

CAIO GODOY PASQUOTO

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DE BÁRIO, CHUMBO E ZINCO COM SOLOS
DE ÁREAS URBANAS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

São Paulo

2020

CAIO GODOY PASQUOTO

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DE BÁRIO, CHUMBO E ZINCO COM SOLOS
DE ÁREAS URBANAS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências**

São Paulo

2020

CAIO GODOY PASQUOTO

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES DE BÁRIO, CHUMBO E ZINCO COM SOLOS
DE ÁREAS URBANAS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

Versão Corrigida

**Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências**

Área de concentração: Engenharia Química

**Orientadora: Profa. Dra. Denise Crocche
Romano Espinosa**

Coorientadora: Dra. Lidiane Maria de Andrade

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na- publicação

Pasquoto, Caio Godoy

Estudo das interações de bário, chumbo e zinco com solos de áreas urbanas do estado de São Paulo / C. G. Pasquoto -- versão corr. -- São Paulo, 2020.

70 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Solo 2 Metais 3 Mobilidade 4.CTC 5. Lixiviação I Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

***À minha mãe, Maria Jose,
que recentemente nos
deixou, mas que será
eternamente amada.***

AGRADECIMENTOS

Ao departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do mestrado.

À Embrapii-FUSP pela bolsa de estudos concedida.

À Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa, por todo aprendizado e pela orientação no desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pelos ensinamentos, orientação e suporte durante a pesquisa. Também pela oportunidade de trabalho no Larex e por ter proporcionado a chance de desenvolver este projeto.

À Dra. Lidiane Maria de Andrade, por todos os conselhos, orientação, companheirismo e paciência que foram essenciais para realização do trabalho e também pela amizade desenvolvida durante esses anos.

Ao Rogério Vicente Cannoni, pela amizade, conselhos, aprendizados e experiências divididas que possibilitaram o desenvolvimento do projeto.

Aos colegas e amigos do Larex, pela troca de experiências e momentos de descontração durante esses anos.

À minha família, pelo apoio e suporte na concretização de mais essa etapa do meu crescimento.

Em especial agradeço à Amanda, por nunca ter deixado de apoiar minhas decisões, por ajudar a suportar todos os momentos de dificuldade e por acreditar que este era o melhor caminho a ser tomado.

***“Não há fatos eternos,
como não há verdades
absolutas”***

RESUMO

O aumento vertiginoso das atividades industriais, que ocorre desde o início do século XX, é levado pelos avanços tecnológicos que visam sempre a melhoria dos processos no que diz respeito a otimizações técnicas relacionadas ao aumento de produtividade e lucratividade das empresas. Certos avanços são positivos quando se fala em economia e em conforto para a população. Porém, os danos ambientais provocados pela rápida expansão da indústria não recebiam a devida atenção no Brasil até a década de 80, quando foi criada a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA). Tais danos ambientais podem ainda acarretar efeitos negativos tanto à saúde humana quanto à fauna e flora próximos aos locais contaminados. Entre os contaminantes gerados pela indústria estão os metais potencialmente tóxicos, que quando em contato com o organismo humano podem provocar danos ao sistema neurológico, vascular, respiratório e ao metabolismo, dependendo do metal em questão. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi estudar os fatores que influenciam na mobilidade de bário, chumbo e zinco em solo. Para isso, os três metais, utilizados na forma de nitrato, foram colocados em contato com duas amostras de solo e uma de aterro, provenientes do estado São Paulo. As amostras de foram caracterizadas quanto a granulometria, composição química, mineralógica, quantidade de matéria orgânica, pH, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e área superficial. As amostras foram denominadas como silte, aterro e areia, sendo que as duas primeiras possuem majoritariamente partículas com granulometria siltosa, e a terceira, partículas arenosas. Inicialmente, os metais, juntos e isoladamente, foram mantidos em contato com os três solos por um período de 28 dias, durante o qual foram coletas amostras a cada 7 dias para realização de ensaios de lixiviação com uma solução acética visando simular o que seria a lixiviação natural e avaliar o período de permanência do contaminado nos diferentes solos. Nas contaminações com os metais misturados, o bário ficou 100% retido enquanto o chumbo permaneceu 70% retido na amostra de areia. No solo silte, cerca de 50% e 40% de bário e chumbo, respectivamente, ficaram retidos. O zinco foi lixiviado em cerca de 80% em todos os solos avaliados. Para todos os ensaios não foi observada influência do tempo de contaminação. O mesmo comportamento foi obtido nas contaminações com os metais isolados. Considerando que o bário e chumbo apresentaram maior interação com os solos, eles foram utilizados em um novo ensaio, dessa vez colocados em contato com as frações granulométricas dos solos (fração areia e fração silte+argila). As frações areia apresentaram menor interação quando comparado com as frações silte+argila. A maior influência na retenção dos metais é devida à maior CTC observada para o solo arenoso, provavelmente devido à presença de illita na fração argilosa. Os contaminantes apresentaram uma interação menor com o aterro, quando comparado ao solo arenoso, já que sua composição mineralógica é semelhante à do solo silte na fração argilosa, entretanto possui maior quantidade de matéria orgânica e pH mais elevado, cujas propriedades favorecem a retenção de metais.

Palavras-chave: solo; metais; mobilidade; CTC; lixiviação.

ABSTRACT

The vertiginous increase in industrial activities that has occurred since the beginning of the twentieth century is driven by technological advances that always aim to improve processes with regard to technical optimizations related to increasing productivity and profitability of companies. Certain advances are positive when it comes to economics and comfort for the population. However, the environmental damage caused by the rapid expansion of the industry did not receive due attention in Brazil until the 1980s, when the National Environmental Policy was created. Such environmental damage causes negative effects on both human health and the fauna and flora close to the contaminated sites. Among the contaminants generated by this branch of activity are the potentially toxic metals, which when in contact with the organism may cause damage to the neurological, vascular and respiratory system and also metabolism, depending on the metal in question. Considering this context, the aim of the present work was to study the factors that influence the mobility of barium, lead and zinc in soil. For this, the three metals, used in the form of nitrate, were placed in contact with two soil samples and one ground sample from the state of São Paulo. The samples were characterized in terms of granulometry, chemical and mineralogical composition, amount of organic matter, pH, CEC and surface area. The samples were named “silte”, “aterro” and “areia”, with the first two having most particles with silty granulometry and the third with most sandy particles. Initially, the metals were in contact with the three soil samples for a period of 28 days. During this period, leaching tests were performed every 7 days with an acetic solution in order to simulate natural leaching and to study how much of each metal remained mobile. This test was performed for both a mix of metals and for metals separately. It was verified that the barium was 100% retained in the “areia” sample while the lead remained 70% retained in this sample. In the “silte” sample, about 50% and 40% of barium and lead, respectively, were retained. Zinc was leached in a bristle of 80% in all cases. The behavior of mixed metals was similar to that of isolated contamination, and time did not influence the amount retained. Considering that barium and lead showed greater interaction with the soils, they were used in a new test, this time placed in contact with the particle size fractions separated from the samples (sand fraction and silt+clay fraction). It was found that the sand fractions showed less interaction when compared to the smaller fractions. The factor that most influenced the retention of metals was the CEC, and the soil that showed the highest value for this property was the sandy soil, probably due to the presence of illite in the clayey fraction. The second sample that most interacted with metals was the “aterro”, which has a mineralogical composition similar to that of silt soil in the clayey fraction, but has a greater amount of organic matter and a higher pH, which are the other properties that act in the retention of metals.

Keywords: soil; metals; mobility; CEC; leaching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (A) Estrutura tetraédrica; (B) estrutura octaédrica. Adaptado de Velde e Meunier, 2008.	8
Figura 2 - Estrutura dos minerais caulinita e muscovita (Santos, 1975).....	9
Figura 3 - Estrutura não expansível da muscovita comparada com estrutura expansível da montmorilonita (Santos, 1975)	11
Figura 4 - Efeito do pH nas cargas superficiais da caulinita (Wypych; Satyanarayana, 2004)	12
Figura 5 - Vias de exposição a metais quando presentes em solos contaminados (Rodríguez-Eugenio; McLaughlin; Pennock, 2018).....	14
Figura 6 - Contabilização do número de áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo de 2002 a 2019 (CETESB, 2020).....	15
Figura 7 - Distribuição das áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo em 2019 por tipo de contaminante (CETESB, 2020b)	17
Figura 8 - Fluxograma das etapas do trabalho.....	28
Figura 9 - Locais de coleta das amostras de solos e aterro	30
Figura 10 - (A) amostra de solo silte; (B) amostra de aterro; (C) amostra de solo areia	31
Figura 11 - Seixos da amostra de aterro retidos na peneira de 12,7 mm.....	32
Figura 12 - Amostra do solo silte no processo de quarteamento em quarteador Jones.....	32
Figura 13 - Equipamento Malvern Mastersizer 2000 utilizado nas análises granulométricas.....	33
Figura 14 - Bandeja contendo amostra de solo silte contaminado com os metais	38

Figura 15 - Início do processo de obtenção do extrato lixiviado, antes e depois do contato da amostra com a solução de lixiviação	39
Figura 16 - Distribuição granulométrica das amostras de solo silte, aterro e solo areia	40
Figura 17 - Difratoograma e fases encontradas para a amostra de solo silte	43
Figura 18 - Difratoograma e fases encontradas para a amostra de aterro	43
Figura 19 - Difratoograma e fases encontradas para a amostra de solo areia...	44
Figura 20 - Difratoograma e fases encontradas para a fração silte+argila da amostra de solo silte	45
Figura 21 - Difratoograma e fases encontradas para a fração silte+argila da amostra de aterro	46
Figura 22 - Difratoograma e fases encontradas para a fração silte+argila da amostra de solo areia	46
Figura 23 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco em função do tempo na amostra de solo silte	51
Figura 24 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco em função do tempo na amostra de aterro	52
Figura 25 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco em função do tempo na amostra de solo areia	53
Figura 26 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco isolados em função do tempo na amostra de solo silte.....	54
Figura 27 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco isolados em função do tempo na amostra de aterro	55
Figura 28 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco isolados em função do tempo na amostra de solo areia	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação granulométrica dos solos (ABNT, 1995).....	4
Tabela 2 - Concentrações dos elementos mais comuns na crosta terrestre (SPARKS, 2003).	4
Tabela 3 - Minerais primários e secundários comuns presentes nos solos (Spark, 2003; Sposito, 2008; Santos, 1975).....	6
Tabela 4 - Comparativo da CTC dos argilominerais (Bergaya; Lagaly; Vayer, 2006)	10
Tabela 5 - Coordenadas geográficas das amostras de solos e aterro	29
Tabela 6 - Concentrações dos metais utilizadas nos ensaios de contaminação	37
Tabela 7 - Classificação granulométrica das três amostras recebidas.....	41
Tabela 8 - Composição química das três amostras recebidas	42
Tabela 9 - Área superficial e volume de poros das amostras de solo silte, aterro e solo areia.....	47
Tabela 10 - Quantidade de matéria orgânica das amostras de solo silte, aterro e solo areia.....	48
Tabela 11 - CTC das amostras de solo silte, aterro e solo areia.....	49
Tabela 12 - CTC das amostras de solo silte, aterro e solo areia.....	49
Tabela 13 - Comparativo das propriedades de cada amostra.....	50
Tabela 14 - Comparativo dos resultados da lixiviação de bário, chumbo e zinco quando colocados juntos e separados em contato com as amostras de solos e aterro	57

Tabela 15 - Quantidade de bário e chumbo lixiviados após 7 dias de ensaio de contaminação nas frações isoladas das amostras de solos e aterro 59

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Solos	3
2.1.1. Argilas	7
2.1.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das argilas	9
2.2. Contaminação de solos	13
2.3. Áreas contaminadas	14
2.4. Contaminação de solos por metais	17
2.5. Metais potencialmente tóxicos	19
2.5.1. Bário	21
2.5.2. Chumbo	22
2.5.3. Zinco	24
2.6. Estado da arte	25
3. Objetivo	27
4. Materiais e métodos	28
4.1. Recebimento de amostras.....	28
4.2. Preparação das amostras.....	31
4.3. Caracterização das amostras.....	33
4.3.1. Granulometria	33
4.3.2. Análise da composição química	34
4.3.3. Composição mineralógica	34
4.3.4. Área superficial.....	35
4.3.5. Matéria orgânica (M.O.)	35
4.3.6. Capacidade de troca catiônica (CTC)	35
4.3.7. pH.....	36
4.4. Estudo do comportamento dos contaminantes nas amostras de solo	36

4.4.1. Metodologia de contaminação	37
4.4.2. Metodologia de análise da mobilidade dos metais.....	38
5. Resultados e discussão	40
5.1. Caracterização.....	40
5.1.1. Granulometria	40
5.1.2. Análise da composição química	41
5.1.3. Composição mineralógica	42
5.1.4. Área superficial.....	47
5.1.5. Matéria orgânica (M.O.).....	48
5.1.6. Capacidade de troca catiônica (CTC)	49
5.1.7. pH.....	49
5.2. Estudo do comportamento dos contaminantes nas amostras de solos e aterro	50
5.2.1. Contaminação das amostras de solos e aterro com mix de metais	51
5.2.2. Contaminação das amostras de solos e aterro com bário, chumbo e zinco isolados	53
5.2.3. Interação de bário, chumbo e zinco com as amostras de solos e aterro.....	56
5.2.4. Contaminação das frações areia e silte+argila com bário e chumbo.....	58
5.3. Discussão	60
6. Conclusão	63
7. Referências	65

1. Introdução

O crescimento populacional acentuado reportado a partir do início do século XX evidenciou também os impactos provocados pelo aumento da atividade antrópica. Desde o início das atividades industriais, novas tecnologias são estudadas a fim de se otimizar processos técnica e economicamente, sempre visando o aumento do conforto da população. Porém, esse tipo de avanço tecnológico era inconsequente em relação aos impactos ambientais provocados (IBGE, 2020).

Apenas a partir da década 80, a preocupação legal com os impactos ambientais começou a se tornar realidade no Brasil, com a criação da Lei nº 6.938 de 1981, que tratou sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA). Mesmo com a saúde ambiental sendo vigiada, o número de áreas contaminadas continua a crescer (Borges; Rezende; Pereira, 2009).

A disposição inconsequente de resíduos industriais e urbanos, provocam o aparecimento de novas áreas com contaminação, tanto de solo quanto de água subterrânea. Tais contaminações trazem riscos tanto à saúde humana quanto aos vegetais e animais próximos ao foco de contaminação. No estado de São Paulo, o número de áreas contaminadas cadastradas pela CETESB dobrou entre os anos de 2009 e 2019 (CETESB, 2020).

Vale ressaltar o impacto provocado por áreas contaminadas por metais, utilizados em atividade industrial. Esse tipo de contaminante, quando presente no solo, pode ser assimilado por vegetais que sejam cultivados no solo contaminado. A partir daí, podem entrar em contato com humanos que venham a consumir o vegetal contaminado. Outros meios de exposição são a inalação de poeiras levantadas do próprio solo e o contato dérmico com o solo contaminado (Rodríguez-Eugenio; McLaughlin; Pennock, 2018).

Diante do exposto, destaca-se a importância da compreensão do comportamento desse tipo de contaminante em solo, analisando os fatores que influenciam sua permanência nesse meio. O foco do presente estudo foi auxiliar no entendimento das propriedades químicas e físicas que influenciam na

permanência de bário, chumbo e zinco em duas amostras de solo e uma amostra de aterro provenientes do estado de São Paulo.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Solos

Os solos estão localizados na camada superficial da crosta terrestre. A sua definição pode variar de acordo com a área de utilização à qual será destinado, porém, de maneira geral, o solo é formado por minerais provenientes de uma rocha mãe, matéria orgânica, ar e água (Braga, 2002).

O processo de formação dos solos ocorre através da ação de fenômenos naturais como chuva, vento, temperatura e relevo sobre a rocha mãe local. Esse conjunto de fenômenos é chamado de intemperismo. A rocha mãe, quando intemperizada, tem seus minerais desagregados, dando origem ao solo (Alloway, 1990). Segundo uma abordagem química, o solo é um sistema multicomponentes composto por fase líquida, sólida e gasosa capaz de realizar troca de matéria e energia com o ambiente a sua volta, estando assim em constante transformação (Sposito, 2008).

A fase sólida do solo é formada por componentes orgânicos e inorgânicos. Cerca de 90% dessa fase é composta por componentes inorgânicos, os quais exercem papel fundamental na interação do solo com substâncias que entrem em contato com o solo, tanto por suas propriedades físicas como químicas. A fase sólida dos solos pode ser classificada de acordo com sua composição química e também de acordo com características físicas, como tamanho de partícula. De acordo com a norma brasileira ABNT NBR 6502, a classificação dos solos de acordo com as faixas granulométricas pode ser separada em pedregulho, areia, silte e argila, cujas respectivas faixas de tamanho estão apresentadas na tabela 1 (ABNT, 1995; Sparks, 2003).

Tabela 1 - Classificação granulométrica dos solos (ABNT, 1995)

Classificação granulométrica	Faixa de tamanho das partículas
Pedregulho	> 2 mm
Areia	2 mm – 0,053 mm
Silte	0,053 mm – 0,002 mm
Argila	< 0,002 mm

A tabela 2 mostra os elementos mais comuns presentes na fase inorgânica dos solos.

Tabela 2 - Concentrações dos elementos mais comuns na crosta terrestre (SPARKS, 2003).

Elemento	Concentração (mg/kg)
O	474000
Si	277000
Al	82000
Fe	41000
Ca	41000
Na	23000
Mg	23000
K	21000
Ti	5600

De acordo com a tabela 2, os elementos mais comuns encontrados na crosta terrestre são silício e oxigênio, componentes dos silicatos, que são parte tanto dos minerais primários quanto secundários presentes nos solos. O silício se liga ao oxigênio por ligações covalentes mais fortes do que as ligações de metais com oxigênio, portanto, quanto maior a proporção silício-oxigênio, mais resistente ao intemperismo é o mineral pois sua necessidade de incorporar cátions de metais é menor (Sposito, 2008).

Minerais primários são definidos como minerais que não foram alterados pelo processo de intemperismo. São encontrados de maneira geral nas frações areia e silte dos solos, podendo em alguns casos se enquadrar na fração argila. Já os minerais secundários são originados de minerais primários que sofreram alterações estruturais pelo intemperismo. Na maioria dos casos possui granulometria dentro da faixa das argilas, podendo também ser encontrado na faixa de silte (Sparks, 2003).

A tabela 3 apresenta alguns minerais primários e secundários presentes nos solos.

Tabela 3 - Minerais primários e secundários comuns presentes nos solos (Spark, 2003; Sposito, 2008; Santos, 1975).

Grupo	Nome	Fórmula
Minerais primários		
	Quartzo	SiO_2
Micas	Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
	Biotita	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSiO}_{10})(\text{OH})_2$
Feldspatos	Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	Microclínio	KAlSi_3O_8
	Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Minerais secundários		
Argilominerais	Caulinita	$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Montmorillonita	$\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
	Vermiculita	$(\text{Al, Mg, Fe}^{3+})_4(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
	Clorita	$(\text{Si, Al})_8(\text{Mg, Fe})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot (\text{Mg, Al})_6(\text{OH})_{12}$
	Goethita	FeOOH
	Hematita	Fe_2O_3

Devido à maior área de contato, por conta do tamanho das partículas, e também à sua estrutura química menos fechada, os minerais secundários tendem a interagir mais com substâncias que entrem em contato com o solo quando comparado com a interação dos minerais primários, que possuem partículas maiores e estrutura química estável (Lange, 2012).

