

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS-CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO**

DREYCE KISHOLLI BUENO

**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE CHUMBO EM CAMBISSOLO
FLÚVICO ALUMÍNICO GLEISSÓLICO**

**LAGES, SC
2013**

DREYCE KISHOLLI BUENO

**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE CHUMBO EM CAMBISSOLO
FLÚVICO ALUMÍNICO GLEISSÓLICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Manejo do Solo.

Orientadora: Dr.^a Mari Lucia Campos
Co-orientador: Dr. David José Miquelutti

**LAGES, SC
2013**

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária
Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14ª Região
(Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC)

B928e

Bueno, Dreyce Kisholli

Extração sequencial de chumbo em Cambissolo
Flúvico Aluminico gleissólico / Dreyce Kisholli
Bueno. - 2013.

52 p. : il. ; 21 cm

Orientadora: Mari Lucia Campos

Coorientador: David José Miquelutti

Bibliografia: p. 45-52

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado
de
Santa Catarina, Centro de Ciências
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em
Manejo do Solo, Lages, 2013.

1. Fracionamento. 2. Solo. 3. Metal pesado.
I. Bueno, Dreyce Kisholli. II. Campos, Mari Lucia.
III. Universidade do Estado de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Manejo do Solo. IV.
Título

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Setorial do
CAV/UEDESC

DREYCE KISHOLLI BUENO

**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE CHUMBO EM CAMBISSOLO
FLÚVICO ALUMÍNICO GLEISSÓLICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Manejo do Solo.

Banca Examinadora

Orientador: _____

Dr. ^a Mari Lucia Campos
Universidade do Estado de Santa Catarina

Membro: _____

Dr. David José Miquelluti
Universidade do Estado de Santa Catarina

Membro: _____

Dr.^a Jaqueline Pereira Machado de Oliveira
Universidade do Oeste de Santa Catarina

LAGES, SC, 30 de agosto de 2013

À minha mãe Marcia Bueno, tia avó Maria de Bem (“*in memoriam*”) e
avó Alaide de Bem (“*in memoriam*”)

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa senhora Aparecida pela proteção, oportunidades e méritos alcançados.

À minha família, minha mãe Marcia Bueno pela força e coragem, meu pai Arlis Bueno (*“in memorian”*), minha tia avó Maria de Bem (*“in memorian”*) pela sua dedicação e amor incondicional e a minha avó Alaide de Bem (*“in memorian”*) que sempre acreditou que a educação é a melhor herança, e principalmente pelo exemplo de vida de cada um. Pelas palavras certas nas horas em que pensei em desistir, por acreditarem que sou capaz de vencer todos os obstáculos, não foram poucos nessa caminhada.

À professora Mari Lucia Campos pela oportunidade concedida para realização do mestrado. Pela amizade desde que foi minha professora na graduação, conversas, sabedoria e, sobretudo pela paciência e carinho.

Ao professor David José Miquelluti pela ajuda concedida quando solicitado, pelo aceite na co-orientação deste trabalho.

A todos os professores e profissionais que passaram pela minha vida, lembro com muito carinho dos conselhos, ensinamentos, histórias, situações, exemplos de vida e de como viver a vida, sou grata ao CAV por essa experiência singular.

Aos meus amigos e irmãos de laboratório Eduardo da Silva Daniel, Marta Madeira, Greice K. Floriani pela ajuda durante as análises laboratoriais, apoio e comprometimento.

Finalmente, aos meus colegas de mestrado, que tornaram esse período mais leve, pela convivência, troca de experiências e conhecimento, cada um da sua maneira, principalmente ao Gabriel Cunha, Bárbara Mafra e Luciana Dias.

*O meu compromisso com a minha natureza é de
não ser igual.
Moriel*

RESUMO

BUENO, Dreyce Kisholli. **Extração sequencial de chumbo em Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico**. 2013. 52 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo - Área: Caracterização, Conservação e Uso dos Recursos Naturais) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias, Lages, 2013.

Extração sequencial de chumbo em Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico

A contaminação por metais pesados pode afetar a qualidade da água, ar e solo. O chumbo (Pb) pode se acumular no solo e ser absorvido pelas plantas. O objetivo do trabalho foi quantificar os teores de Pb nas diferentes frações de um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico coletado em ambiente natural na Comunidade de Pessegueiro, no município de Bocaina do Sul. O solo foi submetido a tratamento com doses crescentes de Pb (0, 100, 500, 1000 e 2000 mg kg⁻¹), após período de incubação de um ano, foram determinados os teores do metal em seis frações do solo, (solúvel, trocável, matéria orgânica (MO), óxidos de Fe, óxidos de Al e residual), seguindo a metodologia de (GOMES et al., 1997). O delineamento experimental foi totalmente casualizado com quatro repetições. Os maiores teores de Pb foram encontrados nas frações matéria orgânica e residual. O teor encontrado na fração trocável para a maior dose de Pb foi superior ao valor de prevenção da resolução CONAMA 420/2009. O teor total médio encontrado no solo sem adição de Pb foi semelhante ao valor de referência proposto por Huguen (2011) para solos de SC. O teor recuperado pelo fracionamento variou entre 58-99 % do teor total de Pb, sendo que a porcentagem recuperada diminui com aumento da dose de Pb.

Palavras-chave: fracionamento; solo; metal pesado

ABSTRACT

BUENO, Dreyce Kisholli. **Sequential extraction of lead in Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico**. 2013. 52 f. Dissertation (Master's degree in Soil Management - Area: Characterization, Conservation and Natural Resources) - Santa Catarina State University. *Agricultural Sciences Graduate Program*, Lages, 2013.

Sequential extraction of lead in Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico

Contamination by heavy metals can affect the quality of water, air and soil. The lead (Pb) can accumulate in the soil and be taken up by plants. The objective was to quantify the levels of Pb in different fractions of Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico collected in the natural environment in the community Pessegueiros, in the municipality Bocaina do sul. The soil was subjected to treatment with increasing doses of Pb (0, 100, 500, 1000 and 2000 mg kg⁻¹), after an incubation period of one year, we determined the levels of the metal in six different soil fractions (soluble, exchangeable, organic matter (OM), iron oxides, aluminum oxides and residual) following methodology (Gomes et al. 1997). The experimental design was completely randomized with four replications. The highest levels of Pb were found in the fractions organic matter and residual. The content found in the exchangeable fraction for higher dose of Pb was higher than the prevention of CONAMA Resolution 420/2009. The mean total content found in soil without Pb addition was similar to the reference value proposed by Hugen (2011) for soils SC. O content for soil recovered by fractionation ranged from 58 to 99 % of the total content of Pb, and the recovered percentage decreases with increase in concentration of Pb.

Key-words: fractionation; soil, heavy metal

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Esquema de extração fracionada de chumbo.....31
- Figura 2- Chumbo associado à fração solúvel do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.....32
- Figura 3- Chumbo associado à fração trocável do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.....33
- Figura 4- Chumbo associado à fração MO do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.....34
- Figura 5- Chumbo associado à fração óxidos de alumínio do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.35
- Figura 6- Chumbo associado à fração óxidos de ferro do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.36
- Figura 7- Chumbo associado à fração residual do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.....37

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 -Valores orientadores de Chumbo, para solo e água subterrânea no estado de São Paulo..... 20
- Tabela 2-Características químicas e argila do Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico..... 28
- Tabela 3 -Teores de chumbo encontrados nas frações de um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013. 38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	FÍSICO-QUÍMICA DO CHUMBO (Pb)	16
2.2	GEOQUÍMICA DO Pb	17
3	HIPÓTESE	26
4	OBJETIVO	27
5	MATERIAL E MÉTODOS	28
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
7	CONCLUSÕES	44
8	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Os problemas de contaminação do solo no Brasil começaram na década de 1970, e estão em expansão devido ao desenvolvimento desordenado de áreas industriais e descartes de contaminantes no ambiente (SANTOS, 2007).

As definições de contaminantes e poluentes dos solos são controversas, porém geralmente são utilizadas com o mesmo sentido. Contaminantes podem ser definidos como qualquer substância química que não faz parte da composição natural do solo e que geralmente são introduzidos em sua matriz por fatores ambientais, regionais ou atividades antropogênicas. Já o poluente é o contaminante identificado e que oferece risco à saúde humana e ao ambiente, dado a sua natureza, independente da concentração (MULLIGAN & YONG, 2004).

