



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

ALESSIO COSTA ROBSON

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE METAIS EM SOLOS DO
DISTRITO INDUSTRIAL DE SÃO LUÍS DO MARANHÃO.**

São Luís
2014

ALESSIO COSTA ROBSON

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE METAIS EM SOLOS DO
DISTRITO INDUSTRIAL DE SÃO LUÍS DO MARANHÃO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Profº. Dr. Gilmar Silvério da Silva

São Luís

2014

ALESSIO COSTA ROBSON

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE METAIS EM SOLOS DO
DISTRITO INDUSTRIAL DE SÃO LUÍS DO MARANHÃO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, para obtenção do título de Mestre em Química, aprovada pela banca examinadora abaixo.

Aprovada em: / /2014

Profº. Dr. Gilmar Silvério da Silva (Orientador) – IFMA

Profº. Dr. Edmar Pereira Marques - IFMA

Profº. Dr. Ridvan Nunes Fernandes – UFMA

Dedico este trabalho a Deus, aquele que me deu a oportunidade da vida e onde encontro a paz. A minha esposa, a minha família e amigos pelo incentivo e apoio.

"No fim tudo dá certo, se não deu certo é
porque ainda não chegou ao fim."
Fernando Sabino

Robson, Aléssio Costa

Distribuição e fracionamento de metais em solos do distrito industrial de São Luís do Maranhão / Aléssio Costa Robson.

-2014.

53f.

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Silvério da Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós Graduação em Química, 2014.

1. Solos. 2. Metais traço. 3. Protocolo BCR.

CDU: 542.48 (812.1)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela a oportunidade de realizar esse trabalho e pela a vida.

Ao minha esposa, Isabela Robson, pela compreensão, apoio, incentivo e colaboração em todos os momentos dessa jornada.

A minha família: pai, mãe, irmãos e sobrinhos, pelo incentivo e apoio a todos os trabalhos que realizo e o amor incondicional.

Ao Prof. Dr. Gilmar Silvério da Silva, pela inestimável orientação, dedicação e apoio prestados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química- UFMA pela a oportunidade e o apoio para a realização do mestrado e aos professores que ministraram as disciplinas durante o curso.

Ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Maranhão - IFMA por me conceder acesso aos laboratórios, em especial ao Laboratório de Química Ambiental.

A minhas amigas de mestrado Adriana e Lisandra, pelo apoio, as palavras amigas nas horas difíceis, pelo auxílio nos trabalhos e principalmente por estarem comigo nesta caminhada tornando-a mais fácil e agradável.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho conseguisse atingir aos objetivos propostos.

RESUMO

As frações geoquímicas dos metais Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn foram determinadas conforme o protocolo desenvolvido pelo Community Bureau of Reference (BCR). As frações do protocolo são divididas em trocável (F1), redutível (F2), oxidável (F3). Uma nova fração, a residual, foi incluída no fracionamento. A concentração de metais foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Adicionalmente, foi conduzido um experimento de mobilidade mediante adição de uma solução-padrão de metais aos solos e posterior aplicação do protocolo BCR. Os resultados do fracionamento nos solos originais apresentaram detectaram apenas a presença de Pb, distribuídos em frações trocáveis (F1) e residuais, indicando que os solos não estão contaminados. O experimento de mobilidade demonstrou que os metais adicionados nos solos ficaram retidos nas frações F1 e F3. Os solos mais ácidos apresentam menor imobilização de metais na fração F1 ($r^2 = 0,99$). A ordem decrescente dos metais em cada fração dos solos contaminados foi: F1 (55,3%) > F3 (18,75%) > F2 (6,35%). A aplicação da análise do componente principal (PCA) permitiu identificar que o Cr apresentou maior afinidade pela fração orgânica (F3), seguido pelo Cu. Os solos do distrito industrial investigado não apresentam valores que oferecem risco ao ecossistema. Por sua vez, esses solos, devido a sua acidez e baixo teor de matéria orgânica, propiciam condições desfavoráveis a retenção de metais, favorecendo a lixiviação dos mesmos em caso de eventual contaminação. .

Palavras-chave: Solos. Metais traço. Protocolo BCR.

ABSTRACT

The geochemical fractions of Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn were determined according to the protocol developed by the Comunnity Bureau of Reference (BCR). The fractions of the protocol are divided into exchangeable (F1), reducible (F2), oxidisable (F3). A new fraction, the residual (F4), was included in the fractionation. The concentration of metals was determined by atomic emission spectrometry by inductively coupled plasma (ICP-OES). In addition, a mobility experiment was conducted by spiking a standard solution of metals to soils and subsequent application of the BCR protocol. The results of fractionation in the original soils detected only the presence of Pb, distributed in exchangeable (F1) and residual fractions (F4), indicating that soils are not contaminated. The mobility experiment showed that added metals in soils were retained in the fractions F1 and F3. Most acid soils have lower metal immobilization metals in fraction F1 ($r^2 = 0.99$). The decreasing order of metals in each fraction contaminated soils was: F1 (55.3%)> F3 (18.75%)> F2 (6.35%). The application of principal component analysis (PCA) identified that the Cr showed higher affinity to organic fraction (F3), followed by Cu. The soils of the industrial district do not have values that offer risk to the ecosystem. In turn, these soils, due to its acidity and low organic matter content, provide unfavorable conditions to metal retention, favoring leaching in case of eventual contamination.

Keywords: Soil. Trace metals. Protocol BCR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização dos pontos de amostragem do distrito industrial de São Luís - MA

Figura 2. Esquema do protocolo de extração sequencial BCR

Figura 3. Fracionamento do chumbo metais a partir de solos contaminados.

Figura 4. Fracionamento do níquel metais a partir de solos contaminados.

Figura 5. Fracionamento do cobre metais a partir de solos contaminados.

Figura 6. Fracionamento do zinco metais a partir de solos contaminados.

Figura 7. Fracionamento do cromo metais a partir de solos contaminados.

Figura 8. Fracionamento do cádmio metais a partir de solos contaminados.

Figura 9. Gráfico de escore (a) e gráfico de pesos (b) da análise de componente principal das amostras de solos.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Lista dos valores orientadores para solos.

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas dos solos do distrito industrial de São Luis-MA.

Tabela 3. Frações do Pb nos solos coletados no distrito industrial de São Luis – MA.

Tabela 4. Concentração de metais em amostras de solos submetidos ao experimento de mobilidade.