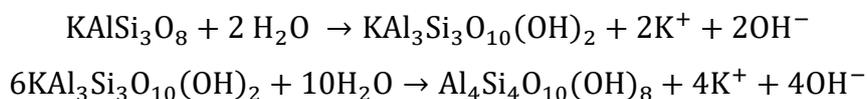
As partículas contidas na fração argilosa do solo (granulometria < 2 μm) contém então o maior potencial de interação com os materiais que, porventura, entrem em contato com o solo, pois além de possuir maior área superficial, devido ao menor tamanho de partícula, ainda contém os minerais secundários.

2.1.1. Argilas

Argilas, de maneira geral, são materiais de granulometria fina que adquirem plasticidade quando hidratados. Como definição granulométrica, a fração argila do solo é a fração que contém partículas que possuem diâmetro menor do que 2 μm . Esse é um indicativo de que a fração argila pode ter maior importância na interação com substâncias que entrem em contato com o solo, porém existem outras propriedades que fazem com que as argilas exerçam esse papel (Santos, 1975).

Quando se trata de argilominerais (minerais secundários), não existe uma faixa definida de separação por tamanho de partículas, podendo-se existir caulinitas ou illitas com tamanho próximo à 50 μm . Entretanto, estes se desagregam facilmente quando dispersos em água, fazendo com que os argilominerais se concentrem na faixa granulométrica abaixo de 2 μm . Ao mesmo tempo, minerais primários (micas e feldspatos) estão praticamente ausentes nessa faixa. Dessa forma, são classificadas como argilas partículas com granulometria abaixo de 2 μm (Santos, 1975; Velde; Meunier, 2008).

Conforme visto na tabela 3, argilominerais são minerais secundários, provenientes de minerais primários intemperizados. A equação 1 exemplifica a formação de caulinita, um mineral secundário, a partir do feldspato potássico, um mineral primário (Sposito, 2008).



Os argilominerais são formados em rede cristalina de estrutura fibrosa ou em camadas, chamados também de filossilicatos. Na estrutura das camadas estão tetraedros de SiO_4 ou AlO_4 intercalados com camadas octaédricas que se formam a partir de Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} ligados a ânions O^{2-} ou OH^- . A figura 1 mostra as estruturas tetraédrica e octaédrica que formam os argilominerais (Santos, 1975).

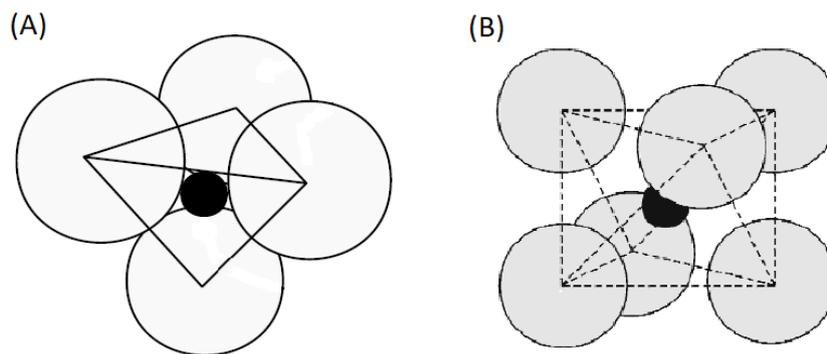


Figura 1 – (A) Estrutura tetraédrica; (B) estrutura octaédrica. Adaptado de Velde e Meunier, 2008.

As estruturas tetraédricas se ligam entre si, formando uma folha hexagonal, enquanto as estruturas octaédricas se ligam formando uma folha octaédrica. A junção de uma folha tetraédrica com uma octaédrica origina uma camada 1:1. Existem argilominerais de camada 1:1, como é o caso da caulinita, e existem também argilominerais de camada 2:1, onde uma folha octaédrica se liga a duas folhas tetraédricas, uma superior e outra inferior, estrutura presente nas micas (illita e muscovita), vermiculita e montmorilinita (Velde; Meunier, 2008).

A carga presente nos cátions e ânions das folhas tetraédricas e octaédricas se compensam nos minerais 1:1. Já nos minerais 2:1, existem duas folhas tetraédricas para uma folha octaédrica, o que faz com exista mais uma camada intermediária com cátions, como é o caso da muscovita que possui uma camada adicional com potássio que compensa a carga da unidade estrutural 2:1 (Santos, 1975). A figura 2 mostra uma representação da caulinita (mineral 1:1) e da muscovita (2:1).

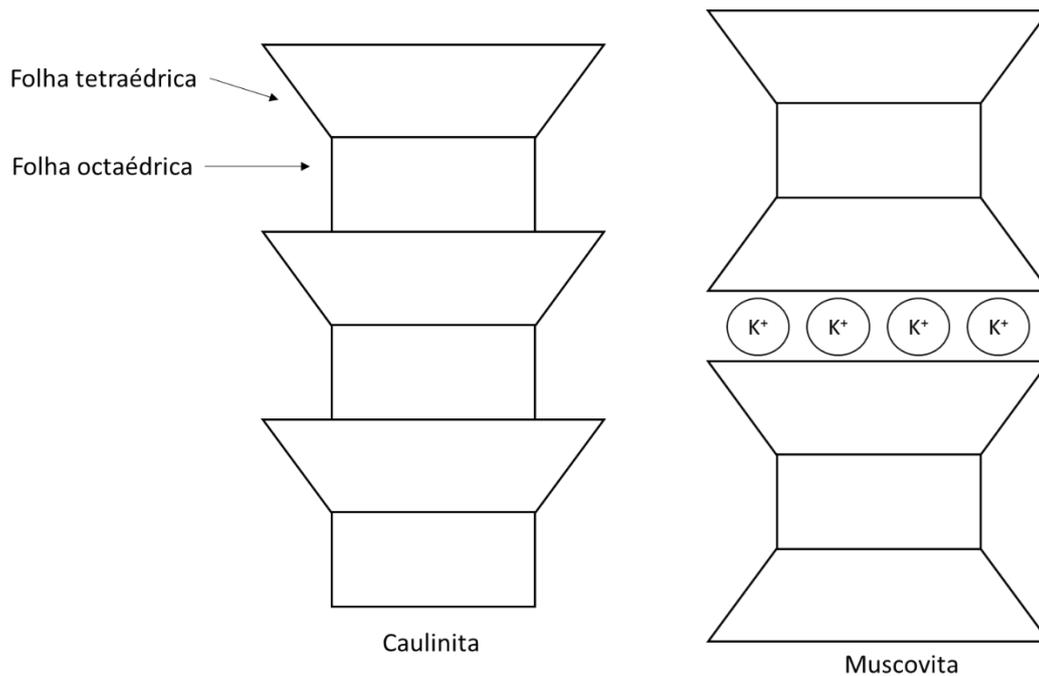


Figura 2 - Estrutura dos minerais caulinita e muscovita (Santos, 1975)

A presença de apenas uma camada tetraédrica intercalada com uma octaédrica promove para a caulinita uma fechada, sem abertura para trocas com o meio. O mesmo acontece com a muscovita, que apesar de possuir estrutura 2:1, tem a neutralização promovida pelos cátions K^+ , o que também impede trocas com o meio.

2.1.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das argilas

O aspecto negativo resultante originado nas folhas tetraédricas na estrutura dos argilominerais faz com exista cátions trocáveis adsorvidos em suas faces laterais. Os cátions trocáveis mais comumente encontrados são Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Santos, 1975). A Capacidade de Troca Iônica (CTC) é definida pela quantidade de cátions disponíveis para troca que a argila possui. Cada tipo de argila possui uma capacidade de troca catiônica intrínseca. A tabela 4 apresenta os tipos de argila com suas respectivas CTC (Bergaya; Lagaly; Vayer, 2006).

Tabela 4 - Comparativo da CTC dos argilominerais (Bergaya; Lagaly; Vayer, 2006)

Argilomineral	CTC (cmol_d/kg)
Caulinita	3-15
Haloisita.2H ₂ O	5-10
Montmorilonita	70-120
Vermiculita	130-210
Mica (muscovita)	até 5
Clorita	10-40

Apesar de ambos serem minerais 2:1, a montmorilonita apresenta CTC cerca de 20 vezes maior do que a muscovita. Um dos fatores que pode explicar esse fato é a expansividade de alguns argilominerais, como é o caso da montmorilonita. A força de ligação entre as camadas é o que faz com que um mineral seja expansível. Quando as camadas apresentam forte ligação, como na muscovita, os cátions neutralizadores localizados entre as camadas (K⁺) ficam inacessíveis, o que faz com que a única troca de cátions realizada por esse tipo de mineral aconteça na superfície. Quando a ligação entre as camadas não é forte, os cátions neutralizantes presentes entre as camadas não são fixos. Esses cátions podem assumir formas hidratadas quando em contato com a água, aumentando ainda mais a distância entre as camadas, e possibilitando também troca por outros cátions. Aliado a isso ainda existem as trocas realizadas naturalmente na superfície (Santos, 1975). A figura 3 ilustra a diferença em termos de expansão na estrutura da muscovita e da montmorilonita.

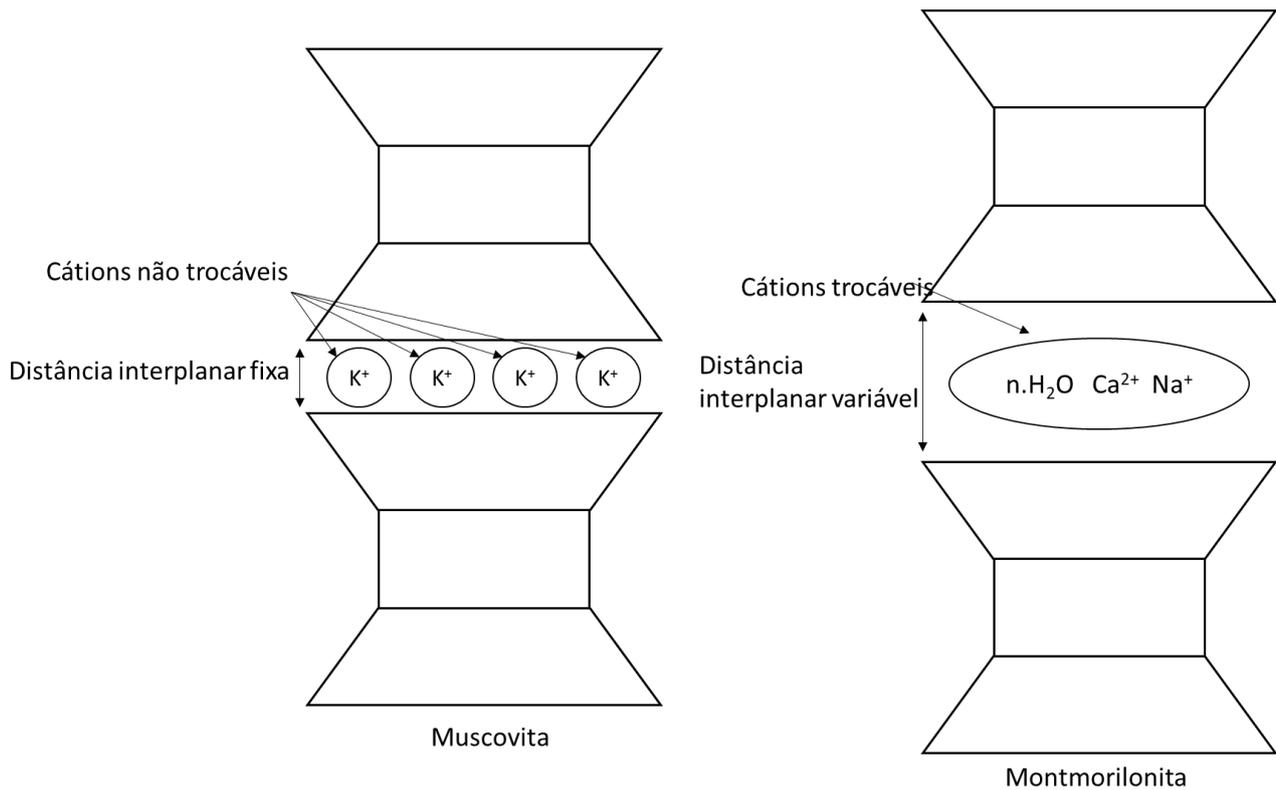


Figura 3 - Estrutura não expansível da muscovita comparada com estrutura expansível da montmorilonita (Santos, 1975)

Estruturas com caráter negativo ocorrem quando há substituição isomórfica de cátions tanto nas camadas tetraédricas quanto nas camadas octaédricas, como por exemplo a substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas e de Al^{3+} por Mg^{2+} ou outros cátions de valência menor nas camadas octaédricas (Brigatti; Galan; Theng, 2006). A presença de maior carga negativa natural do argilomineral faz com que a quantidade de cátions atraídos para essa estrutura também seja maior, resultando em uma capacidade de troca de cátions com o meio. Essa CTC gerada pelas substituições isomórficas na estrutura do mineral é chamada de CTC permanente.

Assim como a muscovita, a illita faz parte do grupo das micas, se caracterizando por ser uma mica intemperizada. Os principais fatores que diferenciam a illita da muscovita são a menor quantidade de potássio interlamelar e maior quantidade de água entre as camadas. Isso faz com que a sua carga superficial aumente, porém os íons de potássio entre as camadas ainda não são

trocáveis, resultando em uma CTC que fica entre 10 e 40 cmol_c/kg (Meunier; Velde, 2004).

As trocas de cátions na superfície dos argilominerais é dependente não somente das substituições isomórficas em sua estrutura, mas também do pH. Esse tipo de CTC é chamada de CTC variável. Os solos com menor valor de pH apresentam também menor CTC, que se deve à maior concentração de cátions H⁺ que neutralizam a carga da estrutura do argilomineral, impedindo a capacidade de troca com outros cátions (Wypych; Satyanarayana, 2004). A figura 4 mostra a influência do pH na CTC dos argilominerais.

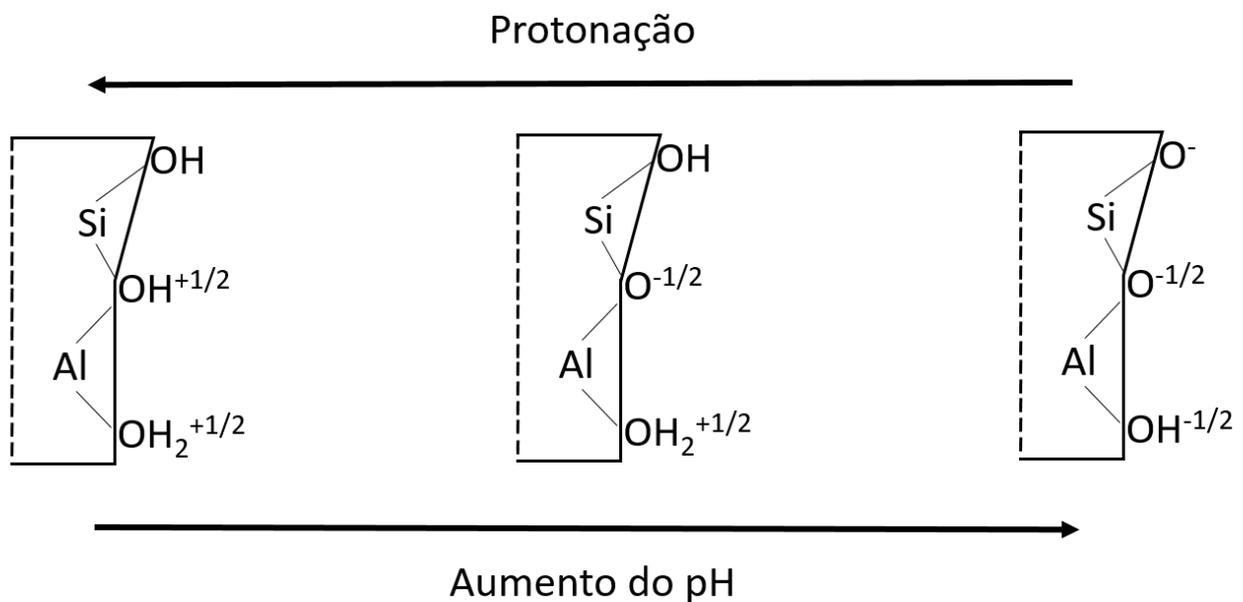


Figura 4 - Efeito do pH nas cargas superficiais da caulinita (Wypych; Satyanarayana, 2004)

Conforme o pH do meio diminui, a concentração de H⁺ disponível aumenta, fazendo com que esses íons ocupem os sítios com carga negativa na superfície do argilomineral. Na figura 4 está representada a borda de uma partícula de caulinita sujeita a diferentes concentrações de H⁺. Quando sua estrutura é neutralizada por esses íons, a disponibilidade de interação com cátions de outros metais diminui.

Considerando que os íons adsorvidos são hidratados e essa interação ocorre, de maneira geral, por forças eletrostáticas, a camada de hidratação juntamente com o raio atômico influenciam na seletividade para essa adsorção. Dessa forma, a ordem preferencial de adsorção para os metais alcalinos é $Cs > Rb > K > Na > Li$ e para os alcalino-terrosos é $Ba > Sr > Ca > Mg$ (Alloway, 1990). Para os metais de transição e pós transição, o raio atômico e a camada de hidratação não são os únicos fatores relevantes no entendimento da preferência pela adsorção. A configuração eletrônica também exerce influência, sendo que dessa forma foi reportada, de maneira geral, uma sequência de preferencial de adsorção sendo composta por $Pb > Cu > Zn > Cd$ (McLean; Bledsoe, 1992; Selim, 2013).

2.2. Contaminação de solos

A contaminação do solo é definida como a presença de substâncias tóxicas em concentrações maiores do que as naturalmente encontradas e que ofereçam risco à saúde humana ou ao ecossistema em que esteja inserido. Existem diferentes tipos de substâncias contaminantes que podem entrar em contato com o solo, provindas de fontes de contaminação que são, na maioria dos casos, de origem antropogênica. Substâncias orgânicas potencialmente perigosas fazem parte da composição de pesticidas, solventes de uso industrial e combustíveis. Já no âmbito das substâncias inorgânicas, os metais aparecem como potenciais poluidores, podendo ter origem em atividades industriais e no descarte irregular de resíduos sólidos. Existem ainda impactos provocados por substâncias de origem farmacêutica, como os antibióticos, e os hormônios (Ashraf; Maah; Yusoff, 2014).

Os impactos à saúde humana e ao meio ambiente causados pela poluição dos solos dependem do tipo de contaminante em questão. Entretanto, os solos presentes nas áreas urbanas merecem atenção especial devido ao maior potencial de exposição da população às substâncias perigosas. A rota de exposição humana às substâncias perigosas vai depender das atividades exercidas no local, podendo ser uma exposição direta, como por exemplo

através do contato físico com o solo contaminado, ou indireta, através da ingestão de alimentos que foram cultivados em locais contaminados (Rodríguez-Eugenio; McLaughlin; Pennock, 2018). A figura 5 ilustra as diferentes vias de exposição à contaminação do solo.



Figura 5 - Vias de exposição a metais quando presentes em solos contaminados (Rodríguez-Eugenio; McLaughlin; Pennock, 2018)

O esquema apresentado na figura 5 ilustra as possíveis vias de contato de seres humanos com metais potencialmente tóxicos quando presentes no solo. A exposição pode ocorrer por ingestão, devido à assimilação desses metais pelos alimentos cultivados no solo contaminado, pode ocorrer por via dérmica devido ao contato direto da pele com o solo, e pode ocorrer por inalação, quando se respira partículas de poeira provenientes do solo.

2.3. Áreas contaminadas

Em 2016, um estudo de identificação de áreas contaminadas apontou uma estimativa da existência de cerca de 150 mil áreas contaminadas nos 50 países estudados, distribuídos ao redor de todo o mundo. O próprio estudo afirma que esse número pode estar subestimado, pois à medida que os estudos

avançam, mais áreas contaminadas serão identificadas (Green Cross; Pure Earth, 2016).