Entre os muitos contaminantes de importância para saúde humana e ambiental estão os metais pesados (MPs). Tratam-se de elementos metálicos com número atômico maior que o Fe, ou seja, maior que 26 ou densidade maior que $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ (PIERZYNSKI et al., 2000), alguns são essenciais aos seres vivos como (Fe, Mn, Cu, Zn, etc), por sua vez o chumbo (Pb) é carcinogênico, mutagênico ou deletério aos processos metabólicos (HADJILIADIS, 1997).

Contudo, a preocupação ambiental em relação às áreas onde os metais pesados se acumulam tem aumentado, sendo o problema agravado quando esses entram na cadeia alimentar (ABREU et al., 1995). Dentre uma lista de 275 substâncias orgânicas e inorgânicas consideradas prioritárias para o controle nos EUA, baseando-se na combinação de sua frequência, toxicidade e potencial de exposição humana, o chumbo (Pb) ocupa o segundo lugar (ATSDR, 2004).

No solo, a disponibilidade de metais pesados depende de vários fatores, tais como os teores de argila, de matéria orgânica (quantidade e qualidade), de óxidos de ferro, alumínio e de manganês, do pH, do potencial redox, de temperatura, da superfície específica e da constituição mineralógica do solo, além da CTC e da força iônica da solução (ALLEONI et al., 2005; DIAS et al., 2001; KABATA-PENDIAS, 2004).

A influência dos parâmetros de solo e a habilidade de absorção pela planta são os fatores que governam a fitodisponibilidade dos elementos (KABATA-PENDIAS, 2004). No geral, o aumento da capacidade de sorção de metais pesados nos solos reduz, além do potencial de lixiviação, a absorção desses elementos pelas plantas (PIERANGELI et al., 2009) e

assim minimizando o risco de entrada na cadeia alimentar humana (DIAS et al., 2001). Quando não ocorre uma interação estável com o solo, pode haver a migração do poluente, o que culmina com a contaminação da água, de lençóis freáticos ou da superfície do solo (LINHARES et al., 2009) e a toxicidade em plantas, animais e humanos.

O Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico, é uma das classes de solos que necessita de monitoramento e cuidado, pois aparecem em ambientes alagados, próximo a rios, córregos e banhados, onde o lençol freático oscila, aumentando assim o risco de contaminação dos recursos hídricos e da macro e microfauna.

A toxicidade do chumbo gera desde efeitos claros, ou clínicos, até efeitos sutis, ou bioquímicos. Estes últimos envolvem vários sistemas de órgãos e atividades bioquímicas. Nas crianças, os efeitos críticos atingem o sistema nervoso, enquanto que nos adultos com exposição ocupacional excessiva, ou mesmo acidental, os cuidados são com a neuropatia periférica e a nefropatia crônica. Em situações raras, os efeitos sobre a síntese da heme proporcionam indicadores de exposição ao chumbo na ausência de consequências quimicamente perceptíveis. Também os sistemas gastrointestinal e reprodutivo são alvo da intoxicação pelo chumbo (GOYER, 1991; MOREIRA, 2004). Existem possíveis efeitos neurotóxicos do chumbo nas crianças, especialmente naquelas com desvios de comportamento. Na população adulta, avaliam-se os efeitos cardiovasculares do chumbo e o seu envolvimento na hipertensão.

Quantidades traço de Pb causam efeitos deletérios, porém, estes efeitos variam com o modo, a quantidade e grau da exposição, com o estado nutricional, idade e metabolismo do indivíduo, com o sexo e com a capacidade de desintoxicação (MEIRELLES, 2004)

O Pb é um elemento facilmente absorvido e acumulado em diferentes partes das plantas. A absorção da solução do solo para as raízes se dá através da membrana plasmática, provavelmente, por canais catiônicos, como os canais de cálcio. As raízes são capazes de acumular quantidades significativas desse metal pesado e, simultaneamente, restringir sua translocação para a parte aérea (LANE e MARTIN, 1977).

O teor total de metais pesados geralmente não é um índice adequado para estimar a biodisponibilidade destes em solos contaminados, pois apenas parte dos mesmos apresenta mobilidade no perfil do solo e está disponível para a absorção pelas raízes das plantas. As formas solúveis em água e trocáveis são consideradas prontamente móveis e disponíveis para as plantas. Os metais adsorvidos nas entrecamadas de argilas, precipitados

com carbonatos, ligados a óxidos ou complexados pela matéria orgânica podem ser considerados menos biodisponíveis, dependendo da combinação das propriedades químicas e físicas do solo (SPOSITO et al., 1982).

Como os metais pesados se encontram no solo sob diferentes frações químicas, têm sido propostas extrações sequenciais utilizando extratores com agressividades crescentes Tessier et al., (1979) para caracterizar estas frações (GOMES, 1996). Vários métodos têm sido empregados em fracionamento de metais pesados. Eles variam no número de frações extraídas e na ordem e tipo de extratores utilizados.

Os métodos de fracionamento fornecem informações a respeito das frações químicas, proporção do metal que é solubilizado por um reagente específico (GOMES et al., 1997). Existem algumas imperfeições, pois metais associados à mesma forma química podem não ser totalmente extraídos por um reagente específico (Rudd et al., 1988).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FÍSICO-QUÍMICA DO CHUMBO (Pb)

O número atômico do chumbo é 82, peso atômico 207,19 u (unidade de massa atômica) e densidade de $11,4 \text{ g cm}^{-3}$ (HARRIS et al., 2001) e número CAS 7440-43-9 (CETESB, 2005).

O chumbo é um metal pesado com abundância na crosta terrestre de 17 mg kg^{-1} e que substitui elementos como potássio e cálcio em aluminossilicatos, em especial feldspatos, e metais em sulfetos (WEDEPOHL, 1995).

O chumbo é constituinte essencial de muitos minerais, mas somente alguns são comuns. A galena (PbS) é o principal mineral de minério de chumbo. O chumbo metálico é produzido por oxidação da galena, seguida pela redução do litargírio (PbO) formado. Alguns minerais importantes de chumbo são formados por transformação da galena, com por exemplo a reação com águas carbonatadas para formar cerussita (PbCO_3), a oxidação que produz a anglesita (PbSO_4) e a reação com fosfatos que resulta na piromorfita [$(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ onde X= OH, F, Br ou Cl)] (BOSSO et al., 2008). A ocorrência desses minerais evidencia que o chumbo forma compostos de baixa solubilidade, com algumas poucas exceções (exemplo: citrato e acetato). A atividade do chumbo em águas naturais, inclusive as intersticiais, com frequência é menor que a calculada pela saturação das espécies de chumbo precipitadas. Isto ocorre por causa de reações de adsorção em superfícies inorgânicas como óxidos de ferro, argilominerais, apatita e matéria orgânica (BOSSO et al, 2008).

As fontes naturais de chumbo são as emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. As maiores fontes geológicas do chumbo são as rochas ígneas e metamórficas (WHO, 1995).

Desde a antiguidade, a mineração e o beneficiamento de minérios de chumbo para os diversos usos do chumbo metálico e de seus compostos produziram a disseminação do metal no ambiente. O maior uso do Pb em todo o mundo é para baterias chumbo-ácidas conhecidas como a bateria PII (partida, iluminação e ignição). Além disso, é utilizado em soldas, ligas, produtos químicos, cabos, pesos de chumbo, lâ de chumbo, e para muitos outros fins, devido as suas propriedades químicas (PAOLIELLO, et al., 2005).

Exemplos ainda são as tintas com pigmentos à base de compostos de chumbo, amplamente usadas, inclusive para a pintura de residências e o

tetraetil chumbo usado como anti-detonante na gasolina durante muitas décadas. Felizmente estas duas aplicações de compostos de chumbo foram banidas na maior parte do mundo. No Brasil, elevadas concentrações de Pb podem ser encontradas em solos no entorno de áreas industriais, em atividades de reciclagem de baterias automotivas ou em áreas onde ocorreram atividades industriais de exploração e refino de minérios de chumbo (PAOLIELLO et al., 2005).