LISTA DE SIGLAS

BCR Comunnity Bureau of Reference

CTC capacidade de troca catiônica

M.O matéria orgânica

pH potencial hidrogeniônico

ICP-OES Espectrometria de emissão optica com plasma indutivamente acoplado

SMT-BCR European Community Bureau Reference atual Standards
Measurements and Testing Programme

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Solos.....	17
2.2 Metais traço.....	20
2.2.1 Cromo.....	21
2.2.2 Cádmio.....	21
2.2.3 Cobre.....	22
2.2.4 Zinco.....	22
2.2.5 Chumbo.....	22
2.2.6 Niquel.....	23
2.3 Fracionamento de metais em solos.....	23
2.3.1 Extração sequencial BCR.....	24
2.4 Qualidade dos solos.....	25
3 OBJETIVOS.....	29
3.1 Geral.....	29
3.2E específicos.....	29
4 PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1 Área de estudo.....	31
4.2 Amostragem e coleta	32

4.3 Controle de qualidade.....	32
4.4 Propriedades físicas e químicas dos metais.....	
4.4.1 Análise granulométrica.....	33
4.4.2 Determinação do pH.....	33
4.4.3 Capacidade de troca catiônica.....	33
4.4.4 Matéria orgânica.....	34
4.5 Extração sequencial de metais.....	35
4.6 Teste de avaliação de mobilidade dos metais.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1 Propriedades físicas e químicas do solo.....	38
5.2 Metais em frações do solo.....	39
5.3 Fracionamento de solos submetido à adição de metais.....	40
6 CONCLUSÃO.....	47
7 PERSPECTIVA.....	47
8 REFERÊNCIAS.....	49

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Os metais estão entre os contaminantes ambientais mais comuns, e seu comportamento em diversos compartimentos ambientais merece destaque, principalmente por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006). Entre as principais formas naturais de disponibilidade de metais em solos, estão o intemperismo de rochas e a erosão de solos ricos nestes elementos (ZHENLI; XIAOE; YANG, 2005). Por sua vez, as fontes antropogênicas dos metais são oriundas das indústrias, mineração, atividades agrícolas e fontes urbanas (LACERDA; MARINS, 2006). Sob esse aspecto, existe uma preocupação global com a preservação dos recursos naturais e os possíveis efeitos deletérios que resultam na contaminação do solo, sedimento e água (CARNEIRO; SIQUEIRA; MOREIRA, 2002).

A disponibilidade e/ou mobilidade dos metais-traço nos solos e sedimentos estão diretamente relacionadas às formas químicas e físicas como são imobilizados, que por sua vez são controladas por reações químicas e processos físicos e biológicos que dependem das características dos solos, como pH, superfície específica, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica do solo (MATOS et al, 2001). Uma das principais ferramentas para avaliar o comportamento dos metais-traço em solo e sedimento é a utilização dos chamados métodos de extração sequencial. A extração sequencial pode ser utilizada para monitorar metais potencialmente biodisponíveis em resposta às mudanças nas condições ambientais (RAURET et al, 2001). O procedimento de extração adotado neste trabalho segue o protocolo adotado pelo *Standards Measurements and Testing Programme* (BCR) da comissão Européia (RAURET et al, 2001). O método utiliza reagentes com força de extração crescente, além de empregar tempos de extração relativamente altos. A literatura relata resultados com boa reprodutibilidade e boa recuperação para o esquema de extração BCR, bem como para métodos de BCR modificados (RAURET et al, 2001).

O objetivo desse trabalho é avaliar a distribuição e fracionamento dos metais traço (Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn) nos solos do distrito industrial da cidade de São Luis-MA segundo o protocolo BCR, relacionando-os como as respectivas propriedades físicas e químicas.

REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Solos

A geosfera é o termo que denota o corpo sólido da Terra em contraste com a hidrosfera, onde o solo compreende a sua parte mais importante (MANAHAN, 2001). Do solo extraímos a maioria dos alimentos, minerais e combustíveis (LANDGRAF, REZENDE, 1997). O solo é considerado um sistema aberto natural e heterogêneo que troca energia e matéria com as vizinhanças da atmosfera, biosfera e hidrosfera. As suas características variam com o tempo e espaço devido às incessantes transformações químicas, físicas e biológicas que determinam sua fertilidade (SPOSITO, 1985).

O solo é originado das alterações químicas e físicas sofridas pela rocha e também pelo transporte de material alterado ao longo do tempo. O resultado dessas alterações é um material heterogêneo e estruturado, composto por fases distintas como minerais diversos, ar, solução aquosa e matéria orgânica. Esta transformação do solo é o resultado da ação conjunta do clima e da biosfera sobre a rocha matriz, em função do relevo e clima, que está em permanente transformação, ou seja, o solo é um material de composição dinâmica. Assim, a composição mineralógica do solo é fruto do intemperismo químico e físico sofrido pela rocha matriz (CARVALHO, 1995). Solos de diferentes partes do mundo serão tão similares quanto mais similares forem as rochas-mãe que os originaram e quanto mais similar for o clima destas regiões (DE OLIVEIRA, MARINS, 2011).

Na crosta terrestre, 99% é formada por 10 elementos maiores: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P. Os demais elementos da tabela periódica tem concentração média abaixo de 100 mg.Kg^{-1} , e por isso são denominados de elementos-traço (DE OLIVEIRA, MARINS, 2011).

Os elementos-traço ocorrem como constituintes de minerais nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, por isso esses elementos são excelentes indicadores da variabilidade natural na composição dos solos. Portanto, as concentrações naturais de metais-traço nos solos estão intimamente relacionadas à matriz mineralógica, pois estes metais participam da estrutura cristalina de diferentes minerais em função do seu comportamento geoquímico e da sua partição durante a cristalização dos componentes mineralógicos da rocha.

Ao longo do tempo, pela ação do intemperismo, caracterizadas pela abundância de oxigênio e água, mudanças de pressão e temperatura, novas relações de equilíbrio são estabelecidas para o material geológico. Dessa forma os metais são liberados na solução do solo e se redistribuem entre seus constituintes e diferentes evoluções pedogeomorfológicas definem a forma de redistribuição.

Solos com maiores teores de metais-traço são geralmente solos mais jovens, diferentemente de solos que foram submetidos ao intenso intemperismo tropical e a um longo de desenvolvimento, com ciclos de erosão e redeposição. Efeitos diretos de remoção pelas plantas, lixiviação, escoamento superficial e erosão são os possíveis caminhos da redistribuição de metais no ambiente (RESENDE *et al*, 2007).

Em um solo são encontradas três fases fundamentais: a sólida (formada por minerais e matéria orgânica), a líquida (solução do solo) e a gasosa (ar do solo), além da fase coloidal, que corresponde a interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida. Os principais componentes da fração dispersa coloidal do solo são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansivos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio). Dependendo da natureza do coloide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal.

A matéria orgânica encontrada no solo é composta principalmente por grupos carboxílicos e fenólicos que, geralmente, formam estruturas carregadas negativamente (RESENDE, 2007). A complexação do cobre pela matéria orgânica do solo, por exemplo, é a mais forte entre os metais de transição divalente (MC.BRIDE,1994). Nos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e nas periferias das argilas silicatadas (argilominerais expansivos), os grupos funcionais de superfície são originados pela dissociação de grupamentos hidroxila. Nestes sítios, a adsorção de metais-traço pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas e depende das propriedades químicas intrínsecas do elemento traço. Este fenômeno é muito importante em solos tropicais, onde a elevada quantidade de oxi-hidróxidos determina uma grande capacidade de retenção de metais (MC.BRIDE,1994).