Tomando como referência a realidade do Brasil, o órgão pioneiro no gerenciamento de áreas contaminadas é a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), atuante no estado de São Paulo. No ano de 2002, foi iniciado o cadastramento de áreas contaminadas no estado de São Paulo através da elaboração do primeiro Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas e da determinação de valores de intervenção para solo e águas subterrâneas.

Valor de Intervenção é definido, segundo a CETESB, como sendo a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico (CETESB, 2016).

Desde o início do cadastramento, os registros indicam um aumento no número de áreas contaminadas cadastradas em São Paulo com o passar dos anos. A figura 6 apresenta o histórico de áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo desde 2002 até 2019.

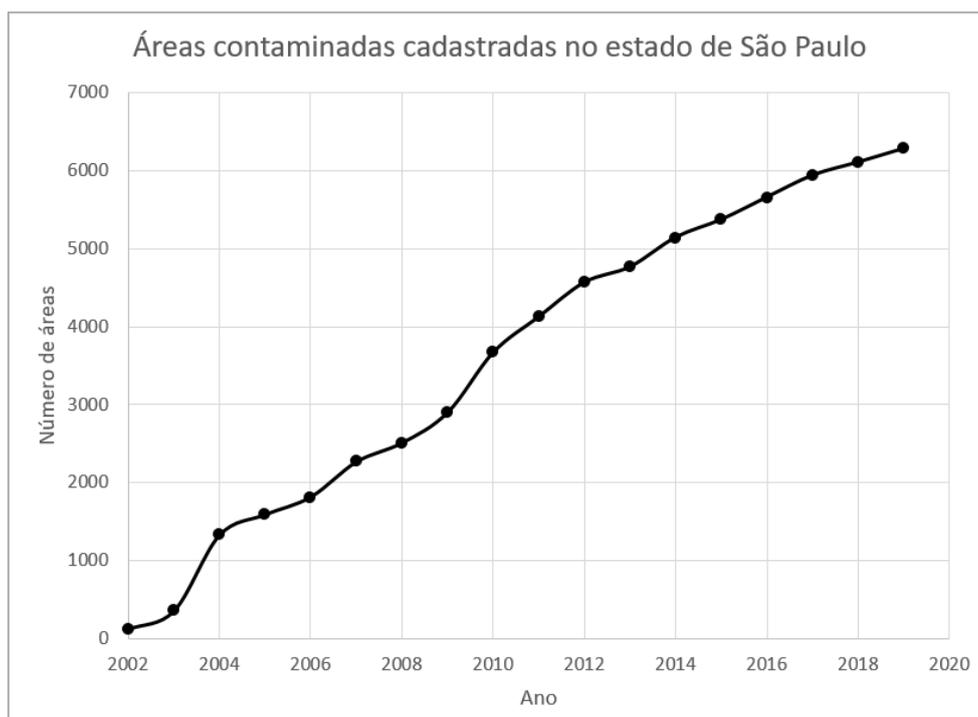


Figura 6 - Contabilização do número de áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo de 2002 a 2019 (CETESB, 2020)

Embora o número de áreas contaminadas cadastradas em 2019 seja 50 vezes maior do que o primeiro registro, em 2002, ele pode ainda não representar o total real de áreas contaminadas no estado de São Paulo. Parte das áreas contaminadas cadastradas são provenientes de passivos ambientais originados nos séculos 19 e 20 em São Paulo, quando o crescimento industrial e urbano do estado não dava o devido enfoque às questões ambientais. Esse histórico acarretou na geração de terrenos contaminados que, em outros tempos, poderiam abrigar áreas industriais potencialmente poluidoras, mas que hoje possivelmente sediam atividades de ramos completamente diferentes, que herdaram, porém, o passivo gerado no século passado e não possuem mais a fachada de atividade potencialmente poluidora (Valentim, 2011).

A distribuição de áreas contaminadas cadastradas em São Paulo aponta que, em 2019, a maior parte é relacionada à atividade de revenda de combustíveis, como visto na figura 7. Em geral essas contaminações ocorrem devido à tanques de armazenamento antigos sujeitos a corrosões e rachaduras, podendo levar a um derramamento no solo e potencialmente atingindo os recursos aquáticos.

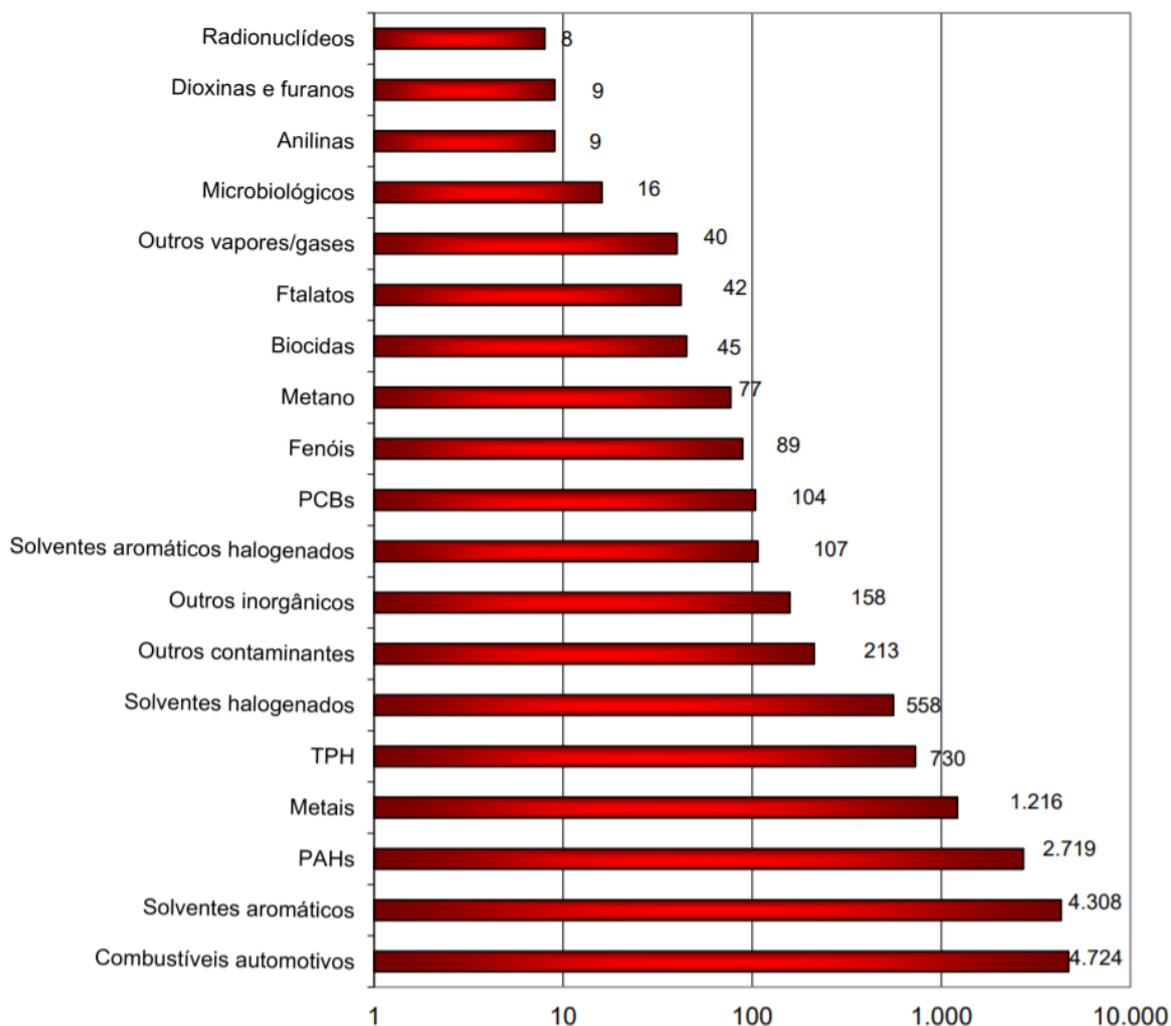


Figura 7 - Distribuição das áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo em 2019 por tipo de contaminante (CETESB, 2020b)

Aproximadamente 20% das áreas contaminadas cadastradas no ano de 2019 apresentam a presença de contaminação por metais, o que corresponde a 1216 áreas no estado de São Paulo (CETESB, 2020b).

2.4. Contaminação de solos por metais

Os metais fazem parte da composição natural dos solos. O mesmo vale para os metais tóxicos, que são encontrados em quantidades traço. A atividade humana atua no sentido de acelerar a liberação desses metais tóxicos e ainda concentrar sua distribuição em centros urbanos. Como resultado, parte desses

metais acaba voltando para o solo, porém agora com maior mobilidade, se comparados à sua forma pedogênica (Wuana; Okieimen, 2011)

Considerando as atividades antropogênicas, existem no geral quatro vias pelas quais os metais potencialmente tóxicos podem entrar em contato com o solo. Podem ser provenientes da atmosfera, de resíduos sólidos e atividades agrícolas (Bansal, 2019).

O ar atmosférico atua como um dos vetores para a contaminação de solos por metais. Eles podem se incorporar ao ar pela forma de aerossóis e poeiras originados das emissões de meios de transporte terrestres e de processos de indústrias metalúrgicas. Isso pode ocorrer com arsênio, cádmio, chumbo, cromo e mercúrio por exemplo e, eventualmente, esses metais acabam se depositando no solo por precipitação e sedimentação natural (Su; Jiang; Zhang, 2014).

Outra potencial via de contato dos metais com o solo é a geração de resíduos sólidos. Isso se aplica tanto aos resíduos sólidos urbanos quanto aos industriais. A disposição de resíduos urbanos em vazadouros a céu aberto ainda é uma realidade no Brasil e esse tipo de atividade comprovadamente contamina o solo da região do vazadouro, provocando o acúmulo de metais como chumbo, zinco e cobre que podem prejudicar os recursos hídricos da região, afetando não só a natureza local como também a população próxima que utiliza desses recursos (Mamedes, 2017; Milhome et al., 2018; Pinheiro; Mochel, 2018)

Atividades industriais, principalmente na área metalúrgica, também são responsáveis por contaminação de solo por metais. Ao final dos anos 80, as emissões de zinco e chumbo na atmosfera, provenientes da indústria metalúrgica e de mineração, foram estimadas em cerca de 960.000 e 600.000 Mt respectivamente, sendo o solo o principal receptor dessas emissões. Desde então, a melhora na tecnologia de filtros para retenção dos gases emitidos nessas metalúrgicas contribuiu para a diminuição de novas contaminações, mas não o cessamento já que foram registradas emissões de 3,32 e 1,62 Mt de zinco e chumbo, respectivamente, na região da China, em 2007 (Ettler, 2016).

Além das indústrias metalúrgicas, outros ramos de atuação possuem histórico de contaminação de solo por metais, como visto na revisão feita por

Kabir et al. (2012). Em indústrias químicas e petroquímicas pode existir contaminação por chumbo, arsênio e cromo. Já outra área de atuação que pode provocar esse tipo de contaminação são as indústrias têxteis. Áreas próximas a esse tipo de instalação têm registro de contaminação por chumbo (191 mg/kg), cromo (586 mg/kg) e cádmio (84 mg/kg). A indústria de curtume também faz parte dos ramos de atividades poluidoras. O principal contaminante nesse caso é o cromo, que é o componente mais utilizado no processo de curtimento do couro. O segundo metal mais presente é o zinco (Kabir et al., 2012).

Na área da agricultura, a utilização de fertilizantes contendo zinco chamou a atenção de estudos no Brasil. Esse tipo de fertilizante pode ser utilizado mesmo contendo outros metais tóxicos como arsênio, cádmio, chumbo cromo e mercúrio, entretanto, com limites toleráveis. Soja, milho e trigo cultivados com a aplicação desse tipo de fertilizante foram analisados quanto à presença desses metais nas folhas. A soja apresentou contaminações por cádmio (0,73 mg/kg), chumbo (25,53 mg/kg) e cromo (3,36 mg/kg). Para o trigo foi observada a presença de chumbo (1,95 mg/kg) e cromo (9,28 mg/kg). Já para o milho foi encontrado somente o chumbo (8,67 mg/kg). Nos solos utilizados nos cultivos também observadas as presenças de cádmio, chumbo e cromo (Gonçalves Jr. et al., 2014).

2.5. Metais potencialmente tóxicos

Os metais são naturalmente provenientes do ambiente. Sendo assim, fazem parte do ciclo de vida dos seres humanos, vegetais e animais. Porém, existe uma classe de metais que oferecem risco à saúde, tanto animal quanto vegetal e de seres humanos, e esses são os metais potencialmente tóxicos. Dentre eles podem ser citados o antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, níquel e zinco. A presença de alguns desses metais é comum e até essencial na dieta animal, como é o caso do zinco, mas acabam se tornando tóxicos à medida que sua concentração de exposição aumenta. Cada um desses elementos pode provocar danos específicos à saúde humana, mas de maneira geral podem causar diminuição no nível energético, e danificar

funções cerebrais, pulmões, fígado, rins e composição sanguínea (Jaishankar et al., 2014).

Sendo dificilmente biodegradáveis, esses metais entram na cadeia alimentar e a longo prazo, tendem a se bioacumular, ou seja, a aumentar a concentração no organismo ao longo do tempo. A exposição a longo prazo pode provocar degeneração física, muscular e neurológica, podendo levar a esclerose múltipla, doença de Parkinson e distrofia muscular (Gautam et al., 2016).

Metais tóxicos se tornam poluentes persistentes quando se fala em solo. Uma das consequências da sua presença nesse meio está na alteração do pH e da química natural do solo, o que reduz sua qualidade. Além disso pode ocorrer diminuição da taxa de biodegradação de outros tipos de contaminantes, como é o caso dos compostos orgânicos, o que faz com a presença desses dois tipos de contaminantes juntos seja um problema complexo, pois impacta também na complexidade de uma possível remediação. Como outra consequência, os metais podem ser absorvidos por vegetais, afetando não somente a saúde humana, mas também a fauna e a flora naturais, dependendo do local da contaminação (Masindi; Muedi, 2018).

Certos metais são micronutrientes necessários para os vegetais como o ferro, o cobre e o zinco. Outros tipos de metais apresentam toxicidade para esse tipo de organismo, podendo afetar diferentes funções. O zinco, apesar de ser um micronutriente essencial, pode provocar deficiência no crescimento, desenvolvimento e problemas metabólicos quando disponível em concentração excessiva (acima de 300 mg/kg) no solo. Outro exemplo é o chumbo, que comprovadamente inibe a germinação de determinados tipos de plantas. A absorção desse metal pelos vegetais causa efeitos negativos morfológicos, prejudica o crescimento e afeta os processos de fotossíntese, pois atua como inibidor de enzimas (Nagajyoti; Lee; Sreekanth, 2010).

2.5.1. Bário

O bário faz parte da família dos metais alcalino-terrosos na tabela periódica. Possui número atômico 56 e massa de 137,3 g/mol. Esse metal se oxida rapidamente em contato com o ar e reage prontamente com água e, portanto, não permanece em sua forma metálica naturalmente, sendo encontrado como cátion bivalente. Seus compostos mais comuns na natureza são barita (BaSO_4) e carbonato de bário (BaCO_3) (Ropp, 2013).

A primeira rota de exposição humana ao bário é por ingestão, considerando que esse elemento está presente em água potável em concentração de até 0,7 mg/L segundo orientado pela Portaria de Consolidação nº 5 (Brasil, 2017). Além da água, o bário também está presente em alguns alimentos, em concentrações menores que 3 mg/100 g, com exceção da castanha-do-pará, que possui concentração de 150 a 300 mg/100 g desse metal (EPA, 2005).

A toxicidade do bário por ingestão varia com a forma na qual entra em contato com o sistema gastrointestinal. A forma mais tóxica é como cloreto (BaCl_2), devido à solubilidade desse composto, o que facilita a absorção pelo corpo. Esse composto é considerado uma toxina desde os anos 40, podendo provocar vômito, diarreia, arritmia cardíaca e falha nos rins e fígado quando ingerido em doses acima de 0,5 g por uma pessoa de 70 kg, sendo que uma dose letal para a mesma pessoa fica entre 3 e 4 g de BaCl_2 . Quando ingerido como carbonato, também apresenta toxicidade, porém em níveis menores se comparado ao cloreto. Como barita (BaSO_4), apresenta toxicidade mínima, devido ao fato de ser pouco solúvel em água, 0,0028 g/L a 30°C (Perry, 1997) e é inclusive utilizado como contraste em atividades médicas (Kravchenko et al., 2014).

As informações quanto à exposição das vias respiratórias a compostos de bário são limitadas, não sendo comprovada sua toxicidade. Pode provocar irritação respiratória e bronquite em alguns casos, porém não se estabelecem limites de risco. Já a absorção de bário por contato dermal é improvável, não havendo histórico de toxicidade para esse tipo de exposição (ATSDR, 2007).

Quando em contato com o solo, o bário não costuma ter mobilidade. Existem dois fatores dominantes que fazem com que o bário fique retido em solos: a quantidade de CaCO_3 e a capacidade de troca catiônica (CTC). Em solos calcários, o bário reage formando o carbonato de bário (BaCO_3), que é insolúvel. O mesmo ocorre quando há a presença de íons sulfato (SO_4^{2-}), que levam à formação de sulfato de bário (BaSO_4). O outro fator que influencia a mobilidade do bário ocorre em solos ricos em matéria orgânica ou em argilominerais, que são os componentes que aumentam a capacidade de troca catiônica do meio, o que acaba retendo o metal no meio insaturado por adsorção (Alloway, 1990).

2.5.2. Chumbo

O chumbo faz parte da família 14 da tabela periódica. Possui número atômico 82 e massa de 207,2 g/mol. Na forma metálica, apresenta brilho característico dos metais, condutividade elétrica e térmica, além de ser dúctil e maleável. Em contato com o ar, o chumbo metálico acaba oxidando na superfície, formando uma camada de chumbo (II), que por sua vez reage com o dióxido de carbono da atmosfera e forma carbonato de chumbo (Casas; Sordo, 2006).

A exposição ao chumbo ocorre mais comumente em ambientes industriais como em plantas de produção ou reciclagem de baterias e fundição de chumbo. Sua toxicidade provoca efeitos em quase todos os órgãos no corpo humano, porém seu impacto no sistema nervoso merece destaque. A exposição a longo prazo em adultos influencia negativamente no resultado de testes cognitivos, que medem função do sistema nervoso, devido à diminuição no número de neurônios. (Wani; Ara; Usmani, 2015).

O chumbo é absorvido pela corrente sanguínea, onde é transportado e entra em contato com outras partes do corpo. Normalmente, se acumula nos tecidos que sustentam, envolvem e conectam os órgãos, vasos sanguíneos, músculos, gordura, vasos linfáticos e ossos. Aproximadamente 1% do chumbo que entra em contato com o sangue acaba ficando no plasma, sendo esse o

vetor para a entrada do metal em órgãos cérebro, pulmões e sistema renal (Papanikolaou et al., 2005).

Uma das rotas de exposição ao chumbo se dá por ingestão, sendo que de 20 a 70% desse elemento é absorvido pelo corpo quando em contato com o sistema gastrointestinal. Alimentos ou água contaminada são possíveis vetores de chumbo para esse tipo de exposição. Além desses, a poeira doméstica também pode conter chumbo, sendo que o hábito rotineiro de levar a mão à boca, o que ocorre principalmente com crianças, pode fazer com que o metal adentre o organismo (ATSDR, 2017).