Em 2009, as reservas mundialmente conhecidas atingiram 171 milhões de toneladas, em termos de metal contido, e as brasileiras, alcançaram 671 mil toneladas, que representa 0,39% das reservas globais (DNPM, 2010).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (2001) a produção de chumbo no Brasil refere-se exclusivamente ao chumbo secundário, que é obtido a partir da recuperação do metal de sucatas e rejeitos (PAOLIELLO et al., 2001).

As seguintes propriedades do Pb determinam sua importância comercial e ampla aplicação na indústria: a) excepcional maleabilidade, b) baixo ponto de fusão, c) alta resistência à corrosão, d) alta densidade, e) alta opacidade aos raios X e gama, f) reação eletroquímica com ácido sulfúrico, e) estabilidade química no ar, solo e água (PAOLIELLO et al., 2001; ATSDR, 1995; WHO, 1995).

2.2 GEOQUÍMICA DO Pb

As rochas magmáticas ácidas (teor de sílica > 66%) e sedimentos argilosos são os principais materiais de origem que contém Pb, mas esse elemento também pode estar presente em pequena quantidade em sedimentos calcários (ALLOWAY, 1993). Sua concentração em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos varia de 10 a 40 mg kg⁻¹, nas rochas ultramáficas (mais de 90% de minerais que contém ferro e magnésio) e nos sedimentos calcários varia de 0,1 a 10 mg kg⁻¹.

O teor de chumbo no solo é influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte de metal através do ar, oriundo de várias fontes. Na atmosfera o chumbo encontra-se na forma particulada. Essas partículas quando lançadas ao ar, podem ser removidas da atmosfera e transferidas para superfícies ou compartimentos ambientais por deposição seca e úmida, ambas são importantes vias de contaminação (PAOLIELLO et al., 2001; WHO, 1995).

O tamanho da partícula constitui um fator importante na determinação do transporte atmosférico do metal. Partículas pequenas podem ser transportadas a muitos quilômetros de distância, já as grandes (diâmetro > 0,2 μm) precipitam da atmosfera e são depositadas perto da fonte de emissão (PAOLIELLO et al., 2001).

Após a deposição do chumbo na água (proveniente do ar ou da lixiviação do solo), o metal se divide rapidamente entre o sedimento e a fase aquosa, dependendo do pH da água e dos sais nela dissolvidos, além da presença de agentes complexantes orgânicos (PAOLIELLO et al., 2001).

O chumbo apresenta-se em dois estados de oxidação: Pb^{2+} e Pb^{4+} (HARRIS et al., 2001). O íon estável do chumbo é o Pb^{2+} que é pouco móvel no solo, enquanto as formas orgânicas como Pb-tetraetila, trietila e dietila são extremamente móveis no solo e chegam rapidamente às raízes das plantas (BAIRD, 2002; ZANELLO, 2006).

Os valores de pH e Eh influenciam as diversas formas de Pb nos solos. O PbO_2 se forma em altas condições de oxidação e em qualquer faixa de pH; os PbSO_4 , PbSO_3 e Pb(OH)_2 ocorrem em condições de oxidação baixa e pH, respectivamente, até 6, de 6 a 10, e de 10 a 14 unidades de pH; o PbS está nos ambientes oxidantes e redutores e pH variável; e Pb em ambiente redutor e pH variável (ALLOWAY, 1993; ROSS, 1994; ZANELLO, 2006).

Os níveis de chumbo naturalmente encontrados no solo estão no intervalo de 10-70 mg kg^{-1} . A concentração natural de chumbo em águas superficiais são de aproximadamente 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 1995).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua resolução 420/2009, de 28 de dezembro de 2009, regulamenta o estabelecimento de critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas, para a proteção da qualidade do solo. Neste documento, o CONAMA compila os valores de prevenção e intervenção da legislação da CETESB. Estabelece-se ainda que os valores orientadores de qualidade devam ser definidos por cada Estado da Federação, de forma a respeitar a diversidade pedogenética do país. Para tanto, o CONAMA indica a necessidade de cada Estado identificar um conjunto de solos representativos de sua diversidade, baseando-se no material de origem (litologia), relevo e clima (CONAMA, 2009). Santa Catarina ainda não possui esses dados sobre a diversidade e características dos solos encontrados no estado.

Conforme CETESB (2005), os valores de contaminação do solo por MPs é diferenciado para área agrícola, residencial e industrial, sendo

que para Pb são 180, 300 e 900 mg kg⁻¹, respectivamente, considerando esses valores somente no Estado de São Paulo, (Tabela 1).

Conforme Kabata-Pendias e Pendias (1992), as características geoquímicas do Pb algumas vezes se assemelham ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que faz com que o chumbo tenha habilidade para substituir K⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ e mesmo o Ca²⁺ em minerais e sítios de adsorção.

Horizontes superficiais dos solos têm grande afinidade para acumular Pb proveniente de deposições atmosféricas ou de fontes industriais e agrícolas devido principalmente a sua baixa solubilidade e forte adsorção ao solo (ALLOWAY, 1993). Segundo vários autores (ALLOWAY, 1993; KABATA-PENDIAS E PENDIAS, 1992; CETESB, 2001b) os níveis de chumbo considerados tóxicos nos solos variam de 100 a 500 mg kg⁻¹.

Tabela 1- Valores orientadores de Chumbo, para solo e água subterrânea no estado de São Paulo.

Substância	CAS N ^o *	Referência de qualidade	Solo			Intervenção Industrial	Água subterrânea ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
			Prevenção	Agrícola APMax*	Residencial		
Chumbo	7440- 43-9	17	72	180	300	900	10

FONTE: CONAMA 420/2009; CETESB, 2005. * Chemical Abstracts Service; ** Área de proteção máxima-APMax

2.3 COMPORTAMENTO DO CHUMBO NO SOLO

O solo é um sistema complexo, em equilíbrio, formado pelas fases: sólida, constituída de partículas minerais e matéria orgânica (MO); porosa, ar e solução; viva, constituída de organismos. Na íntima relação que compõe todas estas fases, pode haver os metais pesados distribuídos de diversas maneiras no solo (SPARKS, 1995): a) na forma de íons dissolvidos na solução do solo, b) na forma de íons adsorvidos às cargas negativas da fase sólida do solo (de origem orgânica ou inorgânica), podendo ser trocados por outros íons da solução do solo, c) na forma de íons mais fortemente ligados aos sítios de troca (adsorção específica), formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organominerais, oclusos em óxidos de ferro, alumínio ou outros sais insolúveis, incorporados aos micro-organismos e seus resíduos biológicos e incorporados à rede cristalina de minerais silicatados, primários ou secundários.

Os metais em formas solúveis ou nas formas trocáveis, adsorvidos eletrostaticamente às cargas do solo, apresentam grande potencial de poluição ambiental e estão prontamente disponíveis às plantas e micro-organismos. Os metais adsorvidos covalentemente a sítios específicos, onde a reação envolve alta energia de ligação, têm a liberação muito mais limitada que na forma trocável. Os metais precipitados, oclusos e formando quelatos pouco solúveis com a matéria orgânica não estão disponíveis, mas podem passar para a solução do solo pela mineralização dos ligantes orgânicos ou por mudanças drásticas do potencial hidrogeniônico ou do potencial redox (ZANELLO, 2006).

Os metais que fazem parte da rede cristalina de silicatos não são disponíveis. Essa distribuição das espécies químicas deve sempre ser levada em conta na avaliação da biodisponibilidade e do potencial de contaminação do ambiente por esses metais, o que evidencia que a determinação dos teores totais em um solo ou em qualquer outra matriz não avalia o real risco de exposição a esses metais (ALLOWAY, 1993).

