Sigma-Aldrich (Munique, Alemanha).

A quantidade de soluto adsorvida pelo adsorvente é, por hipótese, a diferença entre as concentrações inicial e final de soluto, multiplicada pelo volume de solução. O grau de adsorção é definido como a massa de soluto adsorvida normalizada em relação à massa seca de solo.

A relação entre o grau de adsorção e a concentração de soluto na solução em equilíbrio é conhecida por isoterma de adsorção. Diversas isotermas definem o equilíbrio isotérmico de adsorção. A quantidade de material adsorvido em determinada quantidade de adsorvente aumenta com o aumento da concentração, mas não necessariamente em proporção linear. Os principais modelos utilizados para isotermas de adsorção são os modelos linear, de Langmuir, e de Freundlich. Os três modelos admitem que na adsorção deposita-se uma única camada de moléculas de soluto sobre a superfície do sólido. A Figura 10 apresenta as isotermas de forma esquematizada.

Figura 10. Isotermas de adsorção. Adaptado de [28].

Para conhecer como é o comportamento do solo em questão, os dados obtidos neste ensaio são submetidos a relações, exibidas na Tabela 7. Portanto, aquela em que os dados apresentarem melhor coeficiente de correlação linear, será a isoterma que melhor define este solo.

Tabela 7. Equações relativas às isotermas linear, Langmuir e Freundlich.

Isoterma	Equação da isoterma
Linear	$S = K_d \cdot C_e$
Langmuir	$\frac{1}{S} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \frac{1}{C_e}$
Freundlich	$\log S = \log K_f + \varepsilon \log C_e$

3.5. Extrações

Com o intuito de determinar a concentração dos metais presentes no solo, foram realizados os procedimentos de extração sequencial e digestão total, descritos adiante.

3.5.1. Extração sequencial

Os protocolos BCR foram desenvolvidos por uma comissão europeia *Community Bureau of Reference*, em 1987, atualmente conhecida como *Standard, Measurements and Testing Programme*. A intenção foi aproximar os vários métodos de extração sequencial utilizados pelos laboratórios para solos e sedimentos, desenvolvendo um procedimento padrão [29].

Na extração sequencial, as amostras de solo e/ou sedimentos são tratadas com uma sucessão de reagentes com a finalidade de extrair metais em concentração traço. Os reagentes são adicionados sequencialmente, dissolvendo as diferentes fases dos sedimentos. Cada fase de extração pode ser classificada de acordo com as etapas utilizadas na extração, de um total de 3 etapas [29]. O protocolo original estabelece que na segunda etapa utilize uma solução de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,1 M, porém este foi revisado e, portanto, utilizou-se a concentração de 0,5 M para obter uma melhor extração [30], como pode ser observado na Tabela 8. A quarta etapa, que corresponde

Tabela 8. Protocolo BCR de extração sequencial para 1 g de amostra utilizado neste trabalho.

Etapa	Reagentes	Volume (mL)	Temperatura (°C)	Tempo de extração
1	CH ₃ COOH 0,11 mol L ⁻¹	40	22 ± 5	Agitação por 16 h
2	NH ₂ OH.HCl 0,5 mol L ⁻¹ (pH = 1,5)	40	22 ± 5	Agitação por 16 h
3	H ₂ O ₂ 30 %	10	22 ± 5	Digestão por 1 h (agitação manual esporadicamente)
			85 ± 2	Digestão por 1 h
		10	85 ± 2	Digestão até secar
	NH ₄ OAc 1 mol L ⁻¹ (pH = 2)	50	22 ± 5	Agitação por 16 h
4	Método USEPA 3050B			

à fração residual, não possui um procedimento padrão, portanto pode-se escolher um método de digestão mais apropriado em relação aos analitos de interesse. No início do trabalho, foi proposta a digestão em água régia (proporção 1:3 de HNO₃ e HCl, respectivamente), porém comparamos em laboratório que não houve diferença significativa entre este método e o USEPA 3050B, sendo que este último usa apenas ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, uma mistura menos agressiva do que água-régia, além de um volume menor de ácidos.

Na primeira etapa determinam-se os metais solúveis em água e ácido fraco e que são fracamente retidos na superfície dos solos/sedimentos. Na segunda etapa determinam-se os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras. Na terceira etapa a matéria orgânica é degradada sob condições oxidantes e podem-se extrair, também, metais ligados a sulfetos. Na quarta etapa determinam-se os metais traço que se encontram inclusos ou como parte da estrutura cristalina dos minerais e que não são facilmente desprendidos sob condições ambientais normais [29].