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo é outro fator decisivo na dinâmica dos metais. A CTC está relacionada com a concentração dos íons trocáveis

presentes na solução do solo e nos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Solos que apresentam valores elevados da CTC proporcionam uma maior retenção do metal no solo (RAIJ, 1969). A matéria orgânica, embora represente em média 5% dos componentes sólidos, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos minerais, e mais de 50% da CTC de solos arenosos e orgânicos (MATOS et al, 1996).

O pH de um solo é outro fator que exerce forte influencia na dinâmica dos metais-traço em solos (SODRÉ, LENZI, COSTA, 2001). Solos mais ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições mais alcalinas favorecem a processo de retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH dependentes (oxi-hidróxidos de ferro e alumínio).

Além da matriz mineral, os metais em solo podem ser derivados de atividades antrópicas. Em áreas que apresentam poucas atividades antrópicas, a concentração de metais-traço no solo reflete a constituição mineral da rocha matriz. No entanto, essa concentração pode ser superior aos valores de background, em decorrência do desenvolvimento urbano e industrial com consequente lançamento de quantidades significativas de compostos indesejáveis ao meio ambiente.

O carvão mineral e derivados do Petróleo, utilizados como fonte de energia, aparecem como principais causas de contaminação, pois promovem a liberação de diversos metais (Hg, Pb, Cr, Zn, Tl, Ni, V, Cd) em forma de vapor ou adsorvido ao material particulado emitido na atmosfera, bem como efluentes gasosos, líquidos e os resíduos sólidos (SANTI, SEVÁ, 2004).

Outra grande via de entrada de metais ao ambiente corresponde ao descarte de resíduos industriais e esgotos domésticos. Neste caso, a contaminação ocorre de forma pontual havendo uma área de descarga onde a concentração do contaminante é maior, ocorrendo redução gradual na concentração à medida que se afasta do ponto de descarga. Esse tipo de contaminação são mais facilmente determinadas em comparação com as contaminações difusas, que se propagam em uma extensa área e que tem como grande contribuinte as atividades agrícolas e de mineração (SÖRME, LAGERKVIST, 2002).

As atividades agrícolas e de pastagem é também outra via de entrada de metais do ambiente. Essas atividades são responsáveis por liberar metais como Zn e Cu para o solo, e a disposição inadequada de esgotos domésticos também libera certas quantidades de Cu e Zn, além Pb, Cd e outros, que podem ser retidos nos solos durante seu percurso em direção ao rio (SILVA, VITTI, 2008). Nas comunidades rurais, insumos agrícolas como pesticidas, calcários, fertilizantes minerais e orgânicos aparecem como as principais fontes de entrada de metais no solo.

2.2 Metais traço

O termo metal traço é utilizado para caracterizar metais encontrados em baixas concentrações, com teor abaixo de parte por milhão em massa, ou menor, em substratos específicos como: solo, planta, água subterrânea e sedimento.

A crosta terrestre é formada por minerais que são fontes primárias de elementos traço para o ambiente, que ocorrem como constituintes de minerais nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Os elementos que constituem os minerais da crosta terrestre são, em quase sua totalidade, formados pelos O, Si, e P. Os demais elementos, pela sua pequena participação, são considerados traços (DE OLIVEIRA, 2011).

Alguns metais traço são essenciais ao metabolismo dos seres vivos, é o caso de Cu, Zn e o Cr (BARAN, 1997), enquanto outros não possuem função vital conhecida, como é o caso do Pb e Hg. Esses metais, independente da sua importância nutricional, quando atingem determinadas concentrações, podem gerar efeitos adversos à biota (PEREIRA, 2007). Além disso, diferente de outros poluentes orgânicos, outro aspecto ambiental importante associado aos metais é que os metais não podem sofrer degradação, portanto, persistem no meio ambiente onde podem sofrer bioacumulação, e no caso do Hg, biomagnificação. Podem se acumular na biota do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

As principais fontes antropogênicas de metais traço que se somam as naturais têm sido relacionadas principalmente aos efluentes urbanos ricos em Cr, Cu, Pb, Zn e Ni (FORSTNER, 1983). Os contaminantes inorgânicos têm ganhado uma visibilidade maior com o estudo da contaminação por metais traço, tendo em vista a toxicidade desses elementos (HERNANDO; HORN, 2011)

2.2.1 Cromo

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solos, poeiras e névoas vulcânicas. Ocorre em diversos estados de oxidação, porém em relação à toxicidade, as formas trivalente e hexavalente são as mais importantes. As principais fontes antropogênicas de contaminação são emissões decorrentes da fabricação de cimento, soldagem de ligas metálicas, fundições, manufatura de aço e ligas metálicas, indústrias de galvanoplastia, lâmpadas, minas, lixo, curtumes, conservantes e fertilizantes (PADIAL, 2008).

A espécie trivalente é um micronutriente essencial para o metabolismo de carboidratos para os animais, sendo que, tanto a deficiência quanto o excesso podem provocar disfunções fisiológicas. Devido ao alto poder de oxidação da espécie hexavalente, esta provoca danos à membrana de células das plantas e microorganismos, podendo causar a desativação de enzimas. Para os humanos a espécie Cr^{6+} é extremamente tóxica, apresenta efeito cumulativo, provocando desde lesões nos olhos, pele e mucosa até perfurações no septo nasal e câncer de pulmão (REZENDE, 2009).

2.2.2 Cádmio

O cádmio é um elemento relativamente raro e considerado altamente tóxico (BERNARD; LAUWERYS, 1984). Pode contaminar os solos e sedimentos por meio de resíduos de pneus, óleos, deposição de lixo urbano, lodo de esgoto e fertilizantes (DIAS, et al. 2001).

É um metal de aspecto branco-azulado muito mole e está presente em muitos minerais sulfetados. Durante o intemperismo, o cádmio entra facilmente em solução como Cd^{2+} , íons complexos (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , e outros) e quelatos orgânicos (MINEROPAR, 2005). O cádmio apresenta propriedades químicas e físicas semelhantes as do zinco, por esta razão é muito comum encontrá-lo, relativamente em baixas concentrações, associado aos minerais de zinco. É um metal bioacumulativo e considerado carcinogênico para humanos, pois produz efeitos genotóxicos nas células eucarióticas (VAZ & LIMA, 2003).

2.2.3 Cobre

O cobre é um metal de transição, utilizado em cunhagem de moedas, na produção de materiais condutores de eletricidade, em defensivos agrícolas e em ligas metálicas. O cobre é essencial ao desenvolvimento dos seres vivos. Nas plantas faz parte de algumas enzimas, possuindo um papel importante na síntese da clorofila. No metabolismo animal, o cobre possui presença marcante, pois ele é essencial na síntese de hemoglobina, mas em concentrações elevadas adquire propriedades tóxicas (COTTA, 2006). A sua ingestão pode causar queimação epigástrica, náuseas, vômitos e diarreias. Podem ocorrer lesões no trato gastrointestinal e indução de anemia hemolítica. A inalação de cobre produz sintomas similares a silicose e dermatites de contato. Efeito crônico é raramente reportado (NOALE, 2007).