O chumbo não é distribuído uniformemente no perfil do solo e revela uma grande associação com hidróxidos, especialmente de Fe e Mn, suas concentrações nos nódulos ou concreções de Fe e Mn podem ser muito altas, até 20.000 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS & SADURSKI, 2004). Esse metal também pode ficar concentrado em partículas de carbonato ou fosfato. O chumbo geralmente é acumulado nas camadas superficiais do solo, principalmente devido à sua adsorção pela matéria orgânica. Sua

mobilidade é geralmente lenta, porém o aumento da acidez e formação de complexos orgânicos no solo podem aumentar a solubilidade do metal (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

2.4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO CHUMBO

Métodos como extrações químicas simples ou sequenciais, permitem fazer inferências sobre a disponibilidade dos metais no solo e, no caso específico da extração sequencial, conhecer o equilíbrio, ou seja, as frações que possuem maior afinidade com o metal alvo do estudo (AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

No método de extração sequencial, uma mesma amostra é submetida a uma série de extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta, teoricamente, a cada fração (SANTOS, 2005). O extrator atua modificando as propriedades que influenciam na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente (ZANELLO, 2006). Tais métodos indicam, de acordo com a amostra de solo, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação da concentração de cada elemento (SPOSITO et al., 1982).

A avaliação das quantidades de metais pesados em sua forma biodisponível, e portanto, responsáveis pelos efeitos tóxicos nos solos, é dificultada devido aos complexos equilíbrios envolvidos na transferência de elementos químicos entre os diversos componentes da fase sólida do solo (NOLAN et al., 2003).

A toxicidade e mobilidade dos metais pesados dependem de sua forma química e das ligações específicas (precipitado com minerais primários ou secundários, complexado por ligantes orgânicos, entre outros). Mudanças nas condições ambientais tais como acidificação, mudanças dos potenciais de oxirredução ou aumento da concentração dos ligantes orgânicos, podem causar mobilização dos metais pesados da fase sólida para a fase líquida favorecendo assim, a contaminação das águas adjacentes. Nesse caso, a identificação da fase associada aos metais pesados nos solos e sedimentos pode ajudar na compreensão do processo geoquímico, a fim de avaliar o potencial de remobilização e os riscos induzidos (SUTHERLAND et al., 2000).

De acordo com Mattiazzo et al. (1995), uma das principais críticas aos extratores químicos é que estes não simulam as reações que ocorrem

próximas às raízes, principalmente na região da rizosfera, condição que varia muito dentre as espécies.

Alguns autores contestam o significado químico desses métodos, pois são definidos a partir de facilidades operacionais, é preciso ter cautela ao correlacionar ou comparar dados, por não existir uma padronização para esquemas de fracionamento, cada pesquisador utiliza seu próprio esquema ou modificação de um modelo (SANTOS, 2005).

Os modelos variam no número de frações extraídas, na ordem e tipo de extratores utilizados. O processo de fracionamento começa com o extrator mais fraco e termina com o mais forte, separando entre cinco a sete frações (KABALA & SINGH, 2001). A fração solúvel/trocável, presente na maioria dos procedimentos de extração sequencial, é considerada a mais móvel e biodisponível (SASTRE et al., 2001).

De acordo com Zanello (2006), na tentativa de identificação das frações em que os metais pesados ocorrem nos solos, diversos trabalhos de extração sequencial têm sido realizados, com base no método desenvolvido por Tessier et al. (1979). Este método tem como base extrações em cinco estágios: a fase solúvel em água ou trocável; associada aos carbonatos, adsorvida em óxidos de manganês e ferro; associada com a matéria orgânica insolúvel e, finalmente, a fração residual.

No fracionamento proposto por Tessier et al. (1979) são empregadas soluções de reagentes seletivos, isto é, capazes de extrair para a fase líquida os elementos presentes em tipos específicos de fases, ou frações, por reações de troca iônica, oxi-redução e dissolução. Os reagentes, em geral, aplicados sequencialmente à fase sólida, após a remoção da fase líquida da etapa anterior, e as frações, cuja composição é determinada são: $MgCl_2$ (1 mol L^{-1} , pH 7) = íons fracamente ligados à matriz e, portanto, mais móveis, também chamada de fração trocável; NaOAc em pH 5,0 = fração carbonato, à qual se associam elementos cuja solubilidade é dependente do pH; $Na_2S_2O_4$ +citrato de sódio+ácido cítrico = (oxi)hidróxidos de ferro e manganês, que podem reter diversos metais e ânions por adsorção superficial e co-precipitação; $HNO_3+H_2O_2$, em pH 2 = matéria orgânica (MO) (exemplo: ácidos húmicos e fúlvicos, microorganismos e detritos orgânicos diversos) que dentre outros mecanismos, complexa metais e, $HF+HClO_4$ = fase residual, que geralmente contém silicatos primários e secundários (formados por intemperismo). Se esta última etapa não for efetuada em sistema de digestão fechado e sob pressão controlada, a permanência de um pequeno resíduo pode ser devida à presença de minerais resistentes ao intemperismo

e a ataques químicos (exemplo: zircão) (BOSSO, 2008). Tessier et al. (1979) ressaltaram que: (a) o método foi utilizado para amostras de sedimentos; (b) o extrator cloreto de magnésio não retirou todos os metais considerados trocáveis; (c) a fração hidrocloreto de hidroxilamina em ácido acético pode ter extraído parte dos metais ligados à matéria orgânica, e (d) a água oxigenada, em razão da oxidação incompleta da matéria orgânica, pode ter contribuído para aumentar a quantidade dos metais na forma residual.

Mann & Ritchie (1993) empregaram o seguinte método de extração fracionada para Cádmiio, em amostras de solos: fração solúvel (KCl); fração trocável (BaCl_2); ligados a matéria orgânica (NaClO à pH 8,5); ligados aos óxidos de Ferro (oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico à pH 3,0); fração residual ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ e HCl 6 mol L^{-1}). Gomes et al. (1997) ressaltam que tal método apresenta as seguintes vantagens em relação ao de Tessier et al. (1979): substituição do extrator MgCl_2 e eliminação da forma ligada ao carbonato. O BaCl_2 , usado em uma concentração menor, 0,1 em vez de 1 mol L^{-1} , diminui os riscos de precipitação dos metais com o ânion cloreto; inversão da ordem de extração das formas ligadas aos óxidos e à matéria orgânica, conforme proposto por Miller et al. (1986) e a substituição do extrator H_2O_2 por NaClO , segundo (SHUMAN, 1985). O fracionamento de metais pesados proposto por Gomes et al. (1997) é uma adaptação ao método descrito por Mann & Ritchie (1993), eficiente método de fracionamento de metais pesados em solos tropicais muito intemperizados, como os brasileiros. Indicaram também neste método a importância dos óxidos de Fe e Al na retenção de metais, por meio de mecanismos de adsorção específica.

Nos solos sob clima tropical, os óxidos de Fe e de Al exercem importante papel no comportamento dos metais pesados. A adsorção dos metais pesados aos óxidos de Al pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes com a OH^- e, ou O (oxigênio) na superfície desses colóides (HSU, 1989). Os métodos de fracionamento não separam os metais associados aos óxidos de alumínio, Gomes et al. (1997), com base no trabalho de Kämpf & Schwertmann (1982), verifica-se a possibilidade de solubilizar os óxidos de Al pela extração com NaOH . Melo et al. (2006) utilizaram o fracionamento baseado no método de Shuman (1985), com exceção da fração óxido de Fe amorfo, que foi obtida por meio do método de Chao & Zhou (1983). Esse fracionamento separou os metais nas frações trocáveis, ligados à matéria orgânica, óxido de Fe amorfo e óxido de Fe cristalino.

Na metodologia descrita em Gaivizzo (2001) a fração solúvel em água foi extraída com H₂O destilada-deionizada; a fração trocável, com Mg(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹; a fração orgânica, com DTPA 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ a pH 5,3; a fração orgânica, com NaOH 0,5 mol L⁻¹ e a fração residual com HNO₃ – H₂O₂. Os teores totais de Cd e de Pb nas amostras foram obtidos por extração com HNO₃ – H₂O₂, conforme o método 3050B (USEPA, 1998).

Santos (2005) seguiu a metodologia de Ahnstrom & Parker (1998) no qual o fracionamento consistiu em quatro extrações sequenciais, sendo a primeira com SrNO₃, para extrair os metais ligados a fração solúvel + trocável, a segunda com NaClO para extrair os metais ligados a fração orgânica, a terceira com a solução de oxalato de amônio, ácido ascórbico e ácido oxálico para extrair os metais ligados à fração oxídica e a quarta com HNO₃, HCl e H₂O₂ para extrair os metais no resíduo.

3 HIPÓTESE

As quantidades crescentes de chumbo incubado afetam os teores do metal sorvido nas diferentes frações do solo.