A exposição ao chumbo por vias respiratórias pode se dar por partículas na forma de aerossol presentes no ar ambiente, mais comum em áreas de atividades industriais que utilizam esse metal. Um dos fatores que influenciam na sua toxicidade respiratória é o tamanho das partículas. Partículas maiores do que 2,5 μm , podem se depositar no aparelho mucociliar e posteriormente serem absorvidos por via gástrica. Já partículas menores se depositam na região dos alvéolos e podem ser absorvidas por fagocitose (ATSDR, 2019).

Quando em contato com o solo, compostos de chumbo podem ser lixiviados, gerando a forma iônica Pb^{2+} , que apresenta mobilidade e pode interagir com o meio de diferentes maneiras. A precipitação do chumbo pode ocorrer quando há presença de íons como sulfato, fosfato e carbonato disponíveis. Na ausência de tais íons, o aumento do pH pode diminuir a solubilidade do chumbo (Sigolo, 1998; Alloway, 1990)

Outro fator que influencia na mobilidade do chumbo no solo é a possibilidade de complexação por matéria orgânica ou adsorção por óxidos e argilominerais. A adsorção em substância húmicas ocorre em pH maior ou igual a 4. Na ausência desse tipo de material, a adsorção em óxidos de ferro e argilominerais passa a ser o mecanismo dominante, que por sua vez também é influenciado pelo pH. A ligação do chumbo com esses materiais é mais forte que a de outros metais como Cu, Zn, Cd e Ni (Alloway, 1990).

2.5.3. Zinco

O zinco é um metal de transição da família 12 da tabela periódica. Tem massa de 64,4 g/mol e número atômico 30. Quando comparado a outros metais como chumbo e estanho, seu ponto de ebulição é baixo (907°C), e essa característica faz com que o zinco provoque problemas em processos siderúrgicos. Quando exposto ao ar atmosférico com umidade e dióxido de carbono, uma camada protetora inerte se forma. Essa propriedade, juntamente com a capacidade de fornecer proteção catódica ao aço deu origem ao maior mercado de utilização do zinco, a galvanoplastia (Hewitt; Wall, 2000).

Além da sua utilização em atividades industriais, a presença de zinco no organismo dos animais é essencial como micronutriente. O zinco está presente em praticamente todos os órgãos do corpo e cerca de 80% dele está contido nos ossos e nos músculos esqueléticos, mas isso ocorre devido ao volume que esses dois tecidos apresentam no corpo. O zinco no metabolismo atua como componente catalítico de enzimas, componente estrutural de proteínas enzimáticas e não enzimáticas, além de estar associado também ao armazenamento de insulina. A deficiência desse micronutriente no corpo não é facilmente detectada, podendo provocar parada no crescimento como um primeiro sintoma, seguido de diminuição em algumas atividades metabólicas (Mills, 1989).

A via de acesso ao zinco que o organismo possui é através da alimentação. Não existe um valor exato de ingestão diária recomendada de zinco para um organismo saudável, uma vez que existe a capacidade de adaptação do corpo e quanto mais nutriente se ingere, mais possivelmente é eliminado. Sendo assim, a ingestão diária recomendada de zinco fica entre 2,2 a 16 mg em adultos. Em dietas de suplementação são ingeridas doses de 15 a 100 mg/dia de zinco. A dosagem diária acima de 150 mg desse metal pode provocar anemia, leucopenia, inchaço nos nódulos linfáticos, diminuição da contagem de neutrófilos e deficiência de ferro (Fosmire, 1990).

A ingestão de sais de zinco pode ser perigosa inicialmente pelo seu aspecto corrosivo, provocando queimaduras na boca, esôfago e estômago,

podendo levar a hemorragia gástrica. Além dos danos de contato direto, a ingestão de 1 a 2 g de zinco podem causar, de maneira aguda, vômito, diarreia, dor abdominal, aumento de pressão arterial, taquicardia e letargia (Nriagu, 2011).

Os efeitos adversos da exposição a zinco por inalação estão associados à febre dos fumos, muito comum em trabalhadores expostos à esses fumos, sendo que os primeiros sintomas são observados entre 4 e 10 horas após a exposição e se assemelham à um resfriado com fadiga, calafrios, febre, tosse, sede, além de provocar falta de ar, sede e gosto metálico (Barceloux, 1999).

O comportamento do zinco no solo está associado à precipitação e à adsorção. A precipitação pode ocorrer em ambientes alcalinos, sendo que as formas mais comuns de precipitado são o carbonato de zinco ($ZnCO_3$) e o $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Em ambiente ácido o zinco pode assumir a forma iônica (Zn^{2+}) e ganhar mobilidade. Já a adsorção específica de Zn^{2+} ocorre em matéria orgânica e em hidróxidos de ferro, alumínio e manganês. A adsorção por troca iônica em argilominerais ocorre, porém pode ser reversível e não é uma reação seletiva para o zinco (Alloway, 1990; Sigolo, 1998).

2.6. Estado da arte

Existem estudos a respeito da mobilidade do bário, chumbo e zinco em solos de diferentes regiões do mundo. Um estudo realizado nos Estados Unidos avaliou a mobilidade de chumbo em solos próximos a uma planta de fundição de chumbo. A mobilidade do chumbo foi estudada através de ensaios em batelada, e foi constatado que para o solo com pH 8, contendo quartzo, óxido de ferro, carbonato de cálcio e 3900 mg/kg de chumbo na forma de óxido em sua composição, foi obtido um extrato lixiviado com 126 mg/L de chumbo. Os pesquisadores concluíram que a adsorção, a precipitação em meio alcalino e a matéria orgânica do solo podem influenciar na mobilidade do chumbo pelos solos estudados (Pinto; Al-Abed, 2017).

Yeboah et al. (2019) estudaram a percolação de um efluente artificial contendo diferentes concentrações de $Pb(NO)_3$ em três solos franco arenosos provenientes de áreas agrícolas de Gana, na África. Foi verificado que de 20 a 80% do chumbo que entrou em contato com os solos ficou retido, influenciado principalmente pela porosidade dos solos e pela quantidade de matéria orgânica.

A mobilidade do zinco foi estudada por Zhang et al. (2006) para solos arenosos com pH na faixa de 5,3 a 6,5. Os solos foram contaminados com zinco e cobre, incubados por dois meses e a mobilidade destes elementos foi analisada através de lixiviação com água deionizada. Foi observado que os solos estudados não apresentaram tendência a reter os contaminantes, e que o parâmetro que mais influenciou na mobilidade foi o pH.

Adsorção e dessorção de chumbo e cádmio foram estudadas por Pokrovsky et al. (2012), a fim de compreender o comportamento desses metais em solos ácidos provenientes de Europa e Ásia. Dois tipos de solo foram estudados, um com pH 4,5 contendo illita e esmectita na fração argilosa, enquanto o outro tem pH 5,0 e contém illita e clorita como argilas. Observou-se que a presença de óxidos de ferro e matéria orgânica influenciam na migração desses metais no solo.

Cappuyns (2018) estudou os fatores que podem influenciar na lixiviação do bário em 14 amostras distintas de solo. A quantidade de argila nas amostras variou de 21 a 45%, a CTC de 19 a 36 $cmol_c/kg$ e o pH de 6,3 a 7,9. Foram estudadas soluções de extração com pH variando de 2 a 10. Os resultados mostraram que a lixiviação do bário é diretamente influenciada pelo pH da solução de extração, e o metal não foi lixiviado com as soluções de extração com pH maior que 6. O bário que permaneceu retido nas amostras de solo se apresentou incorporado à estrutura dos argilominerais, sendo que as amostras com mais alumínio e cálcio interagiram mais com o bário. Nas amostras ricas em ferro houve associação do bário com os oxihidróxidos de ferro.

3. Objetivo

Caracterizar amostras de dois solos e um aterro quanto às propriedades físicas e químicas e relacionar essas características ao comportamento dos metais potencialmente tóxicos (bário, chumbo e zinco) quando em contato com essas amostras. Levantar como cada propriedade influencia na permanência ou não dos metais nas amostras e verificar qual delas exerce maior influência nas condições de estudo propostas.

4. Materiais e métodos

Para a realização dos estudos de interação dos metais com as duas amostras de solo e uma de aterro, foram utilizadas as matrizes não contaminadas. As amostras foram colocadas em contato com os metais Ba, Pb e Zn em escala laboratorial. O trabalho foi dividido nas etapas descritas no fluxograma apresentado na figura 8.

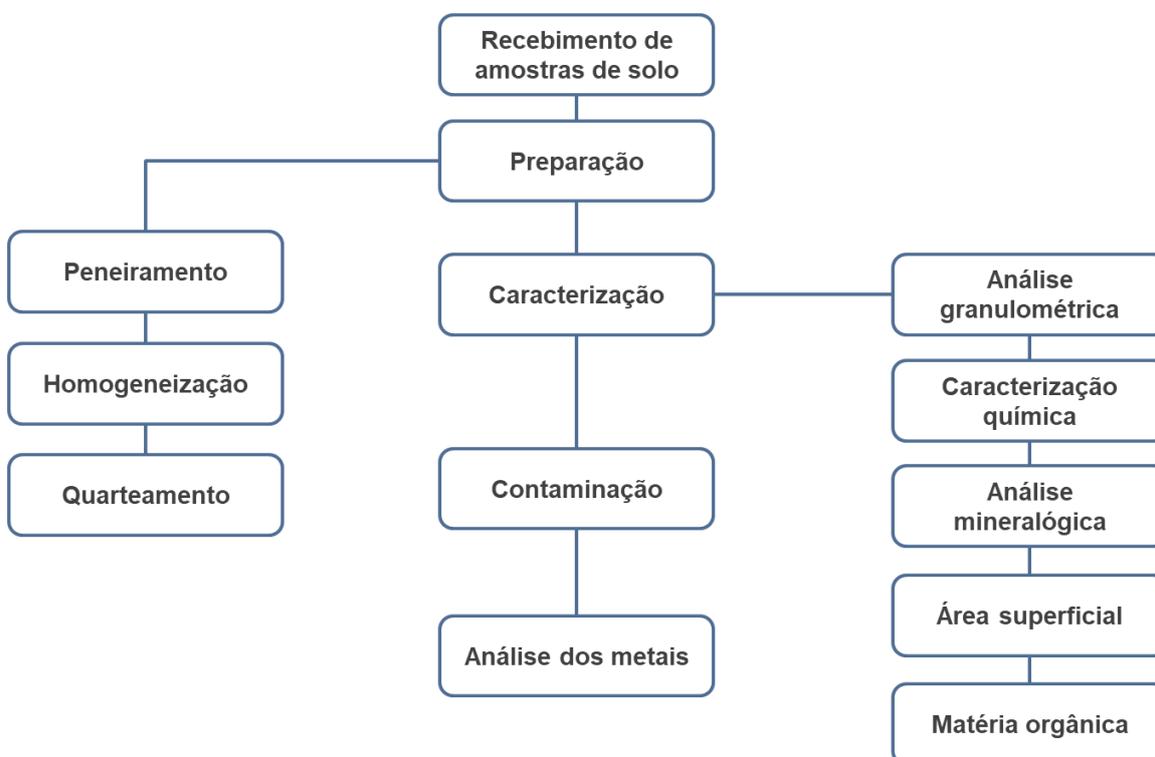


Figura 8 - Fluxograma das etapas do trabalho

4.1. Recebimento de amostras

Duas amostras de solo distintas e uma amostra de aterro foram coletadas por uma empresa que trabalha em parceria com o laboratório e enviadas para a realização do projeto. As amostras foram nomeadas pela empresa e chamadas de silte, aterro e areia. A posterior caracterização dessas amostras vai confirmar se apresentam ou não essas características. A metodologia de coleta das

amostras não seguiu procedimentos normativos, resultando em amostras com importante influência antrópica e sem um perfil de horizonte definido. As amostras foram coletadas nas coordenadas mostradas na tabela 5.

Tabela 5 - Coordenadas geográficas das amostras de solos e aterro

Amostra	Latitude	Longitude
Silte	-23.436130°	-46.389394°
Aterro	-23.501706°	-46.753402°
Areia	-23.809127°	-45.407238°

Localizando as coordenadas fornecidas, foram observadas três localidades diferentes dentro do estado de São Paulo. O solo silte foi coletado na cidade de Guarulhos, o aterro em Carapicuíba e a areia em São Sebastião, na região litorânea, conforme visto na figura 9.

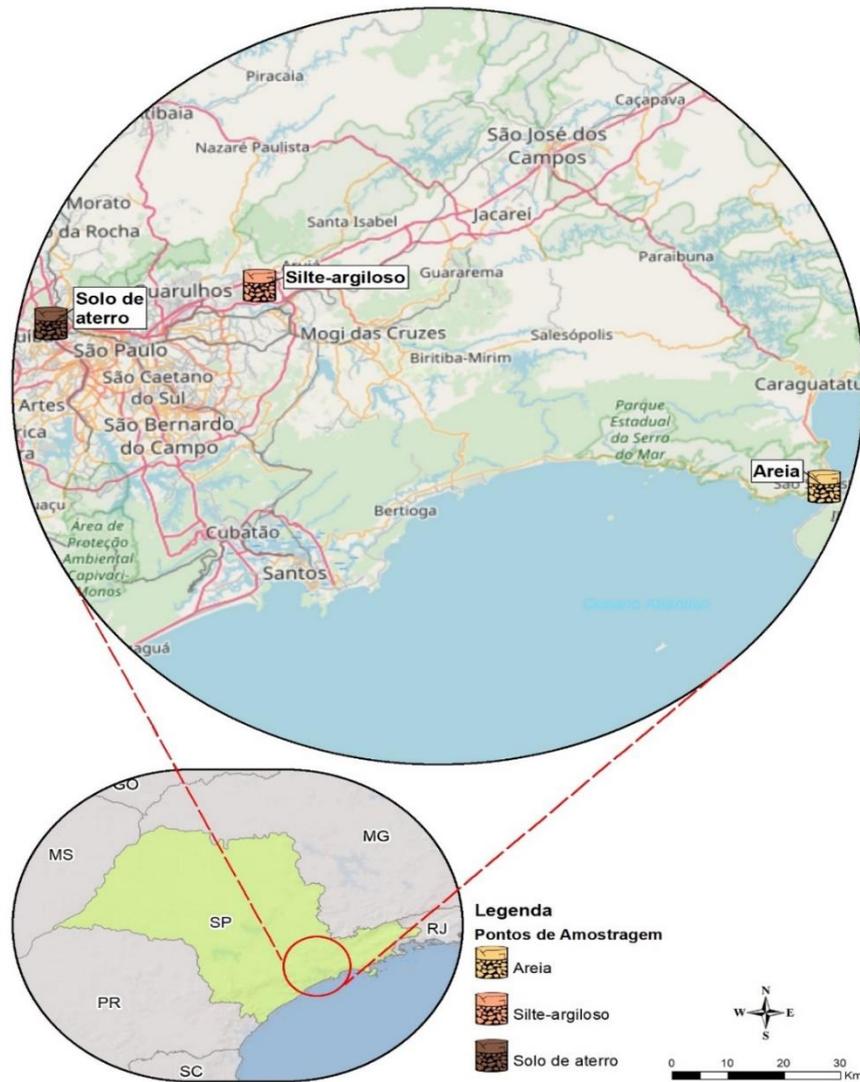


Figura 9 - Locais de coleta das amostras de solos e aterro

A amostra de solo silte possui aspecto avermelhado e de granulometria siltosa. O aterro possui coloração vermelho-amarelada e aspecto deformado, com partículas siltosas juntamente com seixos de granulometria maior. O solo areia possui partículas de maior granulometria quando comparada às outras duas amostras, com coloração predominantemente amarelada. A figura 10 mostra o aspecto das três amostras.

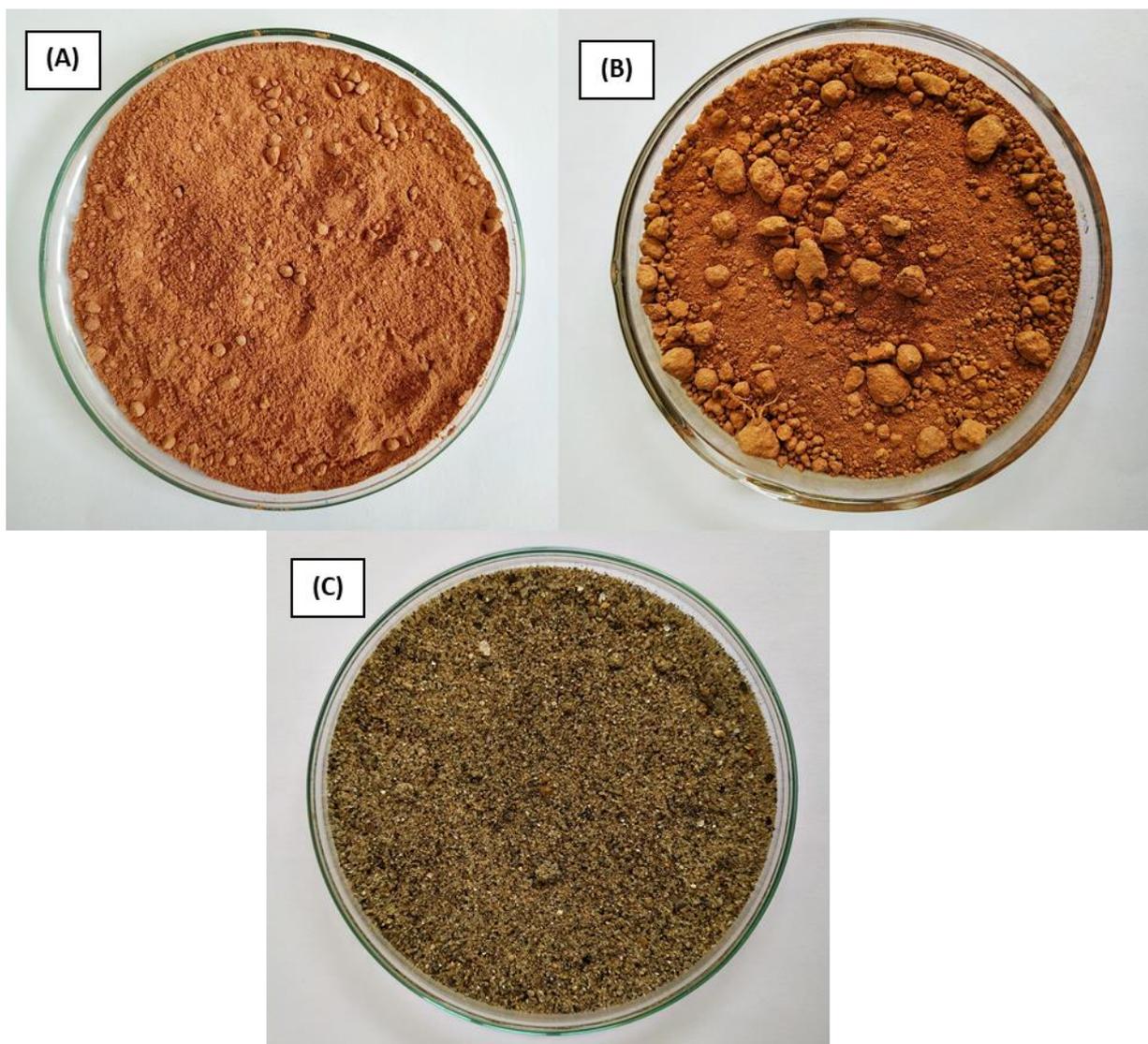


Figura 10 - (A) amostra de solo silte; (B) amostra de aterro; (C) amostra de solo areia

4.2. Preparação das amostras

Considerando que as amostras foram recebidas sem o aspecto original dos perfis de solo, optou-se por realizar uma etapa de preparação para obtenção de amostras menores que representassem todo o conteúdo recebido. Inicialmente as amostras foram peneiradas em peneira vibratória com abertura 0,5 pol conforme a figura 11.