2.2.4 Zinco

O Zn é um elemento traço essencial em todos os sistemas vivos, desempenhando um papel importante nas atividades enzimáticas, metabolismo de ácidos nucleicos, síntese de proteínas, manutenção da estrutura e função das membranas, atividade hormonal, reprodução e maturidade sexual. É um elemento de baixa toxicidade e não é classificado como carcinogênico (MINEROPAR, 2005). Em altas concentrações torna-se tóxico, porém, em baixas concentrações é pouco nocivo para mamíferos e peixes.

A principal via de exposição humana é a ingestão. A ingestão superior a 72 g de Zn produz sintomas de febre, diarreia, vômitos e outras irritações gastrointestinais. Em exposição ocupacional os trabalhadores podem mostrar distúrbios gastrointestinais e disfunções do fígado (CETESB, 2001 apud NOALE, 2007).

Em condições oxidantes e em pH ácido, é um dos metais traço mais solúveis e móveis, apresentando efeitos extremamente tóxicos para plantas. É um elemento de média mobilidade em solos e sedimentos (CORRÊA, 2012)

2.2.5 Chumbo

Sua utilização é vasta e abrange a fabricação de baterias, ligas metálicas, uso em munição, em cosméticos, proteção contra Raios-X, soldas, revestimento de cabos elétricos, construção civil, pigmentos, além de ter sido empregado durante muitos anos como aditivo na gasolina. O chumbo é lançado para a atmosfera em grande quantidade

em área urbana por incineração de resíduos e descarga de efluentes. Uma fonte elevada de chumbo provém de resíduos metalúrgicos/sucata (NOALE, 2007).

É um metal não essencial que apresenta elevado potencial tóxico e efeito cumulativo. As manifestações clínicas observadas geralmente são: tontura, irritabilidade, dores de cabeça, perda de memória, sede intensa, dores nos ossos e articulações, inflamação gastrointestinal, vômitos, hipertensão, danos aos rins, aborto, diminuição da fertilidade e diarreia. A intoxicação por chumbo geralmente é de origem alimentar ou profissional podendo causar danos irreversíveis ao cérebro de crianças. O chumbo é carcinogênico e teratogênico (REZENDE, 2009).

2.2.6 Níquel

O níquel é um dos cinco elementos mais abundantes da crosta terrestre e tem ampla aplicação industrial. É utilizado em galvanoplastia, na produção de aço inoxidável, baterias recarregáveis, cunhagem de moedas, revestimentos metálicos, superligas e fundição (DUFFUS, 1983).

Os sais de níquel exercem sua ação tóxica principalmente por irritação gastrointestinal. Os principais efeitos nocivos da exposição ao níquel são: alergia, rinite e sinusite, prejudica a capacidade reprodutiva e tem sido apontado como carcinogênico (REZENDE, 2009). Alguns experimentos têm demonstrado que o níquel é um elemento essencial para os animais, mas a injeção crônica de Ni^{2+} pode causar degeneração do coração e de outros tecidos, além de proporcionar o desenvolvimento do câncer (COTTA, 2003).

2.3 Fracionamento de metais em solos

A determinação da concentração total de um metal em solos não é um indicador particularmente útil para distinguir os metais de origem natural e antropogênica presentes nos sedimentos. Quantificar os metais disponíveis ou lábeis do solo fornece uma melhor indicação do potencial de disponibilidade e mobilidade destes em resposta às condições ambientais (PASSOS, 2011).

O fracionamento permite identificar a distribuição dos metais nas fases sólidas de solos e sedimentos. Portanto as técnicas de extração sequencial são comumente

usadas para o fracionamento de metais em solos, sedimentos e outras matrizes ambientais e buscam avaliar o potencial de mobilidade e disponibilidade destes metais (PEREIRA et al., 2007).

Conceitualmente, os metais contidos em material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada método apresenta um conjunto de reagentes que deve atacar especificamente a forma geoquímica para o qual foi escolhido. Os procedimentos da extração sequencial tentam reproduzir as mudanças das condições ambientais como acidificação, redução e oxidação (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

O primeiro procedimento foi desenvolvido por Tessier e colaboradores (1979), é o mais utilizado entre os métodos de extração sequencial. Este método foi criado inicialmente para determinação de metais em sedimentos, mas teve seu uso estendido para solos contaminados, e a sequência de reagentes empregada permite extrair as frações trocável, ligada a carbonatos, ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês, ligado à matéria orgânica e à residual (BACON; DAVIDSON, 2008).

Diversos métodos de extração sequencial têm sido propostos, contudo, a complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar, dependendo do procedimento (OLIVEIRA & MARINS, 2011).

O método de Keller e Vedy foi desenvolvido a partir da junção dos métodos de Tessier e Shuman, e a sua principal vantagem é subdividir a fração dos metais associados aos óxidos em dois tipos: os ligados aos óxidos de manganês e os ligados aos óxidos de ferro. Já o método de Miller que foi desenvolvido para solos contaminados com metais pesados, apresenta as seguintes frações: solúvel, trocável (com sal neutro), adsorvido especificamente, ácido-solúvel, ocluso em óxido de manganês, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual (ARAIN et al, 2008).

2.3.1 Extração sequencial BCR

Devido à diversidade de procedimentos existentes e à ausência de uniformidade nos diferentes protocolos adotados pelos inúmeros estudos, em 1993, foi introduzido o primeiro procedimento padrão de extração sequencial (BCR) da *European Standards*,

Measurement and Testing Programme, propôs a padronização dos procedimentos de extração sequencial dos metais extraídos dos solos e sedimentos, facilitando assim a comparação dos resultados. Este esquema consiste em três frações: trocável/ácido solúvel (F1), reduzível (F2) e oxidável (F3). Além dessas três, a fração residual, que consiste na digestão com água régia (F4), tem sido amplamente utilizado na literatura (RAURET et al., 1999; ARAIN et al, 2008).

A primeira etapa do método BCR, que retira a primeira fração denominada de trocável, consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido solúvel (ácido acético $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$). Determina os metais solúveis em água e ácido fraco e trocável - cátions e carbonatos, que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram co-precipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca. A segunda fração denominada de reduzível, vai tratar a amostra com uma solução de cloridrato de hidroxilamina em pH 2. Determina os metais ligados aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês que são instáveis em condições redutoras. Mudanças no potencial redox podem causar dissolução desses óxidos, desprendendo os metais adsorvidos em níveis traço. Na terceira etapa é extraída a fração oxidável, onde a amostra será tratada com solução de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol.L}^{-1}$, seguido pela extração com acetato de amônio 1 mol.L^{-1} em pH 2. Nessa etapa, ocorre a degradação da matéria orgânica em condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis e os metais ligados aos sulfetos em níveis de traço (RAURET, 1999; BACON, DAVIDSON, 2008).