O procedimento pede 1 g de amostra de solo com a adição de 40 mL de solução de ácido acético (CH₃COOH) 0,11 mol L⁻¹ da Merck em um frasco com tampa (frasco tipo Falcon de 50 mL) e colocado para agitar em uma mesa agitadora modelo TE-1401 da Tecnal por 16 horas, a temperatura ambiente. Retira-se o sobrenadante

por centrifugação, com rotação de 5000 rpm durante 7 minutos com centrífuga Hettich (Alemanha) em todas as etapas, e, em seguida, foi adicionado 40 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck) acidificado com uma solução de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol L^{-1} (Merck) até pH 1,5; deixando a amostra por mais 16 horas na mesa agitadora e temperatura ambiente. O próximo passo é a adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Carlo Erba) 30% v/v a temperatura ambiente, com agitação manual esporádica por uma hora. Depois, a amostra é colocada em um banho preparado com água e um béquer por uma hora em digestão, na temperatura de aproximadamente 90°C e, em seguida, foi adicionado 10 mL de H_2O_2 30% v/v e deixar à mesma temperatura até próximo a secar a amostra. Com o término, é adicionado 50 mL de solução de acetato de amônio (NH_4OAc) 1 mol L^{-1} (J. T. Baker, Phillipsburg, EUA) e colocada para agitação por 16 horas em temperatura ambiente. O último passo, como mencionado acima, foi adaptado para o procedimento do método USEPA 3050B, que será descrito no próximo tópico.

Silveira *et al* [31] propôs um método de extração sequencial o qual fosse adequado a solos de regiões tropicais, ricos em óxidos de manganês e ferro, visto que a maioria das extrações foram desenvolvidas em solos de região temperada. A Tabela 9 apresenta as etapas propostas por este grupo. O método foi proposto para o fracionamento sequencial de Zn e Cu, e foi avaliado neste trabalho sua viabilidade para os elementos Pb e Cd.

Tabela 9. Etapas da extração sequencial para Zn e Cu em solos de regiões tropicais para 1 g de solo. Adaptado de [31].

Etapa	Reagentes	Volume (mL)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo de extração
1	CaCl_2 0,1 M	15	ambiente	Agitação por 2 h
2	NaOAc 1 M (pH 5)	30	ambiente	Agitação por 5 h
3	NaOCl (pH 8,5)	5	$90\text{--}95^\circ\text{C}$	Digestão 30 min
4	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,05 M (pH 2)	30	ambiente	Agitação por 2 h
5	ác. oxálico 0,2 M + oxalato de amônio 0,2 M (pH 3)	30		Agitação por 2 h, escuro
6	HCl 6M	40	ambiente	Agitação por 24 h
7	USEPA 3050B			

O procedimento é similar ao apresentado pelo protocolo BCR revisado: adiciona-se 1 g de solo em um frasco tipo Falcon de 50 mL e, em seguida, o volume indicado da solução extratora. Agita-se pelo tempo determinado e, então, a mistura é centrifugada para a separação do sobrenadante, o qual será analisado posteriormente. Como a concentração de hipoclorito de sódio não foi especificada, utilizou-se a solução cuja concentração é 6 % m/v.

As etapas correspondem, respectivamente, aos metais (1) solúveis-trocáveis, (2) adsorvidos na superfície, (3) ligados à MO, (4) ligados a óxidos de Mn, (5) ligados a óxidos de Fe pouco cristalinos, (6) ligados a óxidos de Fe cristalinos, e (7) fração residual [31].

Os reagentes utilizados que não foram listados anteriormente são: NaOAc (Carlo Erba), NaOCl (Vetec), ácido oxálico (Merck), oxalato de amônio (Carlo Erba) e ácido clorídrico (Merck).

3.5.2. Digestão ácida

Para a digestão ácida do solo utilizou-se o método da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos USEPA 3050B [32], que consiste na digestão por ácido nítrico (HNO_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 % v/v.

Para cada amostra, 1 g do solo seco e macerado é transferido para um frasco digestor, colocando, em seguida, 10 mL de HNO_3 1:1 v/v. As amostras são submetidas a aquecimento a 95 ± 5 °C e refluxo por 15 minutos, sem deixar ferver. Após o arrefecimento, adiciona-se mais 5 mL de HNO_3 concentrado e refluxo por 30 minutos. Se houver produção de vapor marrom (NO_2), repete-se a etapa anterior até que não haja mais a liberação destes, indicando o término da reação. Então, deixa-se a amostra a 95 ± 5 °C por duas horas ou até o volume reduzir a 5 mL, o que ocorrer primeiro. Após esfriar novamente, adiciona-se 2 mL de água Milli-Q e 3 mL de H_2O_2 30 % v/v, e leva-se a aquecimento de aproximadamente 50 °C. Continua-se a adição de H_2O_2 30 % v/v de 1 em 1 mL, não mais que 10 mL, até que a efervescência seja mínima ou nula. Após, deixa-se o sistema em aquecimento por duas horas ou até o volume reduzir-se a aproximadamente 5 mL. Por fim, dilui-se a amostra, a temperatura ambiente, para 100 mL com água Milli-Q. As partículas sólidas foram removidas por centrifugação. As soluções resultantes foram diluídas conforme a necessidade, e posteriormente analisadas por ET AAS.

3.5.3. Ensaio de biodisponibilidade

O termo biodisponibilidade oral é definido como a fração da dose administrada que atinge a circulação sanguínea a partir do trato gastro-intestinal. Portanto, a dosagem de determinado composto ou elemento em sangue permite avaliar se o indivíduo teve exposição recente e se absorveu o metal. Para associar estes parâmetros com a sua fonte, diversos meios, como ar, água, solos, sedimentos e alimentos, podem ser amostrados e analisados. Dentre essas matrizes, solos são analisados com grande frequência, principalmente por métodos recomendados para tal finalidade, como os propostos pela USEPA. A biodisponibilidade depende também da especiação deste elemento, isto é, das fases em que ele se encontra nos solos, e não somente da sua concentração total [14].