Figura 11 - Seixos da amostra de aterro retidos na peneira de 12,7 mm

Posteriormente, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas com auxílio de um quarteador Jones, como mostrado na figura 12.



Figura 12 - Amostra do solo silte no processo de quarteamento em quarteador Jones

Com isso foram obtidas amostras menores e representativas, as quais foram armazenadas em sacos plásticos fechados para serem encaminhadas aos ensaios de caracterização e contaminação artificial.

4.3. Caracterização das amostras

A fim de se compreender o comportamento dos contaminantes estudados nas amostras recebidas, se fez necessária a realização de uma caracterização minuciosa envolvendo aspectos físicos e químicos dessas amostras. Essa caracterização se dividiu em granulometria, análise da composição química, composição mineralógica, área superficial, quantidade de matéria orgânica, pH e capacidade de troca catiônica.

4.3.1. Granulometria

Os ensaios de granulometria foram realizados para diferenciação das frações pedregulho, areia, silte e argila das amostras. Utilizou-se duas etapas para a determinação das frações. Primeiramente as amostras foram peneiradas em peneira de abertura 2 mm. A fração retida nessa peneira foi pesada para a determinação da fração pedregulho. Em seguida, o passante desta etapa foi analisado por difração de raios laser (Calvo et. al, 2016) para a diferenciação entre as frações silte e argila. O equipamento utilizado foi um analisador de tamanho de partícula por difração a laser (Malvern Mastersizer 2000), apresentado na figura 13.



Figura 13 - Equipamento Malvern Mastersizer 2000 utilizado nas análises granulométricas

4.3.2. Análise da composição química

A determinação da composição química das amostras foi feita por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES da marca Agilent modelo 710 series). Primeiramente foram pesados 0,25 g de amostra para realização da digestão. A etapa de digestão foi feita em sistema de micro-ondas (modelo MARS6, da marca CEM). O solo silte e a areia foram digeridos com uma mistura contendo 3 mL de HNO₃, 1 mL de HCl e 5 mL de HF. Para a amostra de aterro utilizou-se 3 mL de HNO₃, 4 mL de HCl e 3 mL de HF. As amostras foram pré-digeridas em temperatura ambiente por 30 minutos e em seguida foram encaminhadas ao sistema de digestão por micro-ondas. Após a digestão as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e avolumadas a 50 mL com HNO₃ 5%. As amostras já digeridas foram então encaminhadas para análise por ICP-OES.

4.3.3. Composição mineralógica

A determinação das fases mineralógicas presentes nas amostras foi realizada por difração de raios-x (Miniflex-300, da marca Rigaku). As amostras foram previamente secas em estufa a 60°C por 24h, em seguida foram maceradas em almofariz de ágata para então serem analisadas. As varreduras foram de 2 a 100° com passo de 0,02° a cada 4 segundos.

Para identificar com mais clareza as fases presentes em cada fração das amostras estudadas, foram realizadas separações físicas com peneira. A peneira utilizada foi a de 0,053 mm, a fim de separar a fração arenosa das frações siltosa e argilosa de cada amostra. Dessa forma, as análises de raios-x foram realizadas para as amostras integrais, que contém todas as frações granulométricas juntas (areia, silte e argila), e para as frações areia e silte+argila separadamente de cada amostra.

4.3.4. Área superficial

A área superficial das amostras foi analisada pelo método de BET utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Esta análise se baseia no processo de adsorção e dessorção de gás nitrogênio na superfície da amostra sólida. Durante as análises, as amostras passaram por uma etapa de degaseificação a 250°C. Onze pontos de pressão relativa foram usados para as medições.

4.3.5. Matéria orgânica (M.O.)

O conteúdo de matéria orgânica (M.O.) foi determinado pelo método de perda ao fogo. As amostras foram previamente secas em estufa a 105°C por 2h. Em seguida foi realizado o ensaio de perda ao fogo, colocando as amostras em forno tipo mufla a 360°C por 2h (Escotesguy; Galliassi; Ceretta, 2007). O conteúdo de matéria orgânica foi calculado segundo a equação 2.

$$M. O. = \frac{(m_S - m_F)}{m_S} \cdot 100 \quad (2)$$

Na equação, m_s é a massa de amostra após a secagem a 105°C, m_F é a massa de amostra após o processo de perda ao fogo a 360°C M.O. é o conteúdo de matéria orgânica calculado.

4.3.6. Capacidade de troca catiônica (CTC)

A determinação da CTC das amostras recebidas foi realizada pelo método do acetato de amônio (Hendershot; Lalande; Ceretta, 2008). Alíquotas de 10 g foram pesadas e colocadas em suspensão com 40 mL de solução de acetato de amônio na concentração de 1 mol/L. Essa suspensão foi agitada por 15 minutos e deixada em repouso durante 18h. Após esse período as amostras foram

filtradas e lavadas com mais 120 mL da solução de acetato de amônio. O filtrado foi recolhido e avolumado a 250 mL em balão volumétrico para então ser encaminhado para análise por ICP-OES. Dessa forma, foram quantificados os íons trocáveis de sódio, potássio, cálcio e magnésio de cada amostra.

4.3.7. pH

A medida do pH das amostras recebidas foi realizada segundo o método da água. Foram pesadas alíquotas de 10 g, as quais foram colocadas em suspensão com 25 mL de água destilada, agitadas com bastão de vidro por 60 s e deixadas em repouso por 1 hora. Após o repouso as amostras foram novamente agitadas e o pH foi medido com auxílio de um pHmetro (Teixeira et. al., 2017).

4.4. Estudo do comportamento dos contaminantes nas amostras de solo

Para o estudo do comportamento de bário, chumbo e zinco, realizou-se contaminações artificiais das três amostras recebidas. As contaminações foram feitas usando nitratos dos três metais em estudo. As concentrações de contaminantes escolhidas foram baseadas nos valores de intervenção em área industrial previstas pela Resolução CONAMA 420/2009 (Brasil, 2009). A tabela 6 apresenta as concentrações utilizadas de cada metal em relação à quantidade de amostra em mg/kg.

Tabela 6 - Concentrações dos metais utilizadas nos ensaios de contaminação

Elemento	Concentração (mg/kg)
Ba	750
Pb	900
Zn	2000

O comportamento dos contaminantes foi estudado de diferentes maneiras, sendo colocados os três juntos e também separadamente em contato com as amostras de solos e aterro.

Baseando-se nos resultados obtidos, verificou-se a necessidade da realização de um estudo com as frações granulométricas referentes à silte e argila de cada um dos solos e do aterro, uma vez que há maior tendência de interação dos metais com essas frações menores (inferiores a 0,053 mm). O objetivo dessa etapa foi confirmar a ausência de interações incomuns com a fração arenosa e evidenciar os fatores que influenciam o comportamento dos metais quando em contato com as frações siltosa e argilosa.

4.4.1. Metodologia de contaminação

Os metais estudados como contaminantes foram colocados em solução aquosa, que em seguida foi colocada em contato com as amostras de solo e aterro recebidas. Foi utilizada uma proporção de 1:5 (solução:amostra) para que fosse possível a homogeneização da contaminação. As amostras então contaminadas foram dispostas em bandejas abertas. A figura 14 mostra a bandeja utilizada no ensaio de contaminação.



Figura 14 - Bandeja contendo amostra de solo silte contaminado com os metais

Para o estudo do comportamento dos metais nas frações separadas das amostras de solo e aterro, foi realizada previamente uma etapa de peneiramento das amostras em peneira de abertura 0,053 mm. Assim obtiveram-se as frações areia e silte+argila de cada amostra. Estas frações foram colocadas em contato com Ba e Pb na mesma metodologia citada na etapa anterior. Baseando-se nos resultados dos primeiros ensaios, o zinco não foi estudado nessa segunda etapa por ter apresentado menor interação com as amostras de solo e aterro.

4.4.2. Metodologia de análise da mobilidade dos metais

Para analisar a interação do solo silte, do aterro e do solo areia com os contaminantes, as amostras previamente contaminadas foram submetidas a um procedimento de lixiviação. A fim de se estudar a influência do tempo na interação dos metais com as amostras recebidas, foram retiradas alíquotas de 15 g das amostras contaminadas a cada 7 dias durante o período de 28 dias. As alíquotas retiradas foram colocadas em contato com 300 mL de uma solução contendo 0,57% de ácido acético glacial e 0,26% de NaOH. Essa suspensão foi colocada em agitação pelo período de 18h e em seguida foi filtrada a vácuo com filtro quantitativo de filtração lenta. Os extratos lixiviados obtidos foram

analisados por ICP-OES para a quantificação dos metais que não ficaram retidos nas amostras. A figura 9 mostra o momento do início do processo de obtenção do extrato lixiviado.



Figura 15 - Início do processo de obtenção do extrato lixiviado, antes e depois do contato da amostra com a solução de lixiviação

O procedimento de obtenção do extrato lixiviado foi descrito pela norma ABNT NBR:10005 (ABNT, 2004). A mesma solução é descrita pela norma EPA 1311 como sendo utilizada para simular a mobilidade de componentes em resíduos sólidos, líquidos e multifásicos (USEPA, 1992).

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização

Os resultados obtidos nos ensaios de caracterização foram analisados para permitir a associação com os resultados de comportamento dos metais nas amostras de solo e de aterro.

5.1.1. Granulometria

Os ensaios de granulometria realizados em duas etapas: peneiramento e difração de raios laser, permitiu a visualização da distribuição das três amostras nas faixas granulométricas de pedregulho, areia, silte e argila. A figura 16 mostra as distribuições granulométricas das três amostras recebidas apresentadas como passante acumulado em função do tamanho de partícula.

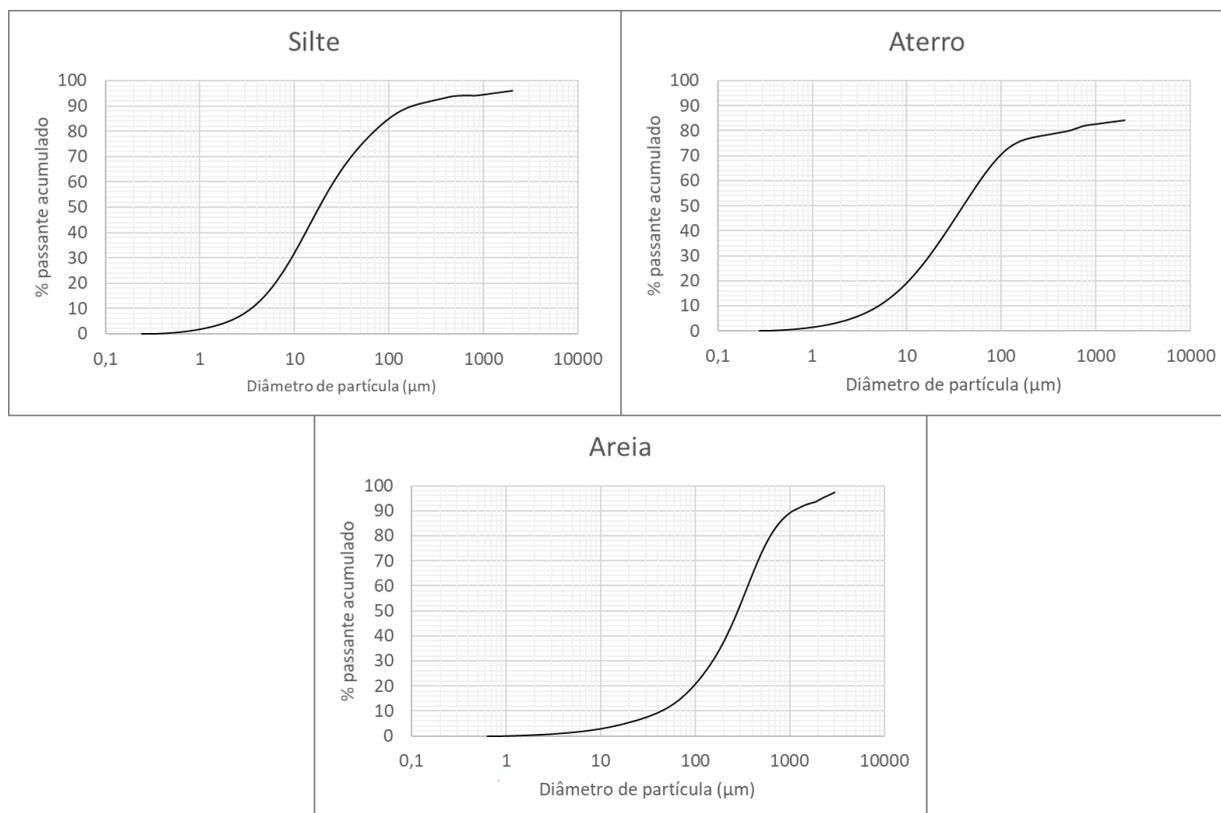


Figura 16 - Distribuição granulométrica das amostras de solo silte, aterro e solo areia

Distribuindo os resultados dos ensaios granulometria por difração de raios laser nas faixas granulométricas classificadas para solos na norma ABNT NBR:6502 (ABNT, 1995), obtiveram-se as classificações granulométricas apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 - Classificação granulométrica das três amostras recebidas

Fração	Silte	Aterro	Areia
Pedregulho (> 2 mm)	4,0%	15,7%	6,0%
Areia (2 – 0,06 mm)	19,1%	23,9%	81,5%
Silte (0,06 – 0,002 mm)	72,2%	56,8%	12,0%
Argila (< 0,002 mm)	4,7%	3,6%	0,5%

A amostra de solo silte e a amostra de aterro apresentaram teores de silte de 72,2% e 56,8% respectivamente. Não é comum em território brasileiro a presença de solos com mais de 50% de silte. Os casos existentes são relacionados especificamente à sua origem, podendo ocorrer em sedimentos aluviais e em derivados de xisto e calcário (Oliveira, 2011). Tais características indicam que as amostras de solos recebidas podem ser material proveniente de aterro.

5.1.2. Análise da composição química

Após o processo de digestão das amostras recebidas, foi realizada a análise por ICP-OES. Os resultados são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Composição química das três amostras recebidas

Elemento	Silte	Aterro	Areia
Si	23,3%	17,6%	30,7%
Al	13,7%	14,3%	5,9%
Fe	4,1%	6,1%	1,4%
K	1,7%	0,3%	2,3%
Ca	0	0,1%	0,7%
Ti	0,6%	0,9%	0

Os elementos encontrados na análise, juntamente com suas proporções, corroboram com o conteúdo dos elementos mais comuns encontrados na fase inorgânica dos solos, apresentado na tabela 2. Segundo levantado por Sparks (2003), em média essa composição fica em 28% de silício, 8% de alumínio e 4% de ferro, corroborando com os resultados apresentados na tabela 8, tanto em termos de composição quanto em termos de abundância dos elementos.

5.1.3. Composição mineralógica

A análise da composição mineralógica foi feita por difração de raios-x. Os difratogramas observados juntamente com as fases correspondentes aos picos encontrados para as amostras de silte, aterro e areia estão nas figuras 17, 18 e 19 respectivamente.