A fração residual consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico (água régia 3:1), para dissolver os metais retidos na estrutura cristalina do mineral (materiais de silicato e de óxidos) (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

2.4 Qualidade dos solos

Na legislação brasileira, não existem valores basais sobre as concentrações de metais em solos na ilha de São Luís do Maranhão, no entanto, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), em sua resolução Nº 420 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas,

estabelecendo diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. As diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas abrangem o solo e o subsolo, com todos seus componentes sólidos, líquidos e gasosos.

A resolução CONAMA N°420/2009 adota valores orientadores em que determina as concentrações das substâncias, relacionando com a qualidade e alterações do solo. O valor de referência de qualidade (VRQ) corresponde à concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos. O valor de prevenção (VP) define a concentração de valor limite de determinada substância no solo, de tal modo que este seja capaz de sustentar as suas funções principais, de acordo com o artigo 3º, do capítulo I, das disposições gerais. O valor de investigação (VI) indica a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

A partir dos valores orientadores das concentrações das substâncias químicas, os solos são agrupados em quatro classes distintas:

- Classe 1 - Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;
- Classe 2 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;
- Classe 3 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI;
- Classe 4 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

Para análise das substâncias inorgânicas listadas na Tabela 1, foi utilizada uma fração de solo menor que 2mm. A metodologia analítica adotada para extração das substâncias inorgânicas atende as especificações descritas pelos métodos publicados pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), pela ISO (International Standardization Organization) e pela DIN (Deutsches Institut für Normung).

Tabela 1. Lista dos valores orientadores para solos.

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco)			
		Prevenção	Investigação		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Inorgânicos					
Alumínio	7429-90-5	-	-	-	-
Antimônio	7440-36-0	2	5	10	25
Arsênio	7440-38-2	15	35	55	150
Bário	7440-39-3	150	300	500	750
Boro	7440-42-8	-	-	-	-
Cádmio	7440-48-4	1,3	3	8	20
Chumbo	7440-43-9	72	180	300	900
Cobalto	7439-92-1	25	35	65	90
Cobre	7440-50-8	60	200	400	600
Cromo	7440-47-3	75	150	300	400
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-
Mercurio	7439-97-6	0,5	12	36	70
Molibdênio	7439-98-7	30	50	100	120
Níquel	7440-02-0	30	70	100	130
Nitrato (N)	797-55-08	-	-	-	-
Prata	7440-22-4	2	25	50	100
Selênio	7782-49-2	5	-	-	-
Vanádio	7440-62-2	-	-	-	1000
Zinco	7440-66-6	300	450	1.000	2.000

Fonte: Resolução CONAMA N° 420

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a distribuição, fracionamento e mobilidade de metais traço nos solos do distrito industrial da cidade de São Luís - MA

3.2 Objetivos Específicos

- Determinar a concentração dos metais traço (Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn) nos solos do distrito industrial da cidade de São Luís -MA;
- Determinar as frações dos metais nos diferentes extratos geoquímicos dos solos;
- Avaliar a mobilidade de metais nos solos.
- Avaliar a risco ambiental dos metais-traço.
- Avaliação de propriedades físicas e químicas do solo.

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Área de estudo

A Ilha do Maranhão está situada no litoral setentrional brasileiro a 2°32'LS e 44°43' LW, com uma área de 1.410,015 km², e separada do continente pelo Estreito dos Mosquitos. É constituída por terras baixas, elevando-se a 32 m de altitude onde está localizada a cidade de São Luís, capital do Estado do Maranhão. Limita-se, ao norte, com o Oceano Atlântico; a oeste, com a Baía de São Marcos; a leste, com as Baías de São José e do Arraial e, ao sul, com o Estreito dos Mosquitos, (REBÊLO, 2001 apud SOUSA, 2009).

A sudeste da ilha do Maranhão, no interior da bacia hidrográfica do Rio Tibiri, encontra-se o Distrito Industrial de São Luís, localizado à margem da BR 135, que possui muitas indústrias e um aterro sanitário da Ribeira, que recebe todo o lixo urbano de São Luis. Outro agravante é que no entorno da bacia do Rio Tibiri e do distrito industrial existem bairros e comunidades agrícolas, com população estimada de 47.938 pessoas (IMESC, 2011).



Figura 1: Localização dos pontos de amostragem do distrito industrial de São Luís - MA Fonte: adaptado de Google.

4.2 Amostragem e coleta

As amostras do solo foram coletadas em 10 pontos ao longo do distrito industrial conforme ilustra a Figura 1, nos meses de dezembro de 2012 e janeiro de 2013. As amostras de solos coletados possuem as seguintes localizações: o ponto P1 fica próximo à BR 135, no limite entre o bairro Maracanã e o bairro Tibirí; o ponto P2 fica localizado em um terreno baldio, próximo a uma empresa de tratamento de resíduos; o ponto P3 foi coletado em área de mata fechada; o ponto definido como P4 fica próximo ao aterro sanitário da Ribeira; os pontos P5, P6 e P7 estão localizados na parte norte e os pontos P8, P9 e P10 na parte mais ao sul da comunidade agrícola Cinturão Verde, na vila Sarney Filho I, atrás do aterro da Ribeira. As amostras foram coletadas numa profundidade de 20 cm e foram realizadas utilizando uma cavadeira articulada do tipo Tramontina, específica para coleta de solos. Subsequentemente, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e levadas para análise físico-químicas nos laboratórios de solos da universidade estadual do maranhão – UEMA, onde foram colocadas para secar a 40° C em estufa com circulação de ar e passadas em peneira com malha de 2mm de abertura (CAMARGO et al, 2009). As análises realizadas foram: a análise granulométrica do solo (EMBRAPA, 1997), determinação da matéria orgânica (Jackson, 1958), a determinação do pH (CAMARGO et al, 2009), determinação da capacidade de troca catiônica (COTTA et al, 2003).

4.3 Controle de qualidade

Para realização do presente estudo foram realizados os seguintes procedimentos de controle de qualidade descritos a seguir:

Toda a vidraria foi descontaminado em um banho de HNO₃ a 30% durante 72 horas e, subsequentemente, lavada com água Milli-Q de água ultrapura (condutividade 0,056 mS/cm , 25 °C). Todos os reagentes foram de grau analítico ou qualidade Suprapur (Merck®) e padrão analítico de metal eram marca SpecSol® com certificados de origem. A análise dos metais foi realizada por espectrometria de emissão ótica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) Varian 720ES da UEMA (Universidade Estadual do Maranhão) . As linhas utilizadas foram Cd(λ = 214,4nm) , Cr(λ = 283,5 nm) , Cu(λ =324,7nm) , Ni(λ =231,6nm) , Cu(λ = 324,7 nm) , Pb(λ = 220,3 nm) , e Zn(λ = 213,8nm).

Os coeficientes de correlação para as curvas padrão foram maiores do que $r^2 = 0,998$. A calibração variaram de 0,01 a 10 mg L⁻¹. Os valores do desvio padrão relativo oscilou entre 4,4 e 12%, o que pode ser considerado razoável para esta faixa de concentrações.