A Tabela 10 apresenta uma relação entre biodisponibilidade e a forma de ocorrência de chumbo, que se refere aos minerais em que ele se encontra, tamanho de partícula, se livre ou encapsulado por minerais ou materiais provenientes da metalurgia do chumbo, chamado de escória.

Como já foi mencionado, a maior parte dos estudos de avaliação de risco ambiental está tradicionalmente calcada em análises químicas totais, especiação química e extração sequencial de fases geoquímicas com elevado potencial de biodisponibilidade. Entretanto, essas abordagens analíticas não permitem a avaliação da toxicidade mista decorrente da atuação simultânea de distintos poluentes presentes no ambiente, bem como não levam em consideração seus efeitos ecológicos sobre a pedosfera. Portanto, o que possuímos é apenas uma estimativa, geralmente superestimada, da biodisponibilidade.

Não existe um protocolo específico para a extração com EDTA (do inglês *ethylenediaminetetraacetic acid*), porém existem vários trabalhos na literatura que propõem diversos agentes complexantes para atingir este objetivo [33, 34]. Sahuquillo *et al* [35] reúne diversos ensaios de extração e lixiviação, como mostra a Figura 11, entre eles os mais utilizados. Para este trabalho, foi escolhida a extração que utiliza solução do sal de ácido etilenodiaminotetracético.

Pesou-se 1 g de solo seco e macerado e, a ele, foi adicionado 10 mL de solução de EDTA (Merck) 0,05 M. A misturada ficou em agitação por 24 horas. Então, a solução extratora foi separada do sólido por centrifugação, a 5000 rpm durante 7 minutos), e então a concentração do analito foi mensurada por ET AAS.

Tabela 10. Tipo de ocorrência do chumbo, fórmula química e produtos de solubilidade dos minerais e a biodisponibilidade. Adaptado de [2].

Ocorrência	Fórmula química	log K _{ps}	Biodisponibilidade
Minerais			
Anglesita	PbSO ₄	7,7	Média
Cerussita	PbCO ₃	12,8	Alta
Galena	PbS	-27,5	Baixa
Fluorpiromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ F	-71,6	Baixa
Hidroxiapiromorfita	Pb ₃ (PO ₄) ₃ OH	-76,8	Baixa
Cloropiromorfita	Pb ₃ (PO ₄) ₃ Cl	-84,4	Baixa
Hinsdalita	PbAl ₃ (PO ₄)(OH) ₆ SO ₄	-99,1	Baixa
Plumbogumita	PbAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ H ₂ O	-99,3	Baixa
Corkita	PbFe ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	-112,6	Baixa
Tamanho de partícula			
Grande			Baixa
Pequena			Alta
Encapsulamento			
Quartzo			Baixa
Material amorfo (escória)			Média
Óxidos de Fe-Pb			Média
PbO			Alta

Figura 11. Testes de lixiviação e extração mais empregadas. Adaptado de [35].

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização dos solos

4.1.1. Análise granulométrica

Os resultados obtidos pelos métodos de peneiramento e da pipeta estão demonstrados pelas Figuras 12 e 13, respectivamente. Pelo fato da coleta dos solos ocorrer na superfície, basicamente amostras dos horizontes O e A, nota-se que há predominância de grãos maiores (areia), em relação às menores frações. Pelos dados do método da pipeta, é possível classificar os solos de acordo com o triângulo de classificação textural (Figura 14). Os diagramas triangulares baseiam-se, como o nome indica, num triângulo em que cada vértice corresponde a 100% de uma classe textural elementar (por exemplo, areia, silte e argila). O lado oposto do triângulo corresponde a 0%. Assim, o triângulo base é dividido em pequenos triângulos com uma unidade de lado. Portanto, conclui-se que as amostras A, B e C são franco-arenosas; D e F são arenosas, E é franca; e G é areia franca.

Figura 12. Relação entre as massas de diferentes diâmetros de grãos obtidos pelo método de peneiramento.

Figura 13. Relação entre as massas de areia, silte e argila presente nas amostras, obtidas pelo método da pipeta.

Figura 14. Triângulo de classificação textural de solos [36].

4.1.2. Acidez ativa, matéria orgânica e CTC.

Na Tabela 11 estão listados os resultados obtidos pelos procedimentos descritos nos itens 3.4.2 e 3.4.3, inclusive a concentração encontrada de chumbo em solo (em μg de Pb por grama de solo) para investigar as relações existentes entre estes parâmetros. Nota-se que não há uma relação direta, neste caso, entre o pH e os

demaís parâmetros. Porém, a quantidade de matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica apresentam estreita relação positiva e diretamente proporcional.