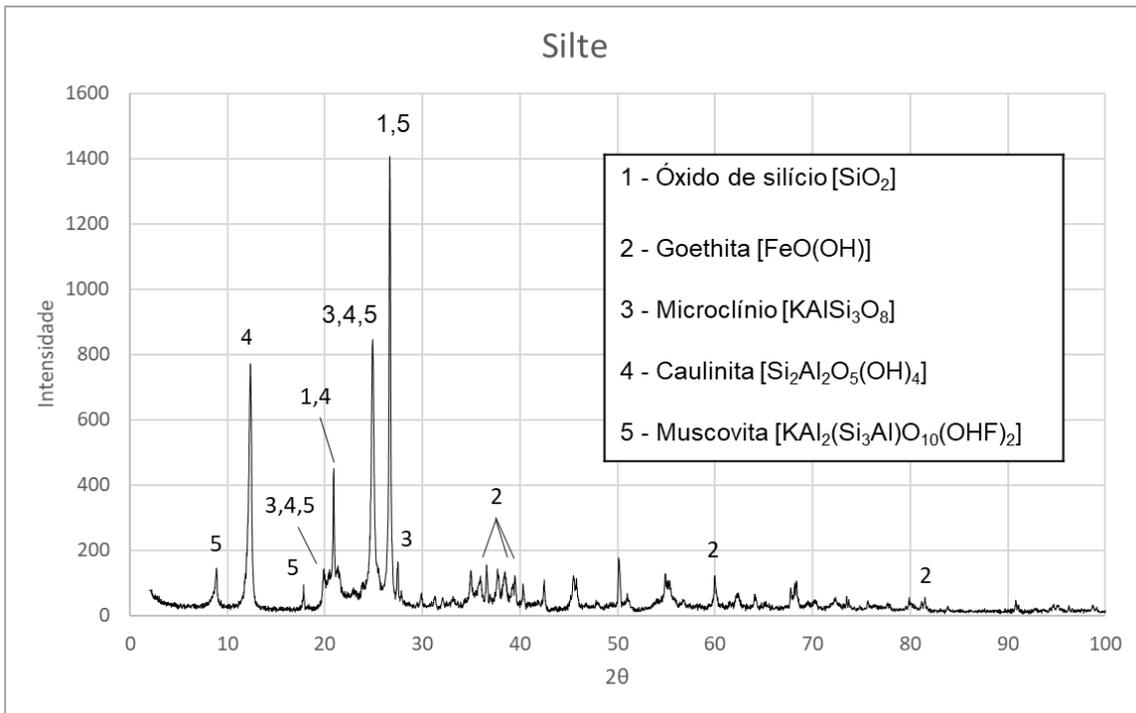


Figura 17 - Difratograma e fases encontradas para a amostra de solo silte

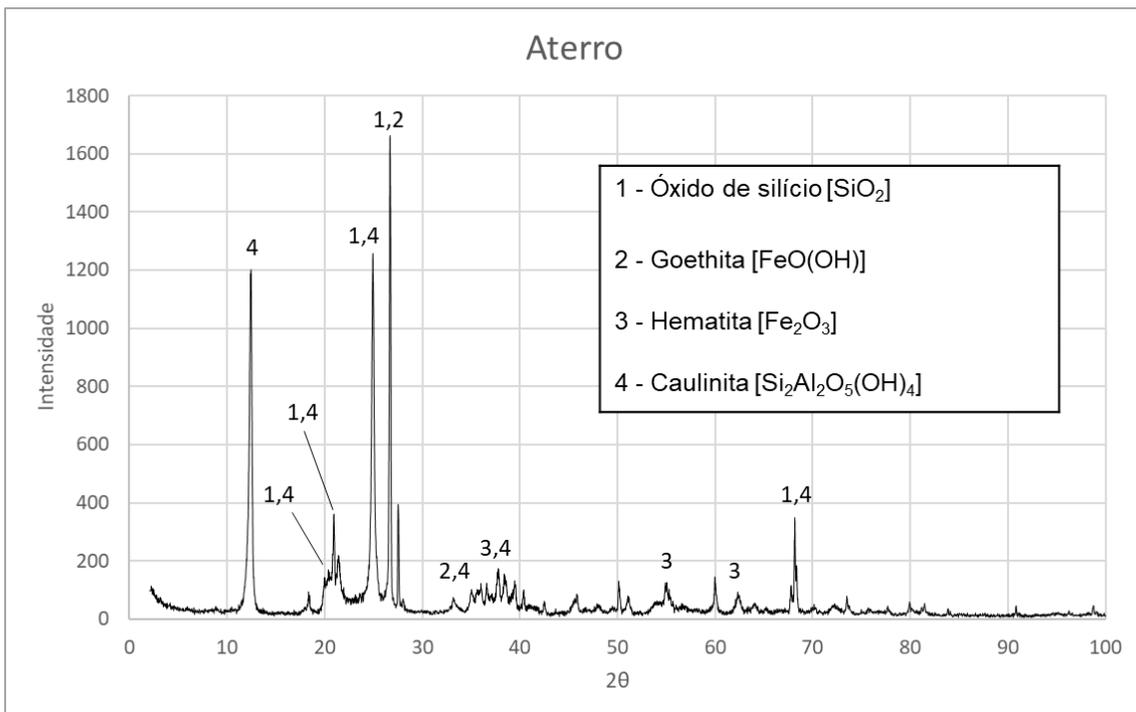


Figura 18 - Difratograma e fases encontradas para a amostra de aterro

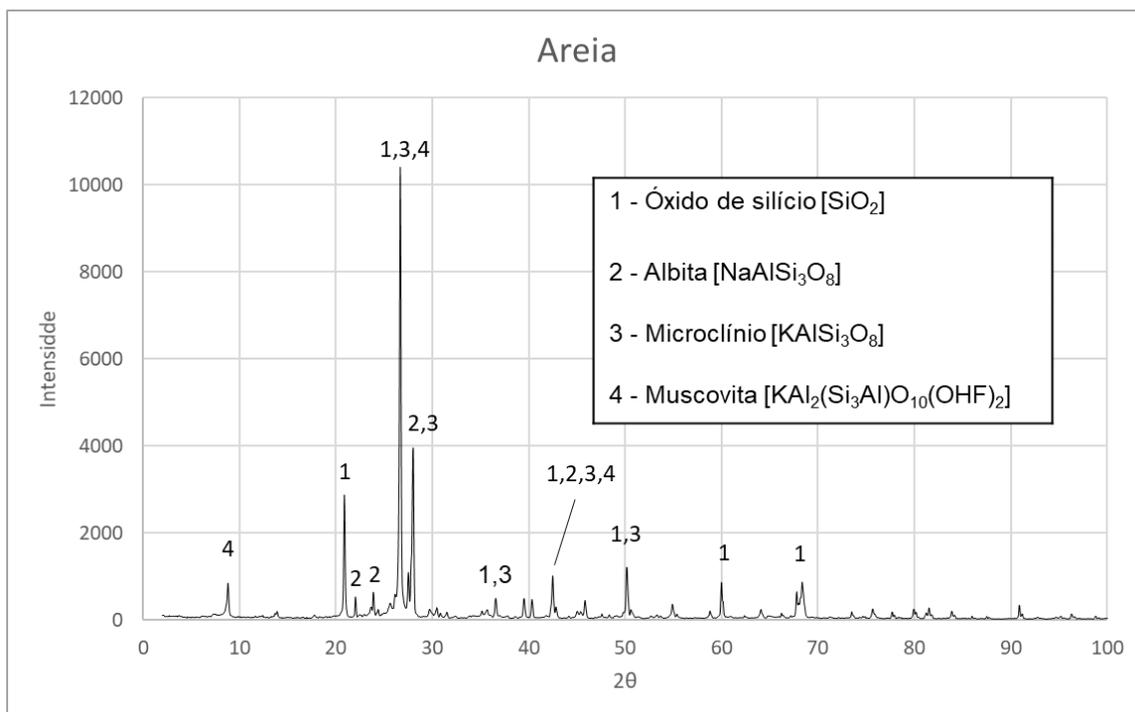


Figura 19 - Difratoograma e fases encontradas para a amostra de solo areia

Os maiores picos observados nos difratogramas das duas amostras de solo e a amostra de aterro recebidas são referentes à presença de óxido de silício. O solo silte e o aterro, que possuem cor avermelhada, apresentaram presença de minerais que possuem ferro em sua composição. Goethita está presente nas duas amostras, explicando a presença de coloração avermelhada apenas nessas amostras (Scheinost, 2005). A hematita foi detectada apenas no aterro.

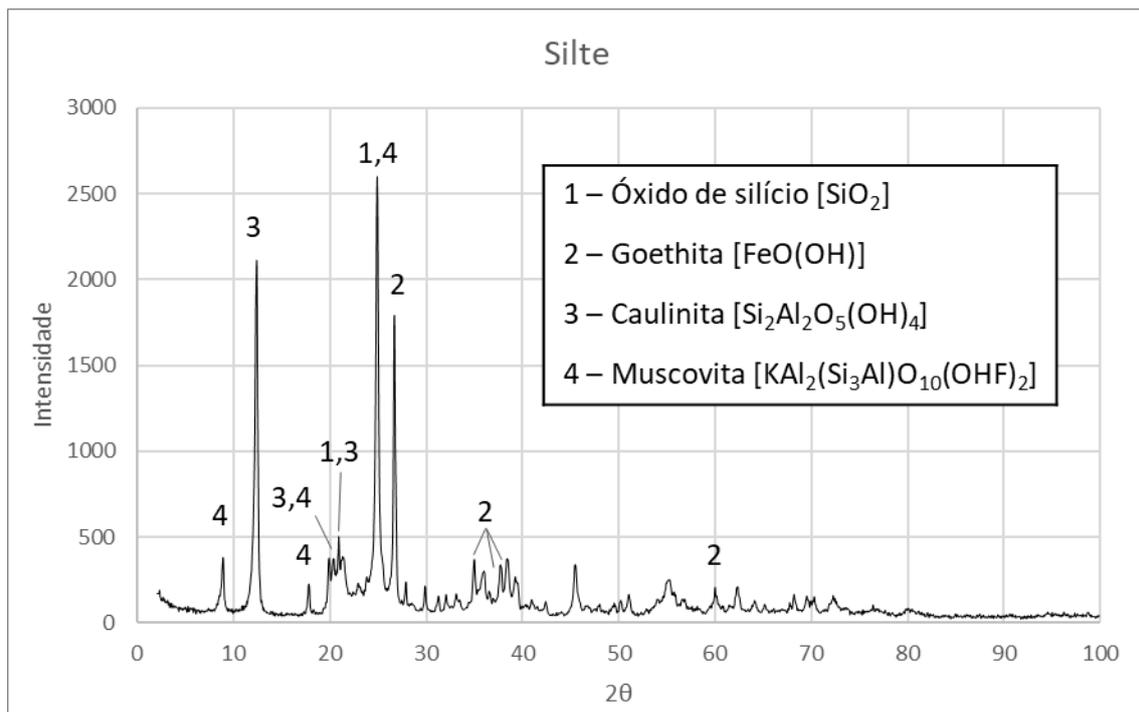
Minerais primários da classe dos feldspatos estão presentes no solo silte e no solo areia. Essas duas amostras também apresentaram presença de muscovita, outro mineral primário, o que poderia ser um indicador do estado de intemperização dessas amostras.

Do grupo dos argilominerais, apenas a caulinita foi observada na análise das amostras inteiras, estando presente no solo silte e no aterro.

Posteriormente, foi realizada a separação da fração referente à areia das duas amostras de solo e da amostra de aterro, através do peneiramento utilizando uma malha 0,053 mm. As amostras, agora contendo somente as

frações argila+silte, foram utilizadas para a realização de novas análises no difratômetro de raios-x a fim de detalhar os argilominerais presentes.

As figuras 20, 21 e 22 mostram os difratogramas das frações finas (silte+argila) das amostras de solo silte, aterro e de solo areia, respectivamente.



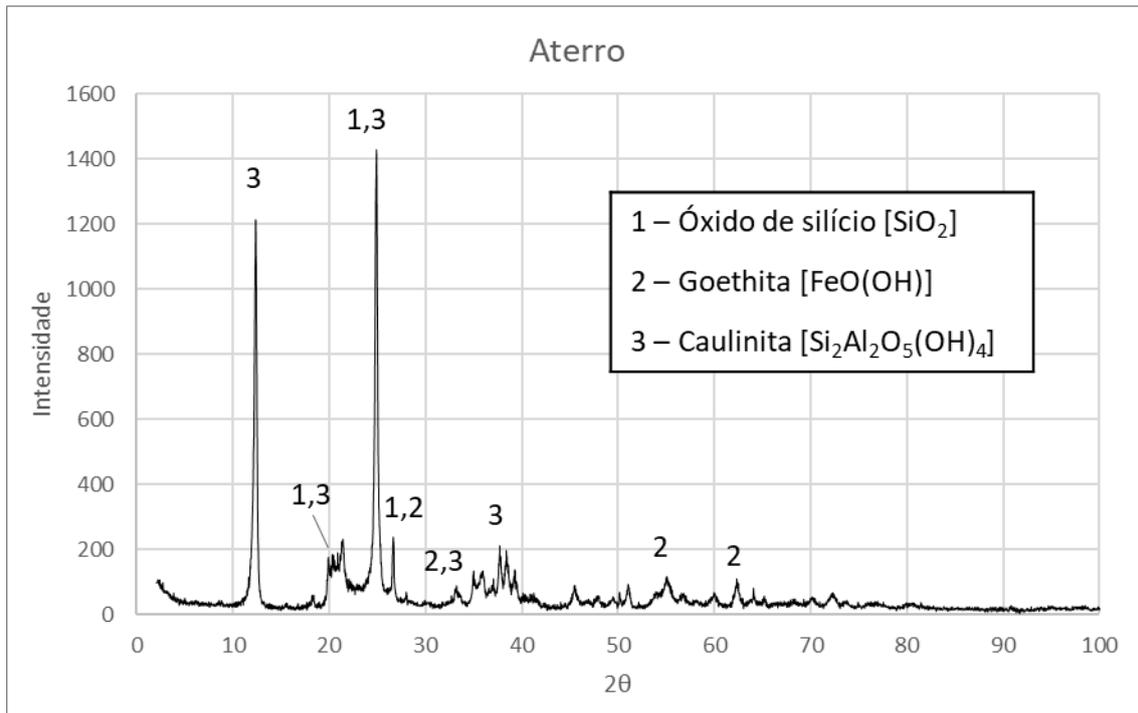


Figura 21 - Difratoograma e fases encontradas para a fração silte+argila da amostra de aterro

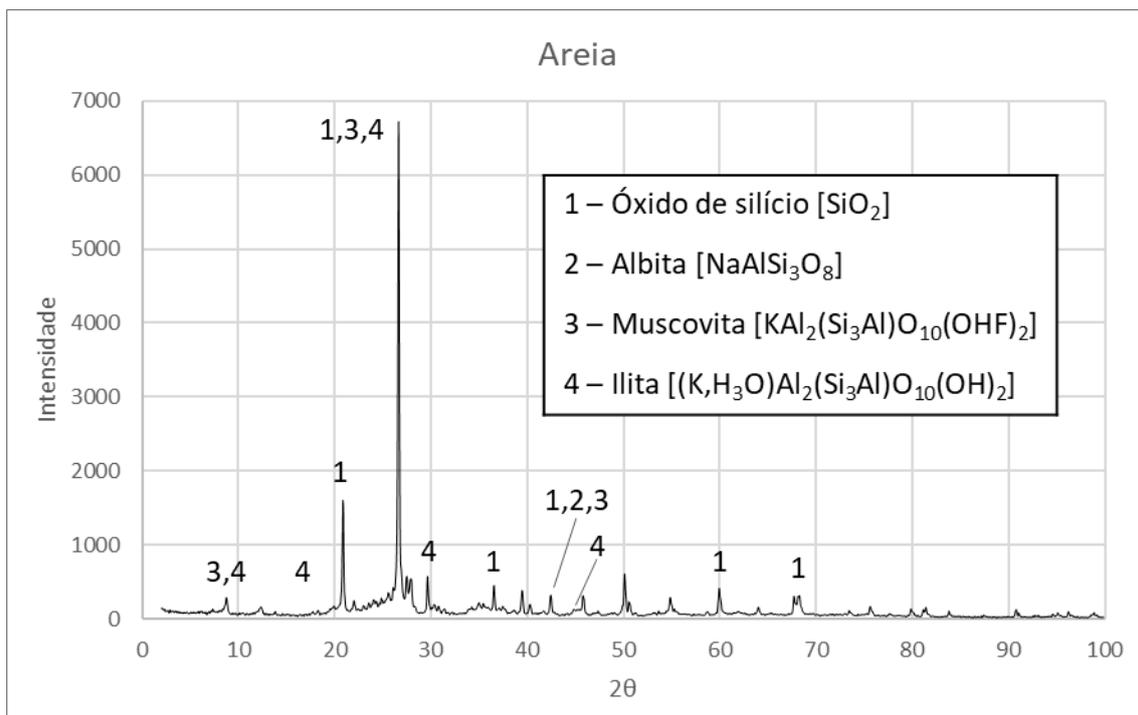


Figura 22 - Difratoograma e fases encontradas para a fração silte+argila da amostra de solo areia

A análise mineralógica das frações finas concentradas permitiu constatar a presença de caulinita nas amostras de solo silte e aterro. Muscovita está presente nos solos silte e areia.

Com o processo de concentração das frações silte e argila, foi possível detectar na amostra de solo areia a presença do argilomineral illita, o que poderia indicar maior grau de intemperização do solo, pois a illita provém de muscovita intemperizada. Porém, a presença de illita juntamente com feldspatos primários, como ocorre na amostra de solo areia, indica interferência antrópica na amostra, mostrando que horizontes inferiores, ricos em minerais primários, foram misturados com horizontes mais superficiais que já sofreram intemperismo.

A presença de illita também indica que a amostra de solo areia pode ter tendência a reter metais devido à sua capacidade de troca de cátions com o meio (Santos, 1975).

5.1.4. Área superficial

A análise pelo método de BET forneceu resultados de área superficial e volume de poros para as três amostras estudadas. Os valores são observados na tabela 9

Tabela 9 - Área superficial e volume de poros das amostras de solo silte, aterro e solo areia

Parâmetro	Silte	Aterro	Areia
Área superficial (m²/g)	11,9	27,5	1,3
Volume de poros (cm³/g)	0,034	0,079	0,0036

A área superficial de amostras de solo, em geral, pode variar desde 0,1 m²/g, no caso de amostras puramente arenosas, até mais de 800 m²/g, como é o caso de amostras argilosas contendo matéria orgânica e argilominerais expansíveis como a montmorilonita. A amostra de solo silte apresentou área

superficial de 11,9 m²/g, valor próximo ao medido para solos caulíníticos pelo método de BET. A amostra de aterro apresentou a maior área superficial, 27,5 m²/g, devido à presença de maior quantidade de matéria orgânica (3%). Já a amostra de solo arenoso apresentou a menor área superficial, 1,3 m²/g, devido à presença majoritária da fração areia (81,%) a qual possui a maior granulometria (Pennell, 2016).

A amostra de aterro apresentou a maior área superficial entre as três amostras, o que pode fazer com que haja uma maior tendência de adsorção de substâncias devido à sua maior área de contato.

5.1.5. Matéria orgânica (M.O.)

O método de perda ao fogo foi utilizado para determinação da quantidade de matéria orgânica nas amostras de solo silte, aterro e solo areia. Os resultados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Quantidade de matéria orgânica das amostras de solo silte, aterro e solo areia

	Silte	Aterro	Areia
M.O.	1,0%	3,0%	0,5%

Se tratando de solos possivelmente ácidos, a quantidade de matéria orgânica pode exercer influência sobre sua capacidade de troca catiônica (CTC), o que indicaria a possibilidade de complexação dos metais estudados, porém, com excessão do aterro, os resultados indicaram quantidade de matéria orgânica insuficiente para esse tipo de interação (Cunha; Mendes; Giongo, 2015).

5.1.6. Capacidade de troca catiônica (CTC)

Os resultados da determinação da CTC das amostras de solo silte, aterro e solo areia estão apresentadas na tabela 11.

Tabela 11 - CTC das amostras de solo silte, aterro e solo areia

	Silte	Aterro	Areia
CTC (cmol_c/kg)	0,5	1,4	2,1

O solo silte apresentou menor CTC entre as três amostras, seguido da amostra de aterro. As duas amostras possuem caulinita e muscovita em sua fração argilosa, que são minerais com cargas já neutralizadas na própria estrutura, proporcionando menor capacidade de troca de cátions com o meio (Poel et. al, 2017). A amostra de aterro pode ter apresentado capacidade de troca maior em relação à de solo silte devido à sua maior área superficial e maior quantidade de matéria orgânica.

Já a amostra de solo areia possui a maior CTC entre as três amostras estudadas. Apesar do óxido de silício ser o mineral mais abundante nessa amostra, sua fração argilosa contém o argilomineral illita, que proporciona um aumento na capacidade de troca de cátions desse solo.

5.1.7. pH

Os resultados de pH das amostras de solo silte, aterro e solo areia estão apresentadas na tabela 12.

Tabela 12 - CTC das amostras de solo silte, aterro e solo areia

	Silte	Aterro	Areia
pH	5,0	7,4	4,9

No estado de São Paulo, o pH dos solos comumente se encontra na faixa ácida. De maneira geral, esse valor fica entre 4,5 e 7,0 (Setzer, 1941). Os valores encontrados para a amostra de solos silte e areia se encontram nessa faixa. Já a amostra de aterro apresentou pH maior, o que seria mais um indício de material de aterro com influência antrópica.

Como melhor visualização da comparação entre as propriedades das três amostras estudadas, a tabela 13 apresenta um compilado da caracterização das propriedades.

Tabela 13 - Comparativo das propriedades de cada amostra

Propriedade	Silte	Aterro	Areia
Área superficial (m²/g)	11,9	27,5	1,3
Matéria orgânica	1,0%	3,0%	0,5%
CTC (cmol_c/kg)	0,5	1,4	2,1
pH	5,0	7,4	4,9

5.2. Estudo do comportamento dos contaminantes nas amostras de solos e aterro

Seguindo a metodologia descrita no item 4.4.1, as amostras recebidas foram contaminadas com nitratos de bário, chumbo e zinco e deixadas em repouso durante o período de um mês. Alíquotas das amostras contaminadas foram retiradas no intervalo de sete em sete dias para a verificação do comportamento dos contaminantes segundo procedimento descrito no item 4.4.2.

Primeiramente foi avaliado o comportamento dos contaminantes quando colocados juntos em contato com os solos e com o aterro. Outro ensaio também foi realizado utilizando o mesmo procedimento, porém para a contaminação com os metais separadamente. Por fim, foi avaliado o comportamento dos metais nas frações granulométricas isoladas das amostras.

5.2.1. Contaminação das amostras de solos e aterro com mix de metais

Primeiramente foi realizada a simulação de uma contaminação contendo uma mistura de bário, chumbo e zinco, aqui chamado de mix, nas três amostras recebidas. A figura 23 apresenta os resultados obtidos para a lixiviação desses metais quando em contato com o solo silte, avaliando a influência do tempo na mobilização dos metais.