4.4 Propriedades físicas e químicas dos metais.

4.4.1 Analise granulométrica

A determinação granulométrica das amostras dos solos coletados no Distrito Industrial de São Luís baseou-se na metodologia do Instituto Agronômico de Campinas no boletim técnico 106 (EMBRAPA, 1999). A análise foi realizada no laboratório de solos da Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, onde utilizou-se o método da pipetagem, uma vez que através desse processo é possível obter-se a separação das frações areia, silte e argila.

4.4.2 Determinação do pH

Na determinação do pH do solo usou-se uma mistura de 10g do solo e 25mL de CaCl₂ 0,001mol L⁻¹, ficando a mesma em repouso por 30 min. O efeito flocculante do cálcio acelerou a decantação das partículas. Em seguida, a mistura foi agitada por 15 minutos e posteriormente colocada em repouso para decantar para que se obtivesse um sobrenadante limpo (CAMARGO et al, 2009). A leitura foi realizada em medidor de pH modelo HI 8424.

4.4.3 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A análise da CTC, descrita por Cotta et al. (2003), é determinada pela soma dos cátions metálicos (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺) mais a acidez trocável (H⁺ e Al³⁺) (Equação 1).

$$CTC \text{ (cmol}_c\text{/kg}^{-1}\text{)} = \text{cátions metálicos} + \text{acidez trocável} \quad (1)$$

Para a análise dos cátions metálicos foram pesados 2,5 g de sedimento fino (63 µm), adicionado 25 mL de CH₃COOH 1,0 mol L⁻¹ e a mistura agitada por 1 h. Em seguida foi realizada a leitura do pH da mistura, e a leitura do pH da solução de

CH_3COOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Pela Equação 2, determinaram-se os cátions metálicos, em que: $\text{pH}_1 = \text{pH}$ da mistura; $\text{pH}_2 = \text{pH}$ da solução de CH_3COOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\text{Cátions metálicos (cmol}_c\text{/kg}^{-1}) = [\text{pH}_1 - \text{pH}_2] \times 22 \quad (2)$$

Para a acidez trocável foram pesados 2,5 g de sedimento em erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de KCl 1 mol/L . Agitou-se a mistura manualmente algumas vezes e deixou-se em repouso por 30 minutos. Em seguida filtrou-se em papel de filtro, adicionou-se duas porções de 5 mL de KCl 1 mol/L e 6 gotas de fenolftaleína a 0,1 % (m/v) e titulou-se com NaOH $0,01 \text{ mol/L}$. Pela Equação 3 determinou-se a acidez trocável, onde V = volume (mL) de NaOH gasto na titulação; C = concentração de NaOH (mol/L) e m = massa (g) da amostra.

$$\text{Acidez trocável (cmol}_c\text{/kg}^{-1}) = V \times C \times 100/m \quad (3)$$

4.4.4 Matéria orgânica (MO)

A MO foi determinada de modo indireto pela análise do carbono orgânico (CO) que foi realizada pelo o processo de Walkley-Black, modificado (Jackson, 1958).

Pesou-se 0,5 g de sedimento, que foi passado pela peneira de $2 \mu\text{m}$, em erlenmeyer de 125 mL, onde foi adicionado 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,6 \text{ mol/L}$ e 20 mL de H_2SO_4 concentrado. Misturou-se lentamente e deixou em repouso por 30 minutos. A solução foi diluída até um volume de 40 mL com água ultrapura e adicionado 10 mL de H_3PO_4 85 %, 0,2 g de NaF e 5 gotas de difenilamina. Em seguida foi titulada com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 0,5 N. A concentração do carbono foi dada pela equação 4, onde 10 = volume (mL) do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; B = volume (mL) de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ gasto na prova em branco; T = volume (mL) de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ gasto na titulação da amostra; 0,003 = mmolc do carbono expresso em grama; 0,77 = fator de recuperação do método e 0,5 = peso (g) da amostra de sedimento.

$$\% \text{ CO} = 10 (1 - T/B) \times 0,003 \times 1/0,77 \times 100/0,5 \quad (4)$$

Considerando que a MO contém 58 % de carbono, o cálculo foi realizado pela equação 5.

$$\% \text{ MO} = \text{CO} \times 1,724 \quad (5)$$

4.5 Extração sequencial de metais

A metodologia utilizada para o fracionamento de metais por extração sequencial seguiu o protocolo adotado pelo Comitê de Normas, Medições e Programa de Teste (SMT-BCR) da Comissão Europeia (RAURET et al, 2002), que consiste em três frações: trocável/ácido-solúvel (F1), reduzível (F2) e oxidável (F3), mais a fração residual (F4). De acordo com o procedimento descrito na Figura 2 (PEREIRA et al, 2007).