Tabela 11. Valores de pH, matéria orgânica, CTC e concentração média da digestão total (ácida) das amostras. (n = 3)

Amostra	pH	MO (g dm ⁻³)	CTC (mmol _c dm ⁻³)	DT (µg g ⁻¹)
A	5,32 ± 0,01	22	48	19,0 ± 3,9
B	5,42 ± 0,07	16	41	16,2 ± 0,9
C	6,96 ± 0,04	13	33	15,1 ± 4,7
D	5,88 ± 0,03	17	32	17,0 ± 0,1
E	6,45 ± 0,02	24	53	17,5 ± 2,1
F	6,65 ± 0,03	12	27	9,48 ± 0,6
G	4,78 ± 0,03	14	31	6,44 ± 0,29

Na Figura 15 pode-se visualizar o comportamento que existe entre a quantidade de chumbo presente no solo, em comparação com os três parâmetros aqui discutidos. Nota-se que a relação entre a concentração deste metal com o pH não é observada (Figura 15a), porém é diretamente proporcional à matéria orgânica e CTC (Figura 15b). Há um aumento da concentração com a MO, pois esta promove a quelação dos íons Pb, estabilizando-os na superfície do solo; enquanto que na CTC, pela própria definição, se há maior troca de íons pelo solo, maior será a chance de encontrar íons contidos nela. Com relação ao pH, esperava-se encontrar uma relação similar, visto que em solos mais ácidos há maior lixiviação de metais, que pode ser observado pelo menor ponto. Para o Cd, não foi possível realizar sua determinação, como será apresentado no item 4.2.

4.1.3. Ensaio de adsorção

Uma amostra de solo (massa 1 g) foi submetida a 10 mL de solução de Pb e Cd, com concentrações aproximadas de 1000 e 800 mg L⁻¹, respectivamente, ambas com pH 5,5 (pouca acima da média obtida neste trabalho) e durante diferentes tempos de agitação para obter o tempo mínimo

Figura 15. Relação entre a concentração de chumbo e: (a) pH, e (b) matéria orgânica e CTC.

de permanência em contato com o solo para que a concentração de equilíbrio fosse determinada [37]. Os tempos de agitação foram 2, 3, 5 e 7 horas. O melhor tempo é definido por aquele em que não há variação maior do que 5 % em relação ao seu posterior. O perfil é observado pela Figura 16, e nota-se que em duas horas de agitação há uma constância nos dados, portanto este foi o tempo escolhido.

Figura 16. Estudo para o tempo de equilíbrio para o ensaio de adsorção para chumbo (-■-) e cádmio (-●-).

Com isso, foi realizado o ensaio para as amostras da lagoa de afloramento do Aquífero Guarani e do Jardim Juliana, respectivamente amostras B e C, por serem pontos de maior interesse. As concentrações variaram entre 250 e 1000 mg L⁻¹ para o Pb e de 200 a 800 mg L⁻¹ para Cd, com duas horas de agitação. Todas as medidas

foram feitas pela técnica de espectrometria de absorção atômica em chama com taxa de aspiração $100 \mu\text{L s}^{-1}$.

Com as concentrações obtidas, foram feitos os cálculos de coeficiente de correlação linear para as três isotermas anteriormente mencionadas, que se encontram na Tabela 12. Como pode ser notado, o melhor coeficiente de correlação linear foi obtido pela isoterma de Langmuir em todos os casos. Este modelo baseia-se na suposição em que a adsorção máxima corresponde ao ponto no qual as moléculas ou íons em solução saturam a superfície do adsorvente [38], portanto encontra-se um grau de adsorção limitante. Este comportamento pode ser observado na Figura 17, a qual representa a isoterma de Langmuir aplicada nas amostras. As isotermas de adsorção não podem ser analisadas como se não apresentassem nenhum mecanismo específico de adsorção, mas como um modelo que pode ser usado como ferramenta de previsão. A taxa de adsorção está relacionada à carga eletrostática das partículas que constituem os materiais geológicos. Em geral, as cargas eletrostáticas em solos de clima tropical são variáveis (positiva e negativa), sendo resultantes da conformação mineralógica e do pH. Neste estudo, nota-se que o chumbo adsorve-se com extrema facilidade na superfície dos grãos. As figuras de mérito para obtidas por este ensaio encontram-se na Tabela 13.

Tabela 12. Coeficientes de correlação linear obtidos através das equações linear, de Langmuir e de Freundlich, para chumbo e cádmio.

Local (elemento)	Linear	Langmuir	Freundlich
Jd. Juliana (Pb)	0,857	0,900	0,886
Jd. Juliana (Cd)	0,977	0,988	0,984
Lagoa (Cd)	0,986	0,996	0,993

Tabela 13. Figuras de mérito para a determinação de chumbo e cádmio por F AAS no ensaio de adsorção tipo lote.

Elemento	Pb		Cd
Faixa de concentração (mg L^{-1})	100 - 400	400 - 1000	100 - 1000
Coef. Corr. Linear	0,995	0,997	0,9998
RSD (%)	0,34	0,62	0,88
LOD (mg L^{-1})	0,27	0,59	8,57
LOQ (mg L^{-1})	0,90	1,98	28,6
Conc. característica (mg L^{-1})	1,98	4,36	21,0

Figura 17. Isotermas de Langmuir de Pb e Cd em pH 5,5 e 2 horas de agitação: (-■-) Jd. Juliana Pb; (-●-) Lagoa Cd; (-▲-) Jd. Juliana Cd.