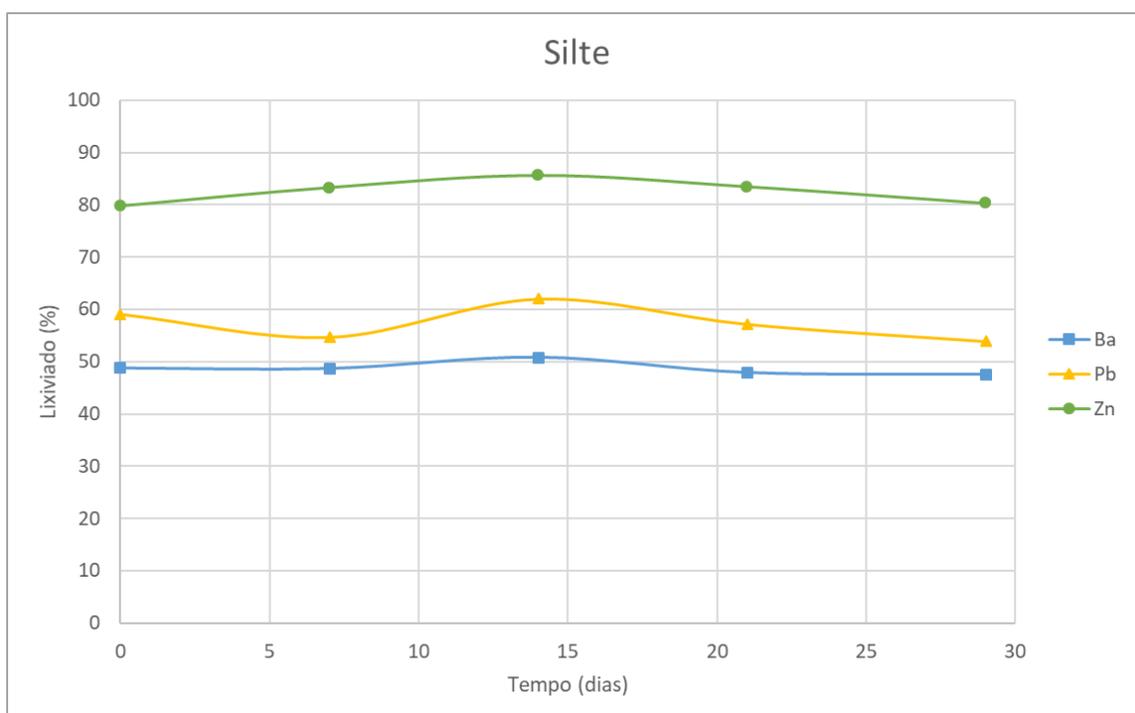


Figura 23 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco em função do tempo na amostra de solo silte

Quando utilizada uma solução contendo bário, chumbo e zinco juntos na amostra de solo silte, foi possível observar que aproximadamente 80~90% do zinco foi lixiviado. Para o chumbo, esse valor ficou entre 50% e 60% e cerca de metade do bário ficou retido nessa amostra. Não houve variação no comportamento dos metais ao longo do tempo de contaminação.

A figura 24 mostra os resultados obtidos para o mesmo ensaio na amostra de aterro.

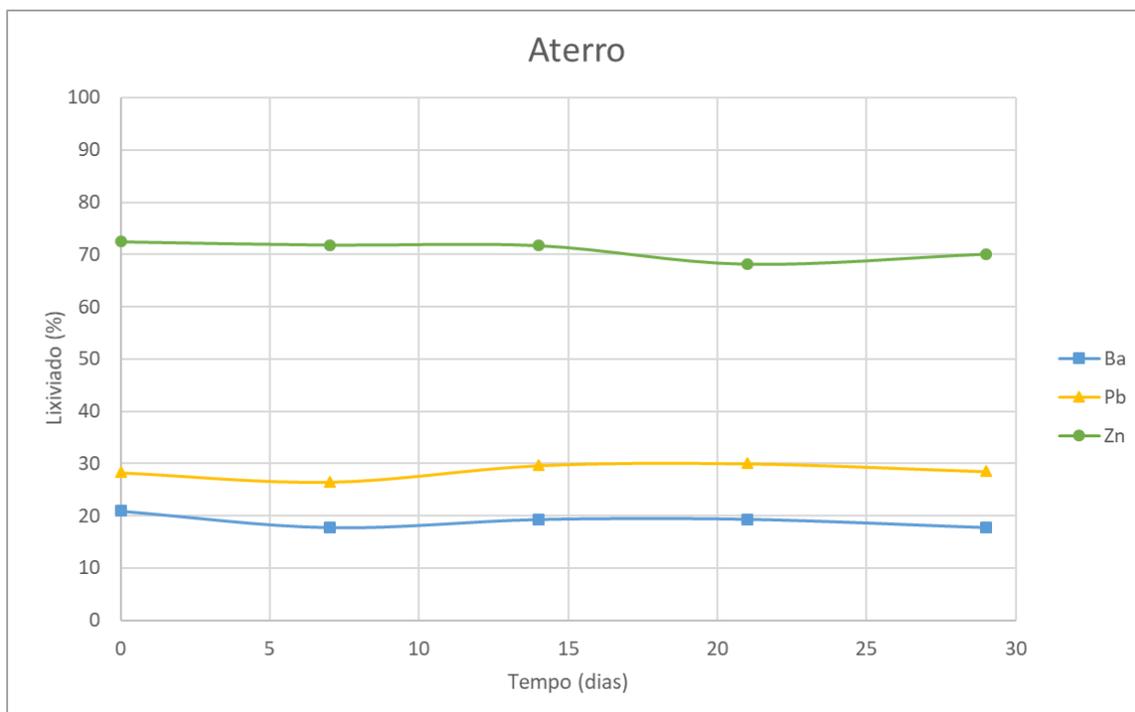


Figura 24 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco em função do tempo na amostra de aterro

Na amostra de aterro, aproximadamente 70% do zinco permaneceu móvel e foi lixiviado. O chumbo apresentou maior interação com essa amostra, quando comparada com a amostra de solo silte, tendo sido lixiviado aproximadamente 30% desse metal. O bário também apresentou maior interação, tendo 20% do seu conteúdo inicial lixiviado pela solução de acética. O tempo de contaminação não influenciou na quantidade lixiviada dos contaminantes.

A figura 25 mostra os resultados obtidos para o mesmo ensaio na amostra de solo areia.

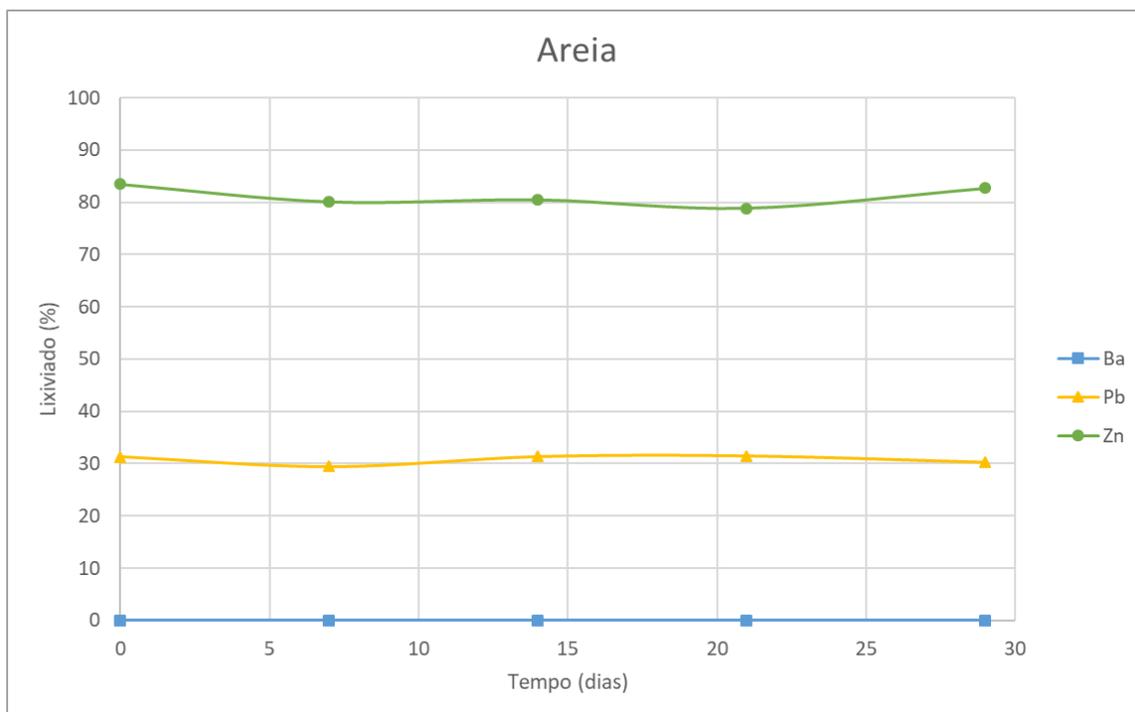


Figura 25 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco em função do tempo na amostra de solo areia

A amostra de solo areia reteve aproximadamente 20% do zinco, tendo 80% sido lixiviado. Cerca de 30% do chumbo foi lixiviado no ensaio. Já o bário ficou todo retido na amostra de areia. A quantidade lixiviada de cada metal não mudou ao longo do tempo de contaminação.

5.2.2. Contaminação das amostras de solos e aterro com bário, chumbo e zinco isolados

A fim de verificar a possibilidade de competição na interação das duas amostras de solo e da amostra de aterro com bário, chumbo e zinco, foram realizados ensaios de contaminação com esses metais isoladamente. O mesmo procedimento experimental da contaminação com o mix foi seguido, porém com soluções isoladas de cada metal. A figura 26 mostra os resultados obtidos para a amostra de solo silte.

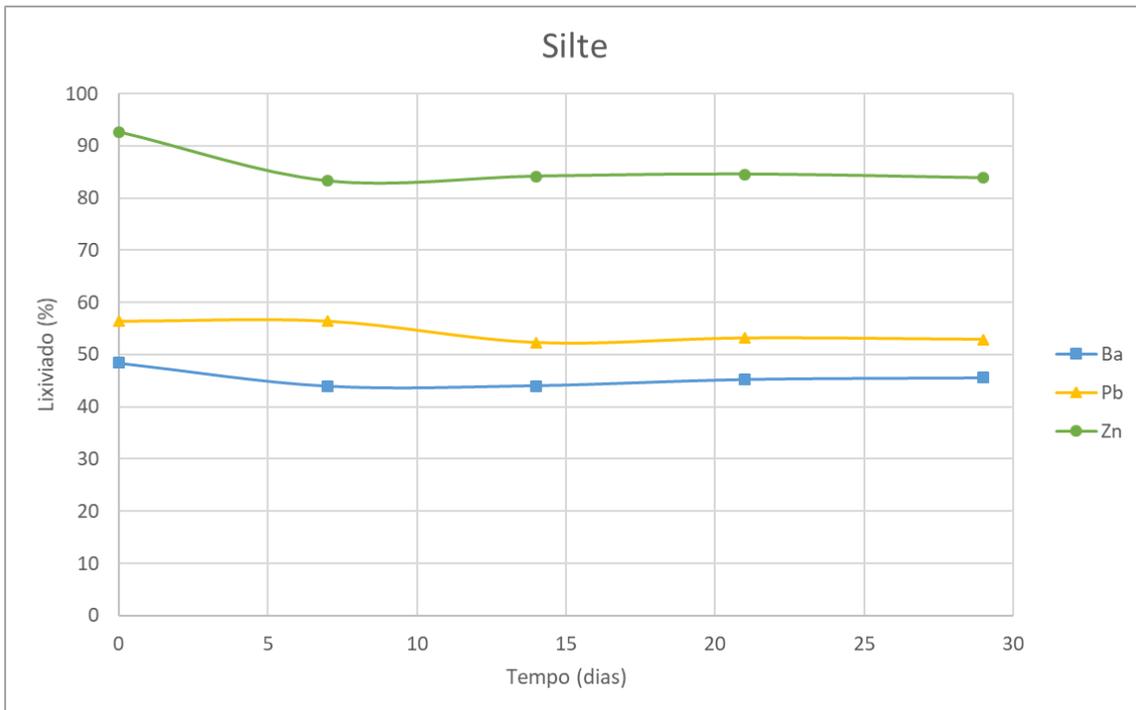


Figura 26 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco isolados em função do tempo na amostra de solo silte

Apenas 20% do zinco permaneceu retido na amostra de solo silte. Cerca de 50% a 60% do chumbo foi lixiviado da mesma amostra, enquanto para o bário esse valor ficou entre 40% e 50%.

A figura 27 apresenta os resultados obtidos para o mesmo ensaio com metais isolados na amostra de aterro.

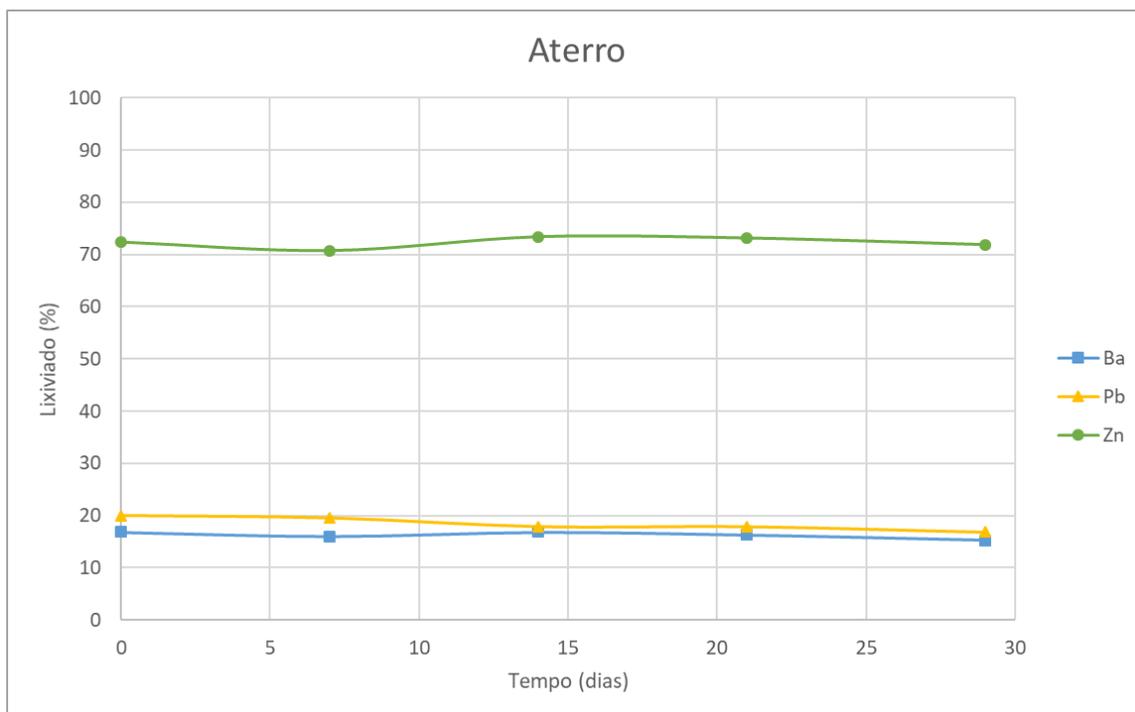


Figura 27 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco isolados em função do tempo na amostra de aterro

Na amostra de aterro, aproximadamente 70% do zinco foi lixiviado. Bário e chumbo, quando colocados isoladamente em contato com a amostra de aterro, têm entre 15% e 20% do seu conteúdo inicial lixiviado pela solução acética.

A figura 28 mostra os resultados para o ensaio de mobilidade dos metais isolados ao longo do tempo na amostra de solo areia.

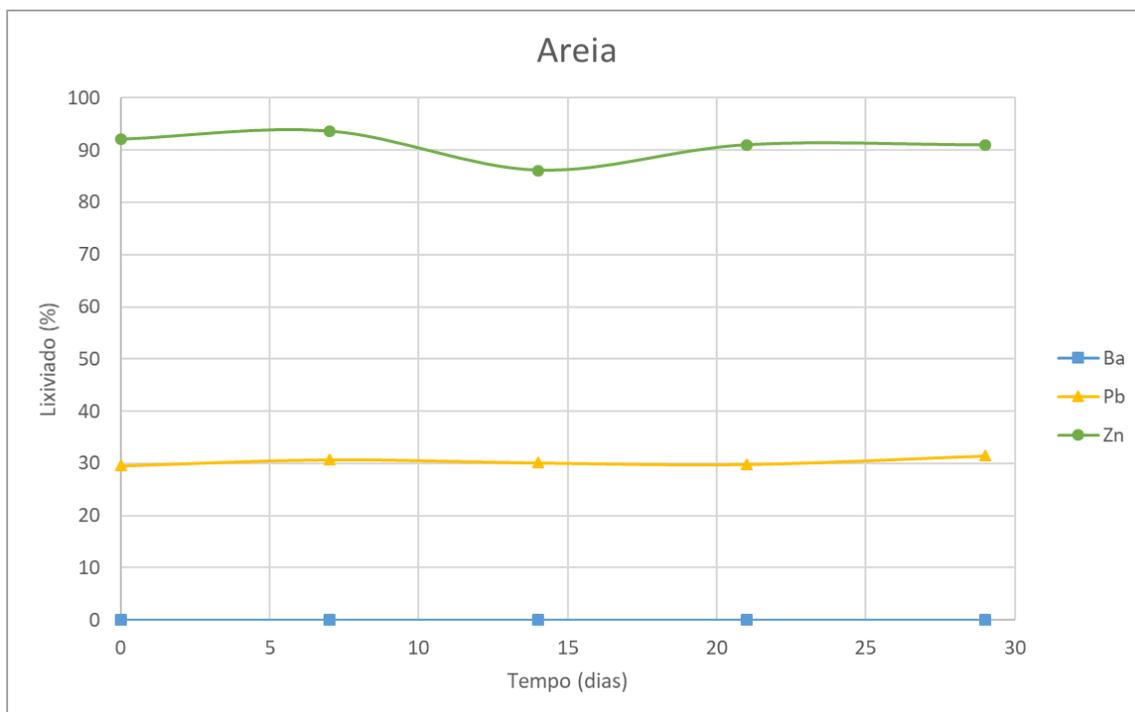


Figura 28 - Quantidade lixiviada de bário, chumbo e zinco isolados em função do tempo na amostra de solo areia

A amostra de solo areia reteve aproximadamente 10% do conteúdo inicial de zinco. Cerca de 30% do chumbo foi lixiviado dessa amostra, enquanto que o bário novamente ficou todo retido na areia.

O tempo de contaminação também não influenciou na interação entre os metais isolados e as amostras de solos e aterro.

5.2.3. Interação de bário, chumbo e zinco com as amostras de solos e aterro

Os resultados compilados obtidos para os ensaios de lixiviação dos dois solos e do aterro contendo bário, chumbo e zinco misturados (mix) e isolados são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 - Comparativo dos resultados da lixiviação de bário, chumbo e zinco quando colocados juntos e separados em contato com as amostras de solos e aterro

Condição de contaminação	Metal analisado	Quantidade lixiviada		
		Silte	Aterro	Areia
Mix	Ba	40~50%	15~20%	0
	Pb	50~60%	25~30%	30%
	Zn	80~90%	70~80%	80~90%
Isolados	Ba	40~50%	15~20%	0
	Pb	50~60%	15~20%	30%
	Zn	80~90%	70~80%	80~90%

Considerando que o tempo de contaminação não influenciou na retenção dos metais nas amostras, foi possível realizar um comparativo com valores médios para as quantidades lixiviadas de cada metal, tanto na condição mix quanto isolados.

Dessa forma, pode-se observar que os metais apresentaram comportamento semelhante nas duas condições de contaminação, inclusive com valores de lixiviação próximos. Portanto, a mistura dos metais não influenciou na interação desses metais seja com as amostras de solos ou com a amostra de aterro.

Bário e chumbo foram os elementos que apresentaram as maiores variações na quantidade lixiviada em cada um dos solos e do aterro estudados, indicando a ocorrência de interação desses metais com as amostras.

O zinco foi o metal que menos ficou retido nas amostras tanto de solos quanto de aterro, permanecendo apenas cerca de 10% a 30% da quantidade inicial.

Como a interação do zinco com os solos e com o aterro foi inferior quando comparada com a interação do bário e do chumbo, optou-se pela realização de

uma investigação mais detalhada da interação desses metais com os solos e aterro. Para isso foram realizados novos ensaios de contaminação dos metais bário e chumbo, mix e isolados, em duas frações granulométricas: areia e silte+argila.