4 OBJETIVO

Esse trabalho teve como objetivo avaliar as doses de chumbo através da extração sequencial em Cambissolo Flúvico Aluminico gleissólico após um ano de incubação com doses crescentes do elemento.

5 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação instalada na Universidade do Estado de Santa Catarina, no Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, SC, no período de julho de 2011 a julho de 2012. Utilizaram-se vasos contendo 4,5 kg de solo da camada superficial, 0 a 20 cm de um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico, coletado em ambiente natural na comunidade de Pessegueiro, no município de Bocaina do Sul. As características químicas desse solo são descritas na tabela 1.

Tabela 1 - Características químicas e argila do Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico.

Camada (cm)	pH em água	CTC pH 7,0	Al ³⁺	Ca	Mg	K	P	V	Argila	COT*
			-----cmolc dm ³ -----				-g dm ⁻³ -	%	-----g kg ⁻¹ -----	
0-20	5,0		2,20	5,94	1,19	49	4,2	15,96	280	11,60

*Carbono orgânico total

Fonte: Próprio autor.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos consistiram de cinco doses de Pb (0, 100, 500, 1000 e 2000 mg kg⁻¹), constituindo um total de 20 vasos. O solo permaneceu incubado durante um ano com nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂).

Após esse período as amostras, foram coletadas e secas em estufa à +65°C; foram destorroadas, moídas em almofariz de ágata, peneiradas para uniformizar a granulometria e obter partículas de 2mm.

As análises foram realizadas em duplicata, com quatro provas em branco. Foram determinados os teores totais de Pb utilizando método água régia (URE, 1990) e neste momento foi incluída a amostra de solo SRM 2709a (San Joaquin) certificada pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). O

teor de Pb esperado nesta amostra era de 13 ± 6 mg kg⁻¹ e o encontrado foi 18 ± 7 mg kg⁻¹.

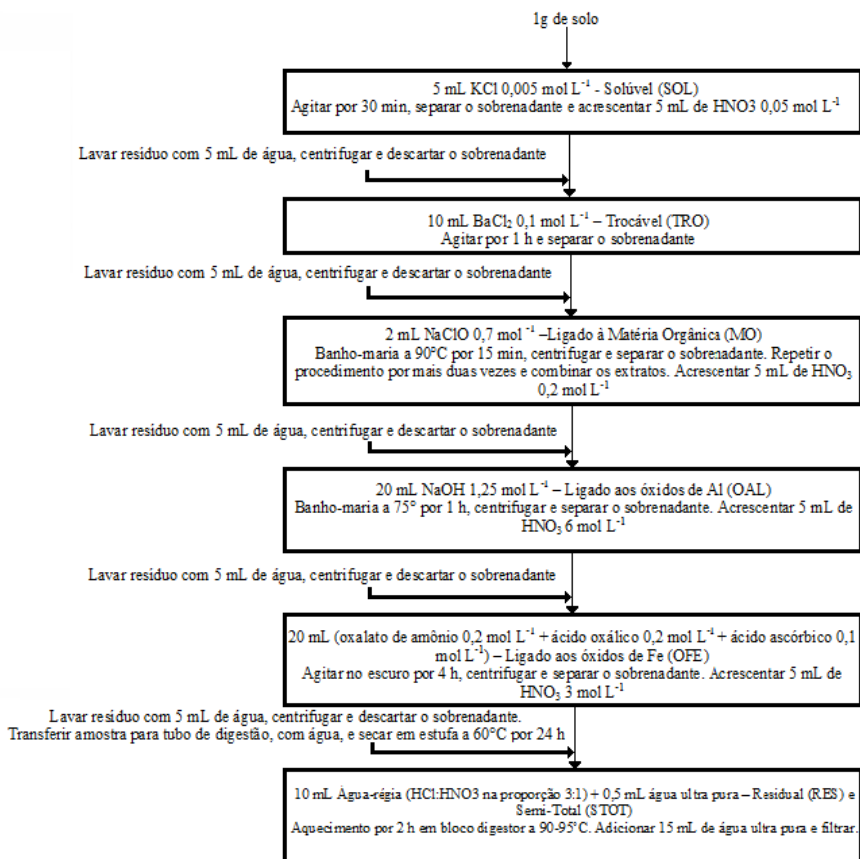
O fracionamento do chumbo foi realizado, conforme método proposto por Mann & Ritchie (1993), seguindo algumas adaptações propostas por (GOMES et al., 1997) e outras que se fizeram necessárias: (a) utilização do peso da massa do solo em vez de volume, para facilitar a comparação dos resultados; (b) diluição do extrato das frações, com solução diluída de ácido nítrico, 5 mL, para aumentar o tempo de conservação dos extratos; (c) separação dos extratos da amostra através de pipetagem do sobrenadante, em vez da utilização de papel filtro; (d) separação dos extratos da fração ligada à matéria orgânica em tubos tipo Falcon de 15 mL, em vez de balões volumétricos de 10 mL; (e) transferência do resíduo da extração da fração ligada aos óxidos de ferro para tubos de digestão, ao invés de cadinhos de teflon, seguido de secagem do conteúdo em estufa, para posterior digestão da fração residual; (f) utilização do método de Ure (1990) para a digestão da fração residual e total, em vez da combinação dos ácido nítrico, perclórico e fluorídrico, indicada por Gomes et al. (1997). O esquema detalhado da extração fracionada do chumbo é apresentado na figura 1.

Considerações importantes de acordo com Gomes et al. (1997): (a) as amostras foram centrifugadas, a 3500 rpm por 20 min; (b) após cada fração, lavar o resíduo com 5 mL de água ultra pura (Milli-Q, Milipore®) para remoção do extrator utilizado naquela fase, centrifugar e descartar o sobrenadante; (c) ajustar o pH da solução de NaClO imediatamente antes do uso para pH 8,5 (SHUMAN, 1985); (d) usar ditionito de sódio como redutor na fração óxidos de ferro é inviável, em razão de problemas de contaminação das amostras com Zn e precipitação do Pb na forma de sulfeto (SHUMAN, 1982); (e) fazer curvas-padrão para cada fração, afim de minimizar o efeito-matriz. Para a fração da matéria orgânica, as curvas foram preparadas em solução 0,7 mol L⁻¹ de NaCl a pH 8,5, em razão da precipitação do Pb,

possivelmente com o ânion ClO^- ; e (f) guardar os extratos a 4°C em tubo falcon (plástico) para evitar a adsorção de metais.

Os teores de chumbo no solo foram quantificados por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com atomização em chama ar-acetileno ContrAA 700 (Analytic Jena, Alemanha). Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), com discriminação dos efeitos dos tratamentos através de análise de regressão, com significância de 5%, através do programa estatístico SAS.

Figura 1 - Esquema de extração fracionada de chumbo.



*Teor Semi-Total (STOT) = amostras de solo sem prévias extrações

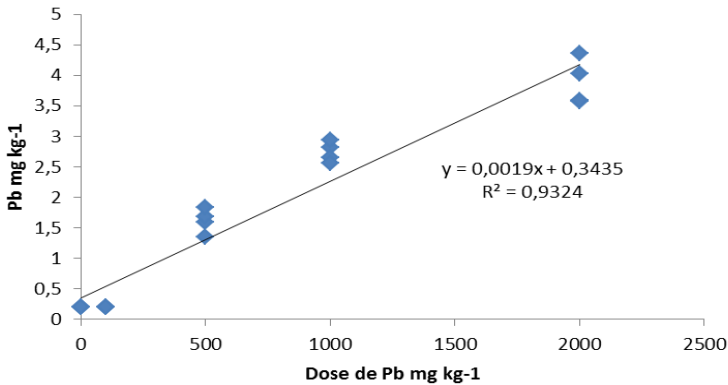
Fonte: adaptado de Gomes, 1997.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de chumbo apresentou um aumento linear ($p < 0,01$) com as doses do metal aplicadas no solo. Este comportamento observa-se em todas as frações estudadas (Figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7 e Tabela 3).

Os teores médios de chumbo solúvel extraídos variaram de 0,2 à 2,74 mg kg⁻¹ (Figura 2 e Tabela 3).