4.2. Digestão ácida, protocolo BCR e ensaio de biodisponibilidade

Para estimar a viabilidade da utilização da técnica de ET AAS para a determinação de ambos os metais, as figuras de mérito obtidas para a análise da digestão total são encontradas na Tabela 14. Com estes parâmetros conhecidos, fez-se a determinação de chumbo e cádmio para as amostras de digestão total. Não houve dificuldade para a determinação de chumbo, cujas concentrações encontravam-se dentro da curva de calibração e acima do limite de quantificação (LOQ), conforme dados apresentados na Tabela 14. Porém, a digestão total do cádmio apresentou valores inferiores ao limite de detecção (LOD), o que inviabilizou o estudo das extrações sequenciais e de biodisponibilidade. Portanto, para este elemento foi feito apenas o ensaio de adsorção.

Como foi descrito na seção 1.3, a otimização do processo de pirólise e atomização foi realizada para as soluções da extração sequencial BCR e biodisponibilidade. No *software* do programa são sugeridas condições para soluções em HNO_3 0,2 % que é próximo ao meio da digestão total USEPA 3050B (~ 0,3 %), portanto para esta não foi feita a otimização.

Tabela 14. Figuras de mérito para a determinação de chumbo e cádmio por ET AAS na determinação da concentração total (digestão ácida).

Elemento	Pb	Cd
Faixa de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10 - 50	1 - 5
Coef. Corr. Linear	0,999	0,994
RSD (%)	1,78	1,30
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,56	0,018
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,9	0,061
Massa característica (pg)	43,2	1,44

As curvas de pirólise e atomização do chumbo estão representadas na Figura 18. Para a pirólise, a temperatura ótima é a anterior que começa a queda de absorvância; enquanto para a atomização é a que apresenta a melhor relação entre: maior absorvância e melhor sinal transiente [18].

Para exemplificar o aspecto do sinal transiente para a obtenção desta temperatura ótima, a Figura 19 ilustra os sinais obtidos com a temperatura de atomização 1500 e 1700 °C, com temperatura fixa de pirólise 1000 °C e matriz cuja solução é ácido acético 0,11 mol L⁻¹. Nota-se que, apesar de apresentarem absorvâncias integradas muito próximas (0,1102 e 0,1125 A-s, respectivamente), o perfil do pico transiente da Figura 19b é mais simétrico e retorna a linha de base, diferente do apresentado pela Figura 19a, o que resulta na temperatura de 1700 °C como ótima. Portanto, as temperaturas ótimas encontradas para cada etapa da extração sequencial de chumbo, bem como a do ensaio de biodisponibilidade, tanto para a pirólise quanto para a atomização, se encontram na Tabela 15.

Tabela 15. Temperaturas ótimas de pirólise e atomização de Pb das 3 etapas de extração sequencial BCR e do ensaio de biodisponibilidade.

Procedimento	T pirólise (°C)	T atomização (°C)
Etapa 1 (BCR)	1000	1700
Etapa 2 (BCR)	1100	1800
Etapa 3 (BCR)	1000	1800
Biodisponibilidade	1100	1800

Figura 18. Curvas de pirólise e atomização para uma solução de 50 µg L⁻¹ de solução padrão de Pb em uma solução de: —■— ácido acético 0,11 M (1^a etapa da extração sequencial BCR); —▲— NH₂OH.HCl 0,5 M (2^a etapa); e —●— NH₄C₂H₃O₂ 1 M (3^a etapa); —◆— EDTA 0,05 M. Temperatura de atomização para a curva de pirólise = 1900 °C; temperatura de pirólise para a curva de atomização = 1000 °C.

Figura 19. Sinais transientes obtidos da atomização de Pb na matriz de ácido acético (etapa 1 protocolo BCR) nas temperaturas: (a) 1500 °C e (b) 1700 °C, e temperatura de pirólise 1000 °C. A linha contínua representa a absorvância do analito, enquanto a tracejada, a correção do fundo.

Com esses dados em mãos, as determinações de chumbo ocorreram de acordo com esses parâmetros de temperatura.

Para validar o método aplicado neste trabalho, os materiais certificados NIST SRM-2586 e BCR-701 foram submetidos aos mesmos protocolos que as amostras. Os

resultados obtidos encontram-se na Tabela 16. Ressalta-se que o único valor discrepante é o apresentado pela segunda etapa do protocolo BCR revisado. Era esperada uma variação, visto que a concentração da solução extratora é diferente (ao invés de utilizar 0,1 M de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, foi preparada uma solução 0,5 M). Porém, era esperado um acréscimo na extração, e não um decréscimo, por utilizar maior concentração de extrator. Portanto, pode-se atribuir em uma supressão do sinal analítico, para o caso do chumbo, provavelmente pela presença de maior quantidade de cloro, o qual diminui a sensibilidade deste elemento. As determinações das extrações, bem como digestão total, se encontram na Tabela 17.

Tabela 16. Comparação dos valores certificados dos materiais NIST SRM-2586 e BCR-701 com os obtidos neste trabalho ($n = 2$).

Material	Concentração de chumbo (mg kg^{-1})	
	Certificada	Experimental
NIST SRM-2586	$432,17 \pm 17$	$412,1 \pm 21,9$
BCR-701	Etapa 1	$3,18 \pm 0,21$
	Etapa 2	126 ± 3
	Etapa 3	$9,3 \pm 2,0$

Percebe-se que há concordância nas amostras A, B, C, E e G; fato que corrobora a aplicação destes métodos analíticos para a determinação de metais em diferentes etapas, bem como sua determinação total. A discrepância encontrada em F pode ter ocorrido devido a alguma etapa de extração, pois a diferença não é grande. Por outro lado, a amostra D demonstrou uma grande variação, que pode ser atribuído a granulometria, pois ela contém a maior fração de areia entre todas.