5.2.4. Contaminação das frações areia e silte+argila com bário e chumbo

As amostras de solos e a amostra de aterro foram peneiradas em peneira de 0,053 mm para separação da fração areia das frações silte e argila. Posteriormente as frações separadas foram contaminadas com bário e chumbo, misturados e isolados.

Tendo em vista que, conforme resultados anteriores, o tempo de contaminação não influenciou na interação dos contaminantes com as amostras, a contaminação das frações areia e silte+areia foram realizadas um único ensaio de 7 dias. A tabela 15 mostra os resultados obtidos para os ensaios de contaminação na duas amostras de solo e na amostra de aterro utilizando mix e bário e chumbo isolados.

Tabela 15 - Quantidade de bário e chumbo lixiviados após 7 dias de ensaio de contaminação nas frações isoladas das amostras de solos e aterro

Fração	Condição de contaminação	Metal analisado	Quantidade lixiviada		
			Silte	Aterro	Areia
Areia	Mix	Ba	61,5%	40,4%	52,6%
		Pb	54,5%	38,7%	63,8%
	Isolados	Ba	61,4%	39,8%	50,7%
		Pb	60,2%	32,7%	60,1%
Silte+argila	Mix	Ba	39,6%	15,8%	0
		Pb	57,6%	20,3%	7,6%
	Isolados	Ba	36,0%	15,2%	0
		Pb	57,3%	21,2%	9,2%

Nas três amostras estudadas, o bário apresentou maior tendência de retenção nas frações menores de solo (silte+argila), tanto quando colocado isolado quanto em conjunto com o chumbo. Vale destacar que, para essa fração, o solo arenoso reteve 100% do bário, enquanto que a fração arenosa do mesmo solo reteve apenas 50%.

O chumbo também apresentou maior interação com as frações menores, sendo observada a maior retenção na fração silte+argila do solo arenoso. A exceção para esse elemento foi o solo silte, que apresentou valores próximos de interação tanto para a fração arenosa quanto para a fração silte+argila. Esse resultado mostra que o chumbo não tende a ficar retido por troca iônica com as partículas de caulinita presentes nesse solo, diferentemente do solo arenoso, o qual contém a fase illita. A maior permanência do chumbo na amostra de aterro, que também possui caulinita na fração argilosa, é atribuída à maior quantidade de matéria orgânica e ao maior valor de pH.

5.3. Discussão

Para compreender o comportamento dos contaminantes bário, chumbo e zinco nas três amostras estudadas, foi necessária a realização de ensaios com diferentes condições de contaminação. Primeiramente as amostras foram contaminadas com os três metais juntos e posteriormente separados. Nessa etapa, foi observado que nas condições de contaminação e lixiviação em batelada, o tempo de contaminação não influenciou na retenção dos contaminantes.

O zinco apresentou menor interação com os dois solos e com o aterro estudados, sendo lixiviado entre 70% a 90%. Esse elemento é normalmente adsorvido por oxihidróxidos presentes no solo. Os oxihidróxidos podem apresentar valências abertas quando não cristalizados, fazendo com que metais fiquem retidos nesses minerais. Goethita (FeOOH) foi observada nas amostras de solo silte e aterro, porém na forma cristalizada, não havendo apresentando valências disponíveis para retenção dos metais (Bleam, 2017). Outros fatores que influenciam na interação do zinco com o solo são a presença de matéria orgânica e o pH. Os solos silte e a areia possuem pH ácido, desfavorecendo tanto a adsorção quanto a precipitação de zinco, que ocorre normalmente como ZnCO_3 (Alloway, 1990). O aterro apresentou uma tendência ligeiramente maior de retenção desse elemento quando comparado aos dois solos, o que se deve à sua maior quantidade de matéria orgânica e ao pH mais elevado, porém a diferença na quantidade lixiviada em relação às outras amostras foi de 10%.

O chumbo teve comportamento semelhante nas amostras de solo areia e aterro, enquanto na amostra de solo silte apresentou maior retenção. O bário mostrou comportamento diferente nas três amostras, ficando retido cerca de 50% no solo silte, 20% no aterro e totalmente retido no solo areia. O solo silte e o aterro, os quais possuem maior área superficial e maior fração argilosa, interagiram menos com os contaminantes quando comparados com o solo arenoso, que possui partículas maiores e, conseqüentemente, menor área superficial já que 81,5% de sua composição é referente à fração areia, a qual é

composta, na maioria dos casos, por óxido de silício e feldspatos, minerais primários que não apresentam tendência em reter metais.

Uma análise de difração de raios-X das frações areia e areia+silte de cada solo e do aterro permitiu detalhar a composição mineralógica de tais frações para compreender melhor como se dá a interação dos contaminantes com as amostras em estudo. Foi observada a presença de illita na fração silte+argila do solo arenoso. Ao mesmo tempo foram encontrados óxido de silício e feldspatos nas frações mais grossas (areia) nas amostras de solo e de aterro.

As frações granulométricas areia e silte+argila foram então contaminadas com bário e chumbo, metais que apresentaram maior diferença no comportamento entre as diferentes amostras estudadas. Os resultados obtidos, tanto para o mix quanto para os metais isolados, mostraram que a fração areia das três amostras realmente tem menor interação com os metais. Na condição mix, a fração areia da amostra de aterro foi a que mais reteve tanto o bário (em torno de 59,6%) quanto o chumbo (61,3%) quando comparada com as frações areia das duas amostras de solo. O mesmo comportamento foi observado quando o aterro foi contaminado com os metais isolados, com retenções de 40,2 e 67,3% respectivamente para o bário e o chumbo.

A contaminação da fração silte+argila mostrou que granulometrias mais finas (abaixo de 0,053 mm) têm maior capacidade de retenção dos metais. O chumbo apresentou menor interação com as frações finas do solo silte, ficando cerca de 40% retido. Já para as mesmas frações na amostra de aterro, 80% do chumbo ficou retido e o mesmo ensaio no solo arenoso apresentou retenção de aproximadamente 90% desse metal. O bário apresentou comportamento semelhante, ou seja, menor interação com as frações finas do solo silte (60% retido), seguido por aterro (85% retido) e pelo solo areia (100% retido), tanto na condição mix quanto nos metais isolados.

Tendo em vista que os fatores que predominantemente influenciam a permanência ou não do chumbo nos solos são pH, matéria orgânica e CTC, o comportamento desse elemento nas três amostras estudadas corroboram com os resultados observados na literatura, tendo apresentado maior interação com

a amostra de maior CTC e posteriormente com a amostra de maior pH (Alloway, 1990; Pinto; Al-Abed, 2017; Yeboah et al., 2019).

Relacionando os resultados de lixiviação com as características das amostras estudadas, observa-se que o comportamento do bário nas condições dos ensaios realizados foi determinado principalmente pela CTC. Tanto o solo arenoso integral quanto suas frações mais finas (silte+argila) foram capazes de reter todo o bário contaminado, fato que não ocorreu nas amostras de aterro e de solo silte, mostrando que esse elemento tem uma tendência a interagir com o argilomineral illita presente nessa amostra.

6. Conclusão

As amostras recebidas possuem tal complexidade geotécnica que inviabilizou o estudo do comportamento dos contaminantes como em um sistema geológico real.

Segundo as análises físicas de granulometria e área superficial, a amostra de aterro apresentaria maior probabilidade de interação com os metais, devido à maior área de contato (maior área superficial), porém outros parâmetros estudados se mostraram mais influentes.

O aterro foi a amostra que apresentou pH mais elevado, fator que, segundo a literatura, influenciaria mais na retenção de metais. Entretanto, a influência de outras propriedades como composição mineralógica (presença de illita) e CTC se sobrepuseram ao efeito do pH. Apenas o zinco apresentou maior interação com a amostra com pH mais elevado.

A quantidade e o tipo de matéria orgânica contida nos solos e no aterro poderiam interagir com os metais contaminantes, provocando possíveis reações de complexação ou facilitando a adsorção. Porém, o aterro, o qual apresentou a maior quantidade de matéria orgânica, ou seja, 3%, não foi o que mais reteve metais, indicando que para os materiais estudados esse fator não foi o mais influente.

Os ensaios realizados com a fração granulométrica silte+argila mostraram que as frações mais finas das amostras, abaixo de 0,053 mm, são as que influenciam na retenção dos contaminantes pelos solos e pelo aterro.

A CTC foi a propriedade que mais influenciou a retenção dos metais. A fração silte+argila é a responsável pelo aumento dessa capacidade. Apesar de apresentar menor fração argila (0,5%) quando comparada com as outras amostras (3,6 e 4,7% para aterro e silte, respectivamente), o solo arenoso possui maior CTC, o que faz com os metais fiquem mais retidos nessa amostra. A composição mineralógica contendo o argilomineral illita explica a maior CTC desse solo, mesmo contendo menor quantidade da fração argila. As amostras de solo silte e aterro possuem outros argilominerais como a caulinita e a

muscovita na fração argilosa, enquanto o solo arenoso possui illita, que é um mineral 2:1 com capacidade de retenção de íons.

Os resultados obtidos são válidos para um estudo de comportamento superficial dos contaminantes metálicos em minerais presentes em alguns tipos de solo e aterro, não sendo representativo para um modelo de comportamento em um sistema geológico real devido às condições das amostras recebidas. Tais amostras possuem influência antrópica, o que impede a definição de horizontes dos solos e do aterro.

Para um estudo de percolação sugere-se a utilização de amostras indeformadas de solo ou aterro, onde pode-se observar a influência de parâmetros como porosidade nos diferentes horizontes, promovendo assim uma melhor compreensão do comportamento dos elementos contaminantes em uma matriz ambiental real.

7. Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1995) NBR 6502: **Rochas e solos – Terminologia**. Rio de Janeiro.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) NBR 10005: **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Blackie and son Ltd. London. 1990.
- ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2018**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro. 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/images/central-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario-2018-versao-impressao.pdf>>.
- ASHRAF, M. A.; MAAH, M. J.; YUSOFF, I. **Soil contamination, Risk assessment and remediation**. Intech open. London. 2014.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for barium and barium compounds**. U.S. Department of Health and Human Services. 2007.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Lead**. U.S. Department of Health and Human Services. 2019.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Case studies in environmental chemistry: Lead Toxicity**. U.S. Department of Health and Human Services. 2017.
- BANSAL, O. P. The influence of potentially toxic elements on soil biological and chemical properties. **Metals in soil – contamination and remediation**, p. 1-14, 2019.
- BARCELOUX, D. G. Zinc. **Clinical Toxicology**. v. 37, n. 2, p. 279-292, 1999.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER, M. **Handbook of clay Science**, Chapter 12.10 – Cation and Anion Exchange. Elsevier, Amsterdam. 2006.
- BLEAM, W. Chapter 8 – Surface Chemistry and Adsorption. **Soil and Environmental Chemistry**, 2nd edition, p. 385-443, 2017.
- BORGES, L. A. C.; REZENDE, J. L. P.; PEREIRA, J. A. A. Evolução da legislação ambiental no Brasil. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**. v. 2, n. 3, p. 447-466, 2009.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Prentice Hall, São Paulo. 2002.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA nº 420. Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009.

BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. **Handbook of clay Science**, Chapter 2 – Structure and Mineralogy of Clay Minerals. Elsevier, Amsterdam. 2006.

CALVO, F.R.; SÁNCHEZ, J.; ACOSTA, A.; WOLF, D.; FAUST, D. Granulometrical, mineralogical and geochemical characterization of loess deposits in the Tajo Basin. **Quaternary International**, v. 407, p. 14-28, 2016.

CAPPUYNS, V. Barium (Ba) leaching from soils and certified reference materials. **Applied Geochemistry**, v. 88, p. 68-84, 2018.

CASAS, J. S.; SORDO, J. **Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects**. Elsevier. Amsterdam. 2006.

CETESB. **Relação de áreas contaminadas**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 24 abr. 2020.

CETESB. **Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo 2019**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 12 de fev. de 2020b. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2020/02/TEXTO-EXPLICATIVO-2019-12.02.20.pdf>>. Acesso em: 24 de abr. de 2020.

CETESB. **Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>>. Acesso em: 24 de abr. de 2020.

CUNHA, T. J. F.; MENDES, A. M. S.; GIONGO, V. **Matéria orgânica do solo**. Cap. 9, p. 273-293. Embrapa Semiárido, Petrolina, PE. 2015.

EPA – Environmental Protection Agency. **Toxicological review of barium and barium compounds**. Washington D.C. 2005.

ESCOSTESGUY, P.A.V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C.A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por ignição, em amostras de solo do rio grande do sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 247-255, 2007.

ETTLER, V. Soil Contamination near non-ferrous metal smelters: A review. **Applied Geochemistry**. v. 64, p. 56-74, 2016.

FOSMIRE, G.J. Zinc Toxicity. **The American Journal of Clinical Nutrition**. v. 51, n. 2, p. 227-227, 1990.

GAUTAM, P. K.; GAUTAM, R. K.; BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; PANDEY, J. D. Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies. Chapter 4 in **Heavy metals**. Nava Science Publishers, 2016.

GONÇALVES JR., A. C.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. **Heavy Metal Contamination in Brazilian Agricultural Soils due to Application of Fertilizers**. Intech open. London. 2014.

GREEN CROSS; PURE EARTH. **The toxics beneath our feet**. 2016 World's worst pollution problems. 2016. Disponível em: <<http://www.worstpolluted.org/docs/WorldsWorst2016.pdf>>.

HENDERSHOT, W.H.; LALANDE, H.; DUQUETTE, M. Ion exchange and exchangeable cations. In CARTER, M.R.; E.G. GREGORICH, E.G. **Soil Sampling and Methods of Analysis**. 2nd ed. Canadian Society of Soil Science, CRC Press and Taylor & Francis Group. Oxford, UK. 2008.

HEWITT, K.; WALL, T. **The zinc industry**. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England. 2000.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico: Séries históricas**. 2020. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9662-censo-demografico-2010.html?=&t=series-historicas>>. Acesso em: 01/06/2020.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdiscip Toxicol**. v. 7, n. 2, p 60-72, 2014.

KABIR, E.; RAY, S.; KIM, K.; YOON, H.; JEON, E.; KIM, Y. S.; CHO, Y.; YUN, S.; BROWN, R. J. C. Current status of trace metal pollution in soils affected by industrial activities. **The Scientific World Journal**. v. 2012, p. 1-18, 2012.

KRAVCHENKO, J.; DARRAH, T. H.; MILLER, R. K.; LYERLY, H. K.; VENGOSH, A. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. **Environmental Geochemistry and Health**. v. 36, p. 797-814, 2014.

LANGE, C. N. **Contaminação de solo e mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo franco arenoso com cinza de carvão**. 2012. 150 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2012.

MAMEDES, I. M. Influência da disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos sobre o solo: estudo de caso do lixão de várzea grande-MT. **Revista de gestão e sustentabilidade ambiental**. v. 5, n. 2, p. 327-336, 2017.

MASINDI, V.; MUEDI, K. **Environmental Contamination by Heavy Metals**. Intech open. London. 2018.

MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Behaviour of Metals in Soils**. Ground Water Issue – EPA, 1992.

MEUNIER, A.; VELDE, B. **Illite: Origins, Evolution and Metamorphism**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York. 2004.

MILHOME M. A. L.; HOLANDA, J. W. B.; de ARAUJO NETO, J. R.; do NASCIMENTO, R. F. Diagnóstico da contaminação do solo por metais tóxicos provenientes de resíduos sólidos urbanos e a influência da matéria orgânica. **Revista Virtual de Química**. v. 10, n. 1, p. 59-72, 2018.

MILLS, C. F. **Zinc in human biology**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin. 1989.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 8, p. 199-216, 2010.

NRIAGU, J. Zinc Toxicity in Humans. **Encyclopedia of Environmental Health**. p. 801-807. Elsevier B.V. 2011.

PAPANIKOLAOU, N. C.; HATZIDAKI, E. G.; BELIVANIS, S.; TZANAKAKIS, G. N.; TSATSAKIS, A. M. Lead toxicity update: A brief review. **Medical Science Monitor**. v. 11, n. 10, p. 329-336, 2005.

PENNELL, K. D. Specific Surface Area. *In*: ELIAS, S. A. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**. Elsevier, 2016.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th edition. McGraw-Hill Book Co. New York. 1997.

PINHEIRO, N. C. A.; MOCHEL, F. R. Diagnóstico de áreas contaminadas pela disposição final de resíduos sólidos no município de Paço do Lumiar (MA). **Eng. Sanit. Ambient**. v. 26, n. 6, p. 1173-1184, 2018.

PINTO, P. X.; AL-ABED, S. R. Assessing metal mobilization from industrially lead-contaminated soils located at an urban site. **Applied Geochemistry**, v. 83, p. 31-40, 2017.

POEL, W. de; VAESSEN, S. L.; DRNEC, J.; ENGWENDA, A. H. J.; TOWNSEND, E. R.; PINTEA, S.; JONG, A. E. de; JANKOWSKI, M.; CARLÀ, F.; FELICI, R.; ELEMANS, J. A. A. W.; VAN ENCKEVORT, W. J. P.; ROWAN, A. E.; VLIEG, E. Metal ion-exchange on the muscovite mica surface. **Surface Science**, v. 665, p. 56-61, 2017.

POKROVSKY, O. S.; PROBST, A.; LEVIEL, E.; LIAO, B. Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration. **Journal of hazardous materials**, v. 199-200, p. 358-366, 2012.

RODRÍGUEZ-EUGENIO, N.; MCLAUGHLIN, M.; PENNOCK, D. **Soil Pollution: A hidden reality**. Food and Agriculture organization of the United Nations. Rome, FAO. 2018.

ROPP, R. C. **Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds**. Elsevier B.V. Oxford. 2013.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 1975.

SCHEINOST, A. C. Metal Oxides. **Encyclopedia of Soils in the Environment**, p. 428-438, 2005.

SELIM, H. M. **Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media**. CRC press, Florida, 2013.

SETZER, J. As características dos principais tipos de solos do Estado de São Paulo. **Boletim técnico do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo**, v. 1, n. 4, p. 255-359, 1941.

SIGOLO, J. B. **Aplicação da geoquímica de superfície na análise da mobilidade e concentração de metais pesados em ambiente tropical**. 1998. 216 p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1998.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. Second edition. Elsevier science (USA). 2003.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Second edition. Oxford University press, New York. 2008.

SU, C.; JIANG, L.Q.; ZHANG, W.J. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. **Environmental Skeptics and Critics**. v. 3, n. 2, p. 24-38. 2014.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3ª edição revista e ampliada. Embrapa. Brasília, DF. 2017.

USEPA, Method 1311 – Toxicity characteristic leaching procedure. 1992.

VALENTIM, L. S. O. Dez anos de gestão integrada de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. **Boletim Epidemiológico Paulista**, v. 8, n. 4, p. 30-35, 2011.

VELDE, B; MEUNIER, A. **The origin of clay minerals in soils and weathered rocks**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin. 2008.

WANI, A. L.; ARA, A.; USMANI, J. A. Lead toxicity: a review. **Interdisciplinary Toxicology**. v. 8, n. 2, p. 55-64, 2015.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **International Scholarly Research Notices**. v. 2011, p. 1-21. 2011.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. Elsevier Ltd. 2004.

YEBOAH, I. B.; TUFFOUR, H. O.; ABUBAKARI, A.; MELENYA, C.; BONSU, M.; QUANSAH, C.; ADJEI-GYAPONG, T. Mobility and transport behavior of lead in agricultural soils. **Scientific African**, v. 5, p. 1-9, 2019.

ZHANG, M. K.; HE, Z. L.; CALVERT, D. V.; STOFFELLA, P. J. Extractability and mobility of copper and zinc accumulated in sandy soils. **Pedosphere**, v. 16, n. 1, p. 43-49, 2006.