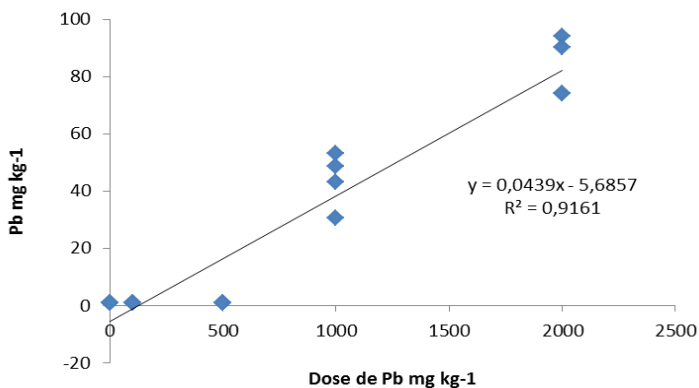
Figura 2 - Chumbo associado à fração solúvel do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UEDESC, Lages, SC, 2013.



Fonte: produção do próprio autor.

Os teores médios de chumbo trocável extraídos variaram de 0,94 a 83,15 mg kg⁻¹ (Figura 3 e Tabela 3).

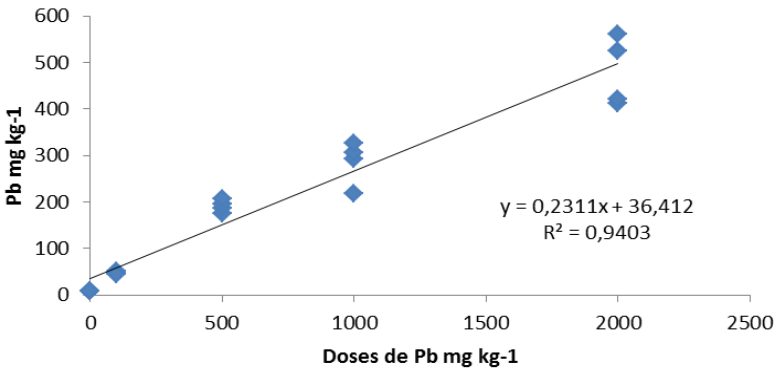
Figura 3 - Chumbo associado à fração trocável do solo em um Cambissolo Flúvico Aluminico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.



Fonte: produção do próprio autor.

Os teores médios de chumbo na matéria orgânica extraídos variaram de 9,39 a 480,13 mg kg⁻¹ (Figura 4 e Tabela 3).

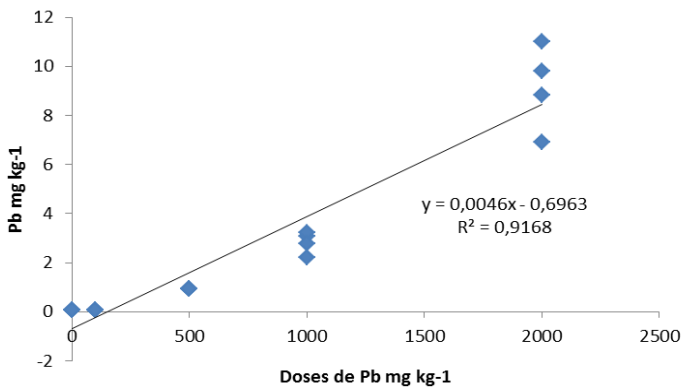
Figura 4 - Chumbo associado à fração MO do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UEDESC, Lages, SC, 2013.



Fonte: produção do próprio autor.

Os teores médios de chumbo nos óxidos de alumínio extraídos variaram de 0,05 a 9,14 mg kg⁻¹ (Figura 5 e Tabela 3).

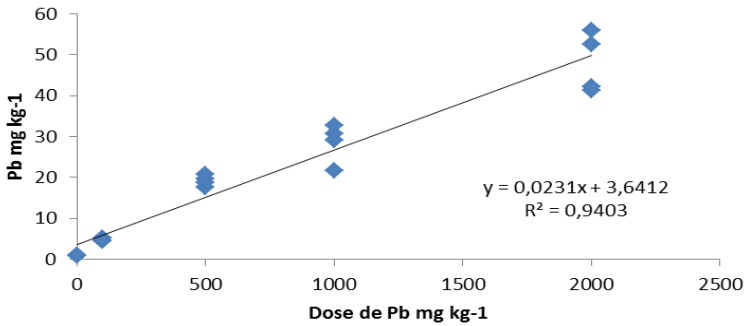
Figura 5 - Chumbo associado à fração óxidos de alumínio do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.



Fonte: produção do próprio autor.

Os teores médios de chumbo nos óxidos de ferro extraídos variaram de 0,48 a 24,06 mg kg⁻¹ (Figura 6 e Tabela 3).

Figura 6- Chumbo associado à fração óxidos de ferro do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.

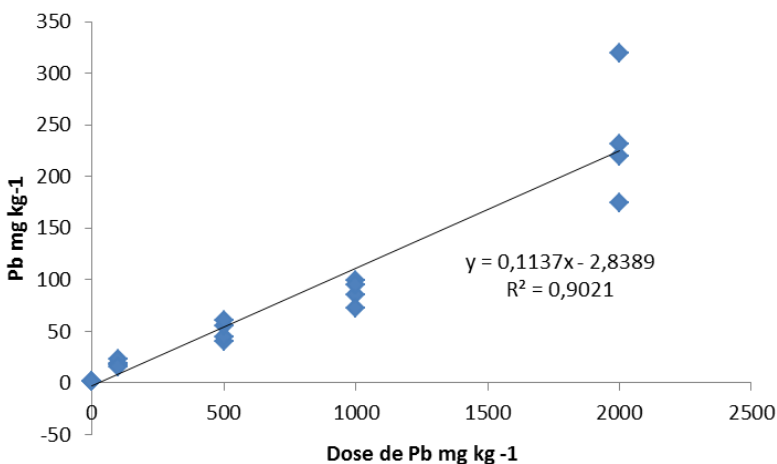


Fonte: produção do próprio autor.

Os teores médios de chumbo residual extraídos variaram de 1,57 a 236,41 mg kg⁻¹ (Figura 7 e Tabela 3).

O somatório do teor extraído de cada fração comparado com o teor obtido pelo método água régia indica que a recuperação do chumbo variou entre 99% para a dose zero a 58% para dose 2000 mg kg⁻¹ (Tabela 3).

Figura 7 - Chumbo associado à fração residual do solo em um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UEDESC, Lages, SC, 2013.



Fonte: produção do próprio autor.

Tabela 3 - Teores de chumbo encontrados nas frações de um Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico contaminado com doses crescentes do metal. CAV/UDESC, Lages, SC, 2013.

Doses mg kg ⁻¹	Frações mg kg ⁻¹					Residual	Soma	Pb-AR* mg kg ⁻¹	Recuperação** %
	Solúve I	Trocável	MO	Óx. Al	Óx. Fe				
0	0,20	0,94	9,39	0,05	0,48	1,57	12,6	12,71	99,2
100	0,20	0,94	47,14	0,05	0,48	18,88	67,6	78,26	86,5
500	1,62	0,94	191,38	0,94	0,69	50,26	245,8	382,72	64,2
1000	2,74	43,78	285,93	2,82	13,57	88,03	436,8	733,70	59,5
2000	4,74	83,15	480,13	9,14	24,06	236,41	837,6	1433,69	58,4

* teor de Pb obtido por água régia -AR (URE,1990);

** Porcentagem de recuperação = [(soma*100)/Pb-AR]

Fonte: produção do próprio autor.

Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos envolvendo a distribuição de metais em solos utilizando-se os métodos de fracionamento. Porém os resultados obtidos são algumas vezes conflitantes em razão da grande variação nas metodologias propostas, às diferentes características dos solos e da própria complexidade do sistema, bem como a problemas relacionados a falta de seletividade, reabsorção e o longo tempo necessário para realização do procedimento. No entanto, os processos de fracionamento têm sido amplamente adotados e adaptados para várias matrizes em diferentes estudos ambientais (LINHARES et al., 2009).

Bosso et al. (2008) ressaltam que uma das principais críticas aos métodos de fracionamento é a falta de seletividade das soluções extratoras usadas. Outra deficiência, apontada por Baffi et al. (1998), é a influência da composição mineralógica da amostra na eficiência das extrações. Isto implicaria em validar cada esquema de extração sequencial em matriz semelhante à que se pretende estudar.