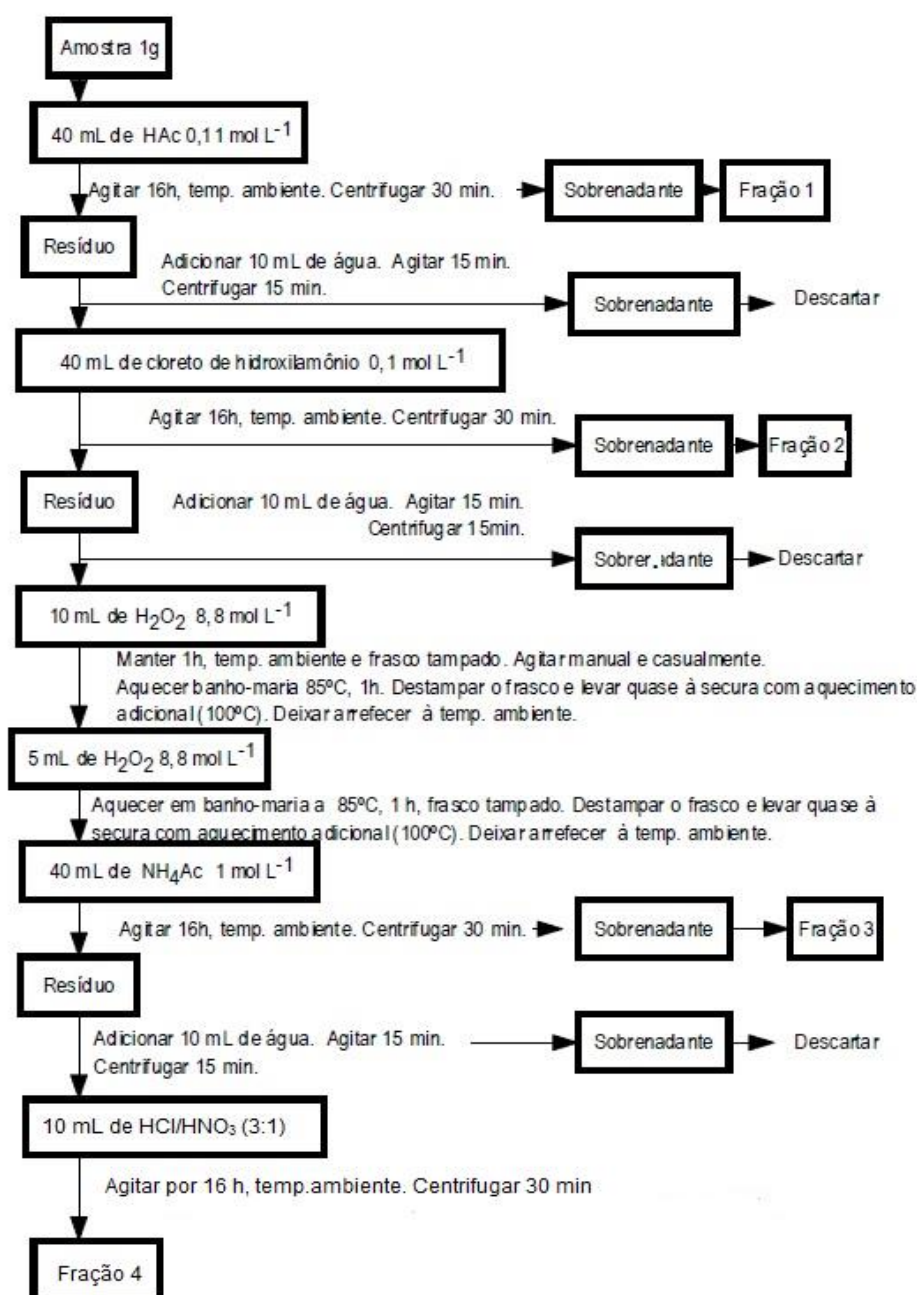


Figura 2. Esquema do protocolo de extração sequencial BCR.

As etapas de extração em cada lote foram acompanhadas por um branco. A precisão de extração foi avaliada em medições em triplicado, para cada passo de extração, incluindo todas as amostras de solos. O material de referencia (BCR-701) foi usado para avaliar as etapas de extração.

4.6 Teste de avaliação de mobilidade dos metais

No segundo semestre de 2013 foi realizado um experimento para avaliar a mobilidade e a disponibilidade de metais nos solos do distrito industrial de São Luís do Maranhão. Foram escolhidos 5 pontos, usando como critério diferenças físicas dos solos. Para os pontos P1, P3, P5, P7 e P8, indicados na figura 1, foi realizado o seguinte procedimento experimental: Pesou-se uma massa de 10g de cada ponto onde foi adicionado 2ml de solução padrão 1000mg/L dos metais Cu, Cd, Ni, Cr, Zn e Pb, completando o volume para 40ml. As misturas foram colocadas para agitar por um período de 24 horas. Após esse período as amostras foram centrifugadas. A parte sobrenadante foi retirada e descartada, e as mostras solidas foram congeladas e secas por liofilização. Após a secagem dos solos as amostras seguiram o procedimento adotado pelo *Standards, Measurements and Testing Programme* (BCR) da comissão Européia (Rauret et al, 2001) e a análise dos metais foi realizada por espectrometria de emissão ótica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) Varian 720ES da UEMA (Universidade Estadual do Maranhão).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades físicas e químicas do solo

Os dados da tabela 2 mostram a análise da composição granulométrica das amostras coletadas no distrito industrial. A análise granulométrica revelou que a fração de areia predominou nos pontos P3 e P10, revelando pouca concentração das frações silte e argila nos demais pontos. As frações granulométricas mais importantes nas discussões sobre a contaminação dos solos por metais são argila e silte. Essas partículas, de menor tamanho, apresentam maior potencial de adsorção de metais.

O pH dos sedimentos variaram na faixa de 3.8 a 7.0. O ponto coletado no P4 apresentou caráter neutro; os valores mais ácidos ficaram na faixa de 4.8 a 3,8 e o P1 possui caráter levemente ácido com pH igual a 6,7. O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do metais-traço nos solos (SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001). Em geral, ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis favorecem a processo de retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH dependentes (argilominerais, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio).

Valores de CTC maiores que 5 cmol/kg evidenciam uma alta capacidade de troca de cátions (VAN, 1996). Somente a amostra do ponto P8 apresentou um valor aproximadamente igual a 5cmol/kg, as demais amostras apresentaram valores inferiores, o que evidencia uma baixa capacidade de troca de cátions.

Os valores encontrados para CTC da matéria orgânica geralmente são mais elevados do que para minerais argilosos, devido ao fato do grande número de grupos oxigenados, particularmente carboxílicos (-COOH), os quais podem ser ocupados por outros cátions (BRAID, 1999). Tais grupos apresentam um átomo de hidrogênio dissociável ligado ao oxigênio; a dissociação deixa sítios negativos, os quais podem ser ocupados por outros cátions.

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas dos solos do distrito industrial de São Luís-MA.

Amostra	Areia	Silte	Argila	MO	pH	CTC	Classificação
							EMBRAPA
		%		mmol/kg		cmol/kg	
P4	68	20	20	5	7,0	3,85	Franco arenoso
P1	74	14	14	1	6,7	3,33	Franco arenoso
P2	86	2	2	1	4,2	3,53	Areia franca
P3	92	1	1	1	3,9	3,67	Areia
P5	75	13	13	39	4,3	4,99	Franco arenoso
P6	73	15	15	7	4,3	4,72	Franco arenoso
P7	73	13	13	46	4,5	3,71	Franco arenoso
P8	87	3	3	6	3,8	5,03	Areia franca
P9	79	3	3	9	3,9	4,12	Areia franca
P10	92	0	0	5	4,6	3,43	Areia

MO = matéria orgânica CTC = capacidade de troca catiônica

5.2 Metais em frações do solo

A tabela 3 mostra os resultados da aplicação do protocolo BCR das amostras de solos coletadas no Distrito Industrial de São Luís apresentaram os seguintes resultados. Os metais Cd, Cr, Ni, Zn e Cu não foram detectados (abaixo do limite de detecção) nos extratos das frações do protocolo. Por sua vez, o Pb apresentou valores detectáveis distribuídos nas quatro frações (Tabela 3).

Tabela 3. Frações do Pb nos solos coletados no distrito industrial de São Luís – MA.

Fração	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
	% Pb									
F1	0	85,09	0	0	0	0	0	0	0	0
F2	0	0	0	8,56	0	0	30,72	0	0	0
F3	0	0	0	9,18	38,75	0	0	0	16,93	0
F4	100	14,9	0	82,25	61,25	100	69,27	0	82,97	100

Esses resultados indicam que os valores de metais nos solos do distrito industrial analisados neste trabalho não apresentam concentrações que representam risco à saúde e ao meio ambiente. Os valores de metal encontrados nesse trabalho estão muito abaixo dos valores a partir do qual existe uma situação de risco de acordo com a resolução nº 420 expedido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em dezembro de 2009.