Com o intuito de comparar ambos os métodos aplicou-se o teste t emparelhado. Ele é definido pela equação (8), na qual t é o termo de Student, d é a média das diferenças entre as medidas, n o número de variáveis e s_d o desvio-padrão.

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d} \quad (8)$$

Para seis graus de liberdade (relativo a sete amostras) e $P = 0,02$, o valor tabelado de t é igual a 3,143. Para que esta condição seja verdadeira, o valor

Tabela 17. Concentração de Pb nas extrações e digestões realizadas. A nomenclatura BCR entende-se por cada etapa da extração sequencial do protocolo BCR; BCR_T é a soma das concentrações obtidas na extração sequencial; DT, o resultado obtido pela digestão total (ácida) pelo protocolo USEPA 3050b; e BD é a fração que corresponde ao chumbo biodisponível ($n = 3$).

Amostra	BCR 1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	BCR 2 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	BCR 3 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	BCR 4 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	BCR _T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DT ($\mu\text{g g}^{-1}$)	BD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	0,02 ± 0,004	2,97 ± 0,01	2,63 ± 0,02	9,69 ± 0,33	15,3 ± 0,4	19,0 ± 3,9	2,69 ± 0,18
B	0,16 ± 0,01	1,47 ± 0,06	5,08 ± 0,05	9,48 ± 0,21	16,2 ± 0,1	16,2 ± 0,9	1,17 ± 0,01
C	0,17 ± 0,01	3,35 ± 0,24	1,04 ± 0,01	5,35 ± 0,30	10,4 ± 0,2	15,1 ± 4,7	2,00 ± 0,003
D	0,12 ± 0,004	0,68 ± 0,05	2,41 ± 0,04	7,47 ± 0,01	10,7 ± 0,02	17,0 ± 0,1	1,53 ± 0,16
E	0,05 ± 0,003	1,37 ± 0,01	4,77 ± 0,02	10,2 ± 0,1	16,3 ± 0,1	17,5 ± 2,1	1,84 ± 0,02
F	0,29 ± 0,01	1,29 ± 0,04	1,32 ± 0,05	3,49 ± 0,35	6,39 ± 0,59	9,48 ± 0,60	1,31 ± 0,06
G	0,49 ± 0,01	0,27 ± 0,03	1,42 ± 0,05	4,48 ± 0,06	6,66 ± 0,06	6,44 ± 0,29	1,15 ± 0,04

calculado deve ser menor do que o tabelado. Com os dados da Tabela 17, chega-se ao resultado de $t = 2,88$, mostrando que não existe diferença significativa entre os dois métodos.

Foi aplicado o teste F para avaliar a precisão entre os dois métodos, desta vez para cada amostra, conforme a equação (9), na qual F é o fator a ser determinado, s_A e s_B são cada um dos desvios-padrões de uma mesma amostra para dois métodos diferentes. O maior desvio sempre será o numerador.

$$F = \frac{s_A^2}{s_B^2} \quad (9)$$

Para um valor de $F = 99,0$ que corresponde a 1% de probabilidade, para cinco das sete amostras não há diferença significativa entre as precisões.

As determinações de chumbo para a extração sequencial modificada para solos de regiões tropicais são observadas na Tabela 18. Essa comparação foi realizada, pois a maioria dos métodos de extração sequencial não faz distinção entre os metais associados aos óxidos amorfos ou pobremente cristalinos, e as formas cristalinas. A mineralogia de solos tropicais é dominada por óxidos de Fe e Mn, como os solos do Estado de São Paulo, que possuem altos teores de óxidos de Fe e Mn. Do ponto de vista químico, os minerais pobremente cristalinos são de longe os componentes mais ativos nos ciclos geoquímicos dos elementos traço. Embora neste estudo de Silveira e colaboradores [31] os resultados obtidos para Zn e Cu tenham sido satisfatórios, não foi possível observar uma comparação direta entre os dois métodos, visto que apenas a amostra C apresentou valores equivalentes. Seriam necessários estudos posteriores para adequar o procedimento para chumbo.

Para os valores do teste de biodisponibilidade, realizados com uma solução de EDTA, nenhuma surpresa foi encontrada. O elemento chumbo possui baixa mobilidade nos solos devido a sua conversão em espécies mais estáveis, resultando em uma baixa biodisponibilidade. Os valores em porcentagens variaram de 7 a 18%, valores aproximados das etapas 1 e 2 do protocolo BCR.

Pela CETESB, órgão público que, além de outras áreas, define as dosagens de referência de metais no solo do Estado de São Paulo, o valor de referência para o

Tabela 18. Concentração de Pb na extração sequencial modificada para solos tropicais. A nomenclatura Etapa corresponde a cada etapa da extração sequencial proposto por Silveira *et al* e Ext Total, a soma das concentrações obtidas na extração sequencial; DT, o resultado obtido pela digestão total (ácida) pelo protocolo USEPA 3050b.