Neste estudo o chumbo predominou nas frações MO e residual, concentrando-se principalmente na fração residual, o que corrobora com outros estudos de extração sequencial de chumbo.

Costa et al. (2007) avaliaram seis classes de solos, em destaque o Nitossolo Vermelho Distroférico latossólico com baixa CTC, $3,67 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, por apresentar predomínio de caulinita e óxidos de ferro na fração argila, e o Argissolo Vermelho Distrófico arênico, caracterizado por apresentar maior teor de areia (quartzo), fração argila com baixa CTC, $1,68 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e, conseqüentemente, baixa fertilidade natural (distrófico). Esses dois solos apresentam, igualmente, menores teores de matéria orgânica e, assim, menor número de grupos funcionais de superfície. O chumbo predominou nas frações orgânica e principalmente na residual, indicando baixa mobilidade, o que é verificado no presente estudo. Observa-se também, pequenas porcentagens de Pb nas frações solúvel em água e trocável em

todos os tratamentos, apresentando pouca contribuição da adsorção não específica, para este elemento.

Esses resultados evidenciam a importância da matéria orgânica, dos óxidos e dos minerais silicatados com alta CTC na adsorção de metais no solo. Resultados semelhantes foram relatados por Benjamin & Leckie (1981), para os óxidos de ferro em geral relacionados com Pb. Os óxidos de ferro, juntamente com a matéria orgânica, parecem ser os constituintes mais importantes do solo para reações de adsorção específica, relata Costa et al. (2007) referindo-se ao seu estudo.

Para Costa et al. (2007) essa distribuição (MO e residual) confirma o comportamento típico deste elemento em solos contaminados, ou seja, apresenta alta retenção, baixa mobilidade e baixa biodisponibilidade (ALLOWAY, 1995). Por esse motivo, o chumbo é considerado um dos metais menos móveis no solo, podendo ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em condições de alto pH (MCBRIDE, 1994). Neste estudo, isso pode ser evidenciado pelas pequenas porcentagens do elemento na fração solúvel, indicando alta interação com a fase sólida seja a adsorção não-específica (eletrostática) como específica para este elemento. Logo, o mesmo é verificado na figura 4 e tabela 3, sendo a maior concentração de Pb na fração MO.

Ainda relacionado com a fração MO, Melo et al. (2006) também verificou que a matéria orgânica foi a principal responsável pela retenção de Pb, Cu e Zn no solo. Segundo Xian (1989), mais de 43% do chumbo presente no solo encontra-se na fração orgânica, sendo o restante ligado a outros componentes do sistema solo, como óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos e fosfatos.

Diferente do que o observado neste estudo, Ramalho et al. (2001) durante a avaliação de uma área cultivada de cana-de-açúcar com adição de resíduos agroindustriais, verificam que mais

de 65% da concentração total de Zn, Cd, Pb, Cr, Co, Cu e Ni encontram-se na fração residual, ou seja, fração não biodisponível do solo, o que reduziria a absorção desses elementos pela cana-de-açúcar e os riscos de contaminação do lençol freático.

Araújo et al. (2002) verificaram em 12 classes de solos brasileiros que o chumbo também predominou na fração residual e apresentou maior afinidade pelo grupo funcional OH presente na superfície de caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas. Neste sentido a explicação para o predomínio de chumbo na fração residual, apesar da utilização de dois extratores (DTPA e NaOH) para extrair as frações orgânicas, estes não foram suficientemente eficientes, sobrando ainda material orgânico altamente estável para ser solubilizado pela digestão com $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$. A observação de Araújo et al. (2002) pode ser relacionada com este estudo, apesar dos extratores não serem os mesmos, pois os teores residuais de Pb foram altos, significa que o Pb das frações anteriores não foi totalmente extraído, acumulando-se na fração residual.

De acordo com Chaves et al. (2010) a distribuição relativa do Pb mostrou pouca variação e a maior afinidade, em geral, na fração trocável nos três solos estudados, solo que recebeu carga poluidora de chorume (ASC), solo que recebeu despejo industrial (PIM) e Latossolo Amarelo da floresta preservada da UFAM-Universidade Federal do Amazonas (solo controle). Um dos fatores que poderia ter contribuído para maior afinidade na fração trocável é o pH e a quantidade de MO presente nos solos estudados. A maior afinidade do Pb na fração trocável se deve a tendência do metal em formar óxiidróxidos ou precipitar na forma de carbonatos ou fosfatos. Entretanto os resultados observados por Chaves et al. (2010), contradizem o presente estudo e as observações de Kabata-Pendias e Pendias, cujos resultados mostram que o Pb é fortemente absorvido na MO (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Conforme o trabalho desenvolvido por Melo et al. (2008) verificou a disponibilidade dos metais Cd, Pb, Cu e Zn para a fitoextração, bem como suas redistribuições no solo, em função do tempo de incubação dos metais em solo com e sem calagem. O teor de Pb no solo sem calagem apresentou-se ligado às frações trocável, matéria orgânica e óxido de ferro cristalino. O tempo de incubação influenciou principalmente o teor de Pb na fração matéria orgânica, a qual apresentou redução de 33% entre 0,5 e 210 dias. A aplicação de calagem resultou, em média, em redução de 71% do Pb na fração trocável, provavelmente por causa da precipitação do metal pela elevação do pH, e aumento de 40% na fração óxido de ferro cristalino. O aumento do tempo de contato promoveu aumento de 61, 4, 32 e 21% de Pb nas frações trocável, matéria orgânica, óxidos de ferro amorfo e cristalino, respectivamente.

Os resultados apresentados nas figuras 5 e 6 e tabela 3 diferem dos verificados por Santos (2005), os quais apresentam variação de 50 a 60% de Pb ligado à fração óxidos de ferro na soma de todas as frações. Bertoni (2003) e Chlopecka et al. (1996) relataram que 54% do Pb presente nos solos por eles estudados, estavam associados à fração óxidos de ferro. McBride (1994), afirma que a retenção de Cu e Pb aos óxidos de Fe é altamente específica (quimiossorção) e o processo resulta na formação de complexos de esfera interna. Isto faz com que estes elementos sejam pouco móveis nos solos, uma vez que as reações de quimiossorção são menos reversíveis que as de troca iônica. O aumento do teor de Pb na fração óxidos está relacionado com o aumento do pH, o qual promove a desprotonação, liberando sítios para adsorção de Pb nos óxidos de Al.

Os teores disponíveis representam a quantidade de metais prontamente disponíveis para as plantas, os vegetais absorvem os nutrientes da solução do solo, fator relevante para entrada desses MP na cadeia alimentar (McBride, 1994). Neste estudo observou-se que a fração solúvel (disponível), apresentou teores baixos de

Pb em todas as doses aplicadas ao solo, ou seja, não há o risco de contaminação, tabela 2 e 3. Entretanto o teor da fração trocável para maior dose de Pb e para as frações MO e residual, nas doses 500, 1000 e 2000 mg kg⁻¹ apresentaram-se acima do valor de prevenção (VP) para Pb, que corresponde a 72 mg kg⁻¹ (CONAMA 420/2009). Para os valores de investigação (VI), as mesmas, exceto a dose 1000 mg kg⁻¹ da fração residual, também mostraram-se maiores que os teores máximos permitidos, 180, 300 e 900 mg kg⁻¹, para área agrícola, residencial e industrial, respectivamente (CONAMA 420/2009).

O teor médio de Pb obtido pelo método água régia para o solo sem adição de Pb (dose zero) foi de 12,7 mg kg⁻¹, o que coincide com o valor de referência de Pb indicado pelo trabalho de Huguen (2011). Há se considerar aqui que os teores na fração trocável, MO e residual apresentam teores superiores ao valor referência mencionado para doses de 1000 e 2000 mg kg⁻¹.

As diferenças encontradas entre a soma do teor obtido em cada fração e teor total (água régia) podem indicar uma possível perda de material (solo) ou de chumbo durante o andamento das análises químicas sequenciais, fator importante a ser considerado. O que reforça a hipótese de perdas é o uso do mesmo extrator na fração residual e para obtenção do teor total.