5.3 Fracionamento de solos submetido à adição de metais

Nas Figuras 3 a 8 são apresentadas as frações geoquímicas dos metais que foram adicionados à amostra de solos. O Cd, Zn e Ni apresentaram metais somente na fração F1. Por sua vez, nenhum dos metais foi encontrado na fração F4. O Pb se distribuiu nas frações F1 e F2, enquanto Cu e Cr nas frações F1, F2 e F3. Esses resultados indicam que solos recém-contaminados imobilizam os metais nas três primeiras frações do protocolo BCR. O fato de não ocorrer metais na fração F4, oriunda da adição de metais via experimento, corrobora o fato de que a mesma é constituída de metais que não solubilizam nas condições do protocolo BCR, pertencentes à matriz cristalina de alguns minerais. A ordem decrescente dos metais em cada fração foi: F1 (55,3%) > F3 (18,75%) > F2 (6,35%).

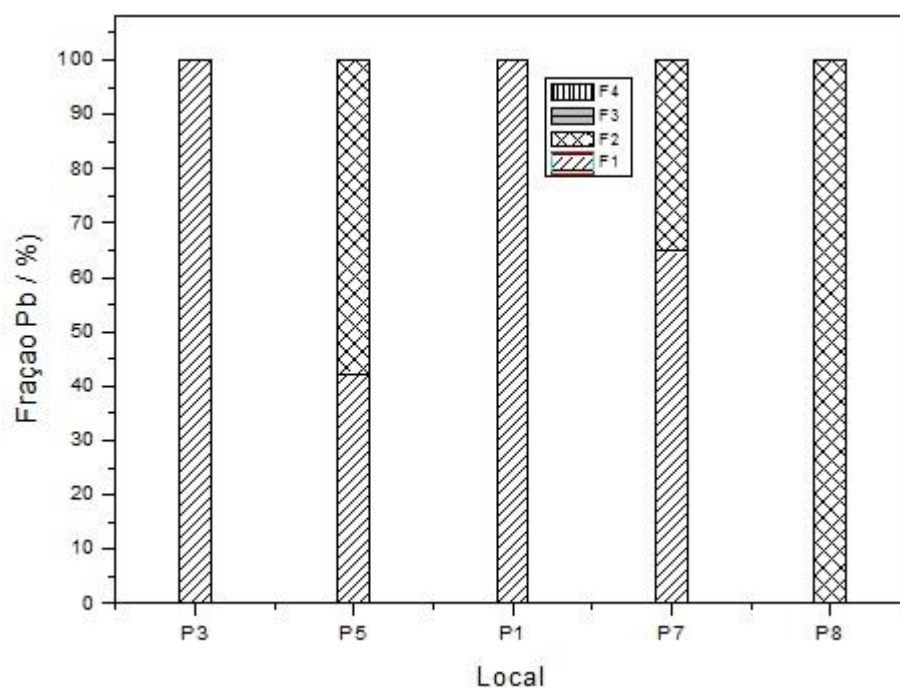


Figura 3. Fracionamento do chumbo metais a partir de solos contaminados.

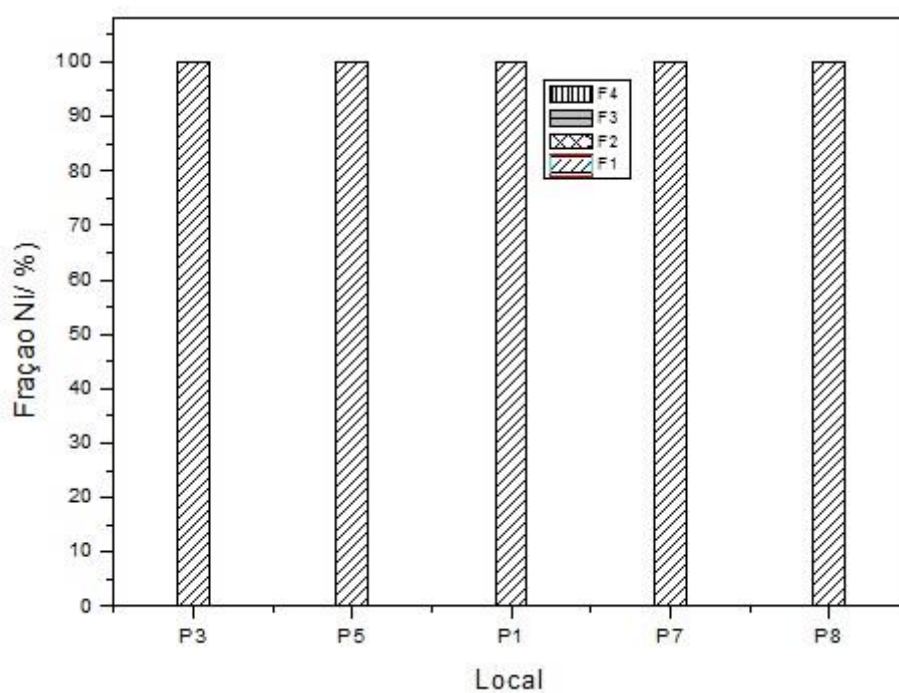


Figura 4. Fracionamento do níquel metais a partir de solos contaminados.

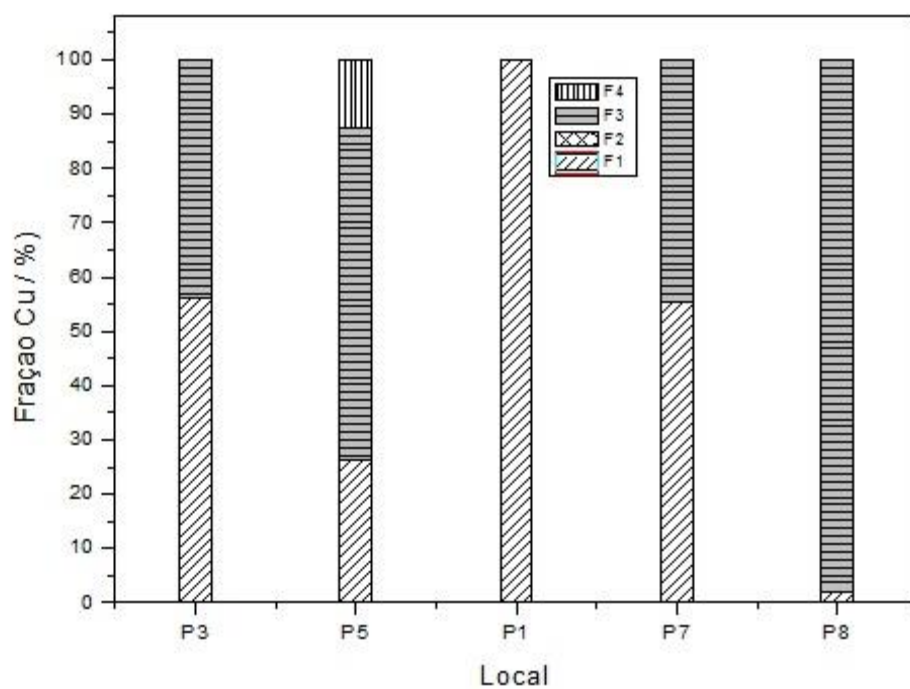


Figura 5. Fracionamento do cobre metais a partir de solos contaminados.