Amostra	Etapa 1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Etapa 2 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Etapa 3 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Etapa 4 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Etapa 5 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Etapa 6 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Etapa 7 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ext Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DT ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	$0,22 \pm 0,14$	< LOD	$6,54 \pm 0,65$	$0,22 \pm 0,003$	$8,06 \pm 0,08$	$10,9 \pm 0,1$	$4,17 \pm 0,04$	$30,1 \pm 0,5$	$19,0 \pm 3,9$
B	$0,17 \pm 0,02$	< LOD	$2,53 \pm 0,36$	$0,51 \pm 0,01$	$6,27 \pm 0,45$	$2,90 \pm 0,78$	$0,85 \pm 0,18$	$13,2 \pm 0,5$	$16,2 \pm 0,9$
C	$0,14 \pm 0,001$	< LOD	$5,27 \pm 0,54$	$0,49 \pm 0,02$	$6,93 \pm 3,14$	$1,66 \pm 0,22$	$0,96 \pm 0,90$	$15,4 \pm 3,0$	$15,1 \pm 4,7$
D	$0,12 \pm 0,01$	< LOD	$5,19 \pm 2,05$	$0,36 \pm 0,03$	$9,42 \pm 2,12$	$6,01 \pm 0,52$	$1,91 \pm 0,36$	$23,0 \pm 3,3$	$17,0 \pm 0,1$
E	$0,11 \pm 0,01$	< LOD	$3,27 \pm 0,07$	$0,28 \pm 0,08$	$7,23 \pm 0,28$	$11,3 \pm 0,4$	$1,08 \pm 0,22$	$23,3 \pm 0,2$	$17,5 \pm 2,1$
F	$0,20 \pm 0,09$	< LOD	$6,92 \pm 3,56$	$0,71 \pm 0,04$	$7,00 \pm 1,13$	$4,70 \pm 0,70$	$0,88 \pm 0,46$	$20,4 \pm 4,8$	$9,48 \pm 0,60$
G	$0,13 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,02$	< LOD	$1,33 \pm 0,03$	$8,30 \pm 0,13$	$3,06 \pm 0,20$	$0,27 \pm 0,06$	$13,2 \pm 0,1$	$6,44 \pm 0,29$

Estado de São Paulo é de 17 μg de chumbo por grama de solo, e 0,5 μg de cádmio por grama de solo. No caso do cádmio, é raro encontrar concentrações significativas a não ser próximo a locais onde há um descarte inapropriado, por isso a uma concentração ínfima ou ausência deste nos locais de coleta era esperada. Todas as amostras se encontram próximas deste padrão em relação ao Pb. As amostras F e G apresentaram valores abaixo de 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estes valores podem ser atribuídos ao fato de solos escavados foram adicionados no local, provavelmente, solos do horizonte B ou C. Se o solo adicionado for proveniente de horizontes mais profundos, estes apresentam menor teor de metais traço, o que corresponderia ao valor encontrado. A Figura 20 exibe a concentração total de Pb determinado pelo método USEPA 3050B com destaque ao valor de referência estabelecido pela CETESB.

Figura 20. Gráfico em barras das concentrações de Pb, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidas no método de digestão ácida USEPA 3050B em comparação ao valor de referência estabelecido pela CETESB (17 $\mu\text{g g}^{-1}$).

5. Conclusões

Os resultados aqui apresentados mostram que os objetivos propostos inicialmente pelo projeto foram alcançados. Não foi possível identificar, na região de recarga e afloramento do Aquífero Guarani, contaminação com chumbo e cádmio. Os valores encontrados para Pb estão de acordo com o valor de referência para o Estado de São Paulo, e para cádmio não foi detectado em concentrações significativas. A aplicação do Protocolo BCR confirmou a baixa mobilidade do chumbo, que se converte em espécies mais estáveis, uma vez disperso no ambiente. No estudo das isotermas, fica evidenciado que o solo da região possui uma elevada área superficial, visto que a isoterma de Langmuir preconiza um máximo de saturação na superfície.

Foi possível estabelecer algumas relações entre as propriedades físicas e químicas com o analito: a correlação existente entre a concentração de chumbo presente no solo com a quantidade de matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica, e a forte adsorção deste metal no solo, o que o torna relativamente inerte no meio ambiente. Além de ser bem estável, mostrou-se pouco biodisponível, com valores que oscilam entre 7 e 18 % do total.

Não foi possível realizar os mesmos testes para o cádmio no solo da cidade de Ribeirão Preto em relação a sua concentração natural. Para um futuro trabalho nesta linha, para verificar apenas alguns aspectos físico-químicos, uma possível contaminação laboratorial deste elemento em amostras de solo desta cidade poderia ser executada.

A cidade de Ribeirão Preto, apesar de ser um pólo comercial na sua região, com 583.842 habitantes, segundo o Censo 2010, possui níveis aceitáveis de chumbo e cádmio na camada superior do solo, nos locais de recarga do Aquífero Guarani, o que favorece um nível de qualidade bom para a água subterrânea local. E, além disso, as fases que possuem maior facilidade em ceder chumbo (correspondentes à primeira e à segunda etapas do protocolo BCR) têm uma quantidade pouco significativa deste nestas etapas (máximo de 19,5 % de chumbo nas duas primeiras etapas na amostra A).