7 CONCLUSÕES

- Os maiores teores de chumbo no Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico foram encontrados nas frações matéria orgânica e residual;
- O teor de chumbo encontrado na fração trocável para maior dose foi superior ao valor de prevenção da resolução CONAMA 420/2009;
- O teor total médio encontrado no Cambissolo Flúvico Alumínico gleissólico sem adição de chumbo foi semelhante ao valor de referência proposto por Hugen (2011) para solos de SC.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.19, p.463-468, 1995.

ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. *Tópicos em Ciência do Solo*, v. 4, p. 1-42, 2005a.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2.ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364p.

ALLOWAY, B. J. Heavy Metals in Soils. Blackie, USA and Canadá, 1993.

AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a stable isotope tracer: sequential extraction method for the direct measurement of cadmium reactivity in metal-contaminated soils. 1998. 189 p. PHD Thesis – University of California, Riverside, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 9-16, 1997.

ARAÚJO, W.S. et al. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.17-27, 2002.

ATSDR- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for lead. Atlanta, 1993. 307p. anual report-1195. Lead. Disponível em:< www.atsdr.cdc.gov> Acesso em: 5 de junho de 2013.

BAFFI, F.; IANNI, C.; RAVERA, M.; SOGGIA, F.; MAGI, E.; *Analytica Chimica. Acta*, v. 360, p. 27-34, 1998.

BAIRD, C. Química ambiental. Tradução de: Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BENJAMIN, M.M.; LECKIE, J.O. Multiple-site adsorption of Cd, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxides. **Journal Colloid Interface Science**, v.79, p.209-221, 1981.

BERTONI, J. C. Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em solos oxídicos: proposta de metodologia e sua aplicabilidade para área contaminada. 2003. 117p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, Vol. 31, No. 2, 394-400, 2008.

Centro Panamericano De Ecologia Humana Y Salud/Organizacion Panamericana De La Salud. Evaluación epidemiologica de riesgos causados por agentes químicos ambientales. México D. F.: Editorial Limusa, 1988.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2001b.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 2005. Decisão da Diretoria nº 195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 4p.

CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society of America Journal** , 47:224-232, 1983.

CHAVES, E. V.; SANTANA, G. P. Comportamento dos Metais Pesados Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em Solos Contaminados do Aterro Sanitário e Pólo Industrial de Manaus. Capítulo 1. **Revista Brasileira da Educação Profissional e Tecnológica**. Caderno Técnico-científico; Eixo tecnológico ambiente e saúde. Brasília, 2010.

CHLOPECKA, A.; BANCON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 69-79, 1996.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi>
Acesso em: 01 de Maio 2013.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J.;
Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**,
Santa Maria, v.37, n.5, p.1323-1328, set-out, 2007.

DNPM-DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL.
Anuário estatístico do setor metalúrgico 2001. Disponível em:
www.mme.gov.br. Acesso em: 25 de Maio de 2013.

DNPM-DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL.
Anuário estatístico do setor metalúrgico 2010. Disponível em:
www.mme.gov.br. Acesso em: 26 de Abril de 2013.

GAIVIZZO, L.H.B. Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial. 2001. 123f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S.
Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 21:543-551, 1997.

GOYER R.A. Toxic effects of metals — lead. Em: Amdur MO, Dull J, Klaassen CD, eds. Casareh and Doull's toxicology — The basic science of poisons. 4ª ed. New York: Pergamon Press; 1991. Pp. 639–646.

HADJILIADS, N.D. Cytotoxicity, mutagenic and carcinogenic potential of heavy metals related to human environment. Dordrecht: Kluwer, 1997. 629p.

HARRIS, W. G., HOLLIEN, K.A., YUAN, T. L., BATES, S. R., ACREE, W. A. Nonexchangeable potassium associated with hydroxy-interlayered

vermiculite from Coastal Plain soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, p.1489-1492, 1988.

HSU, P.H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEEB, S.B., eds Minerals in soil environments. **Soil Science Society of America**, Madison, 1989. P.331-378.

HUGEN, C. Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do estado de Santa Catarina. 2011. Dissertação- Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC.

KABALA, C.; SINGH, B.R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, v.30, p.485-492, 2001.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, CRC, 1992, 315p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

KABATA-PENDIAS, A; MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin, New York, 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; SADURSKI. Trace elements and compounds in soil. In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoepppler M (eds) Elements and their compounds in the environment, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed., 2004 79–99p.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. *Clays Clay Minerals*, Lawrence, 30:401-408, 1982.

LANE, S. D.; MARTIN, E. S. A histochemical investigation of lead uptake in *Raphanus sativus*. *New Phytologist*, London, v.79, p.281-286, 1977.

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E.; BELLIS, V. M.; SANTOS, E. A. S. Disponibilidade de Cobre e Zinco em solos tropicais avaliada pelo processo

de extração sequencial (BCR). **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 13, n. 1, p. 12-18, jan/jul 2009.

MANN, S.S.& RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. **Australian Journal of Agricultural Research**, Melbourne, 31:255-270,1993.

MATTIAZZO, M. E.; GLÓRIA, N. A. Parâmetros para a adição a solos de resíduos contendo metais. I: Estudos com soluções. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO. 25, Viçosa. MG, 23-29/07/1995. Resumos expandidos...viçosa:SBCS, 1995. p.2315-17

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soil. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MEIRELLES, L. *Os metais tóxicos e seus efeitos deletérios*. 2004. Disponível em: <<http://www.nutriçãoalmdiets@estadao.com.br/>>. Acesso em: 28 abr. 2013.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 30:1051-1060, 2006.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q.; SILVA, A. S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 776-784, maio/jun., 2008.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C. & ZELASNY, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals in soils. **Soil Science Society of America Journal**. J., Madison, 50:598-601, 1986.

MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Publica**, 2004;15(2):119-29.

MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N. Natural attenuation of contaminants in soils. Boca Raton: CRC Press, 2004.319p.

NOLAN, A. L.; LOMBI, E.; McLAUNGHLIN, M. J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation. **Australian Journal Chemical**, Collingwood, v. 56, p. 77-91, 2003.

PAOLIELLO, M. M. B. & CHASIN, A. A. M.; Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. NEAMA. Salvador, 2001.

PAOLIELLO, M. M. B.; De CAPITANI, E. M.; Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, p. 184-198, 2005.

PIERANGELI, M. A. P.; et al. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 4, n. 1, p. 42-47, 2009.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. Soils and environmental quality. 2.ed. Boca Raton, New York: CRC Press, 2000, 459p.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e ambiente**, v. 8, n.1, p.120 - 129, jan./dez. 2001.

ROSS, S. M. Toxic metals in soil-plant systems. England, John Wiley & Sons, 1994.

RUDD, T.; CAMPBELL, J.A. & LESTER, J.N. The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge. **Environmental pollution**, New York, 50:225-242, 1988.

SANTOS, G. C. G. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. 2005. Tese-Universidade de São Paulo-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP.

SANTOS, G.C.G.; RODELLA, A.A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de b, zn, cu, mn e pb no cultivo de *Brassica juncea*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31:793-804, 2007.

SASTRE, I. et al. Behavior of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. *Land degradation and development*, v.12, p.27-33, 2001.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Baltimore, 140:11-22, 1985.

SHUMAN, L. M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. **Soil Science Society of America Journal**. v.46, p. 1099-1102, 1982.

SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. "Trace metal chemistry in aridzone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases". **Soil Science Society of America Journal**., 46: 260, 1982.

SUTHERLAND, R. A.; TACK, F. M. G.; TOLOSA, C. A.; VERLOO, M. G.; Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, p. 1431-1439, 2000.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v.51, n.7, p.844 851, 1979.

URE, A.M. Methods of analysis of heavy metals in soils. In: Alloway, B.J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1990. 368p.

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3050 B. 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf> >Acesso em: 10 março. 2013.

XIAN, X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. **Plant and soil**, v.115, n.2, p.257-264, 1989.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 59, 1217-1232, 1995.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental health criteria 165: inorganic lead. Em: IPCS (International Programme on Chemical Safety). Geneva: WHO; 1995.

ZANELLO, S. Caracterização mineralógica e avaliação dos teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb dos solos do entorno do aterro sanitário da Caximba em Curitiba (PR). 2006. Dissertação-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.