6. Referências

- [1] Baird, C., *Química Ambiental*, 2nd Ed., Artmed, São Paulo, 2002.
- [2] Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D. W., Chappell, W., Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment, *Environmental Science & Technology*, **33** (1999) 3697.
- [3] Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J. G. L. et al., *Introdução a Engenharia Ambiental*, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2006, 318p.
- [4] Kabata-Pendias, A., *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th Ed., CRC Press, 2010, 467p.
- [5] Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). *Solo: Definição*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo/definicao.asp>>. Acesso em 3 de dezembro de 2010.
- [6] Reddi, L. N., Inyang, H. I., *Geoenvironmental Engineering: Principles and Applications*, CRC Press, 2000.
- [7] Lepsch, I. F., *Formação e conservação dos solos*, Editora Oficina de Textos, São Paulo, 2002.
- [8] Jorge, J. A., *Solo: manejo e adubação*, Edusp, São Paulo, 1968.
- [9] Lavelle, P., Spain, A. V., *Soil Ecology*, Dordrecht: Kluwer Academic Pub., 2001, 654p.
- [10] Schaetzl, R. J., Anderson, S. *Soil – genesis and geomorphology*, Cambridge University Press, 2005, 817p.
- [11] Hammond, C. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Ed. (Internet Version 2010), David R. Lide, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. 2009. Cap. 4. Disponível em <<http://www.hbcpnetbase.com>>. Acesso em 20 de dezembro de 2010.
- [12] International Programme on Chemical Safety (IPCS). *Inorganic Lead*. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>>. Acessado em 4 de fevereiro de 2011.
- [13] Zini, J., Ferreira, J. C., de Carvalho, F. M. S., Bustillos, J. O. W.V., Scapin, M. A., Salvador, V. L. R., Abrão, A., Estudo de metais e de substâncias tóxicas em brinquedos, *Química Nova*, **32** (2009) 833-838.

- [14] Bosso, S. T., Enzweiler, J., Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados, *Química Nova*, **31** (2008) 394-400.
- [15] International Programme on Chemical Safety (IPCS). *Cadmium*. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>>. Acessado em 4 de fevereiro de 2011.
- [16] Ribeiro, M. L., Lourencetti, C., Pereira S. Y., Marchi, M. R. R., Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar, *Química Nova*, **30** (2007) 688-694.
- [17] Fontenele, A. P. G., Pedrotti, J. J., Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo, *Química Nova*, **32** (2009) 839-844.
- [18] Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Ed., Wiley-VHC, Weinheim, Nova York, EUA, 1999.
- [19] Walsh, A., The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, **7** (1955) 108-117.
- [20] PerkinElmer. *THGA Graphite Furnace Including the AS-800 Autosampler: User's Guide*, 2000.
- [21] Slavin, W., Manning, D. C., Carnick, G. R., The stabilized temperature platform furnace, *At. Spectrosc.*, **2** (1981) 137-145.
- [22] Tsalev, D. L., Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** (2000) 473-490.
- [23] Volynsky, A. B., Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **59** (2004) 1799-1821.
- [24] Schlemmer, G., Welz, B., Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **41** (1986) 1157-1271.
- [25] Nogueira, A. R. A., Souza G. B., *Manual de Laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos*, Embrapa, São Carlos, 2005: 333p.
- [26] Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Editado por Raij, B., de Andrade, J. C., Cantarella, H., Quaggio, J. A. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001.

- [27] Stuermer, M. M. *Contribuição ao estudo de um solo saprolítico como revestimento impermeabilizante de fundo de aterros de resíduos*. Tese de Doutorado, USP, 207p., 2005.
- [28] Isotermas de adsorção. Disponível em <<https://www.soils.org/images/publications/vzj/6/3/407fig1.jpeg>>. Acesso em 13 de novembro de 2010.
- [29] Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **21** (2002) 451-467.
- [30] Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A. M., Davidson, C.M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau H., Quevauviller, Ph., *J. Environ. Monit.*, **2** (2000), p. 228.
- [31] Silveira, M. L., Alleoni, L. R. F., O'Connor, G. A., Chang, A. C., Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils, *Chemosphere*, **64** (2006) 1929-1938.
- [32] U. S. Environmental Protection Agency. *Methods EPA 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils*. Disponível em: <www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em 5 de outubro de 2010.
- [33] Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H., Duarte, A., Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions, *Anal. Chim Acta*, **459** (2002) 245-256.
- [34] Kidd, P. S., Domínguez-Rodríguez, M. J., Díez, J., Monterroso, C., Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge, *Chemosphere*, **66** (2007) 1458-1467.
- [35] Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments, *Trends in Analytical Chemistry*, **22** (2003) 152-159.
- [36] de Lemos, R. C., dos Santos, R. D. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 3ª Ed., Campinas, 1996.
- [37] Projeto PROSAB. *Alternativas de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos para Pequenas Comunidades*. 1ª Ed. Florianópolis, 2002. p. 87-90.

- [38] Fernandes, J. D. *Adsorção e mobilidade de chumbo em solos influenciadas pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio*. Dissertação de mestrado, UFPB, 75p., 2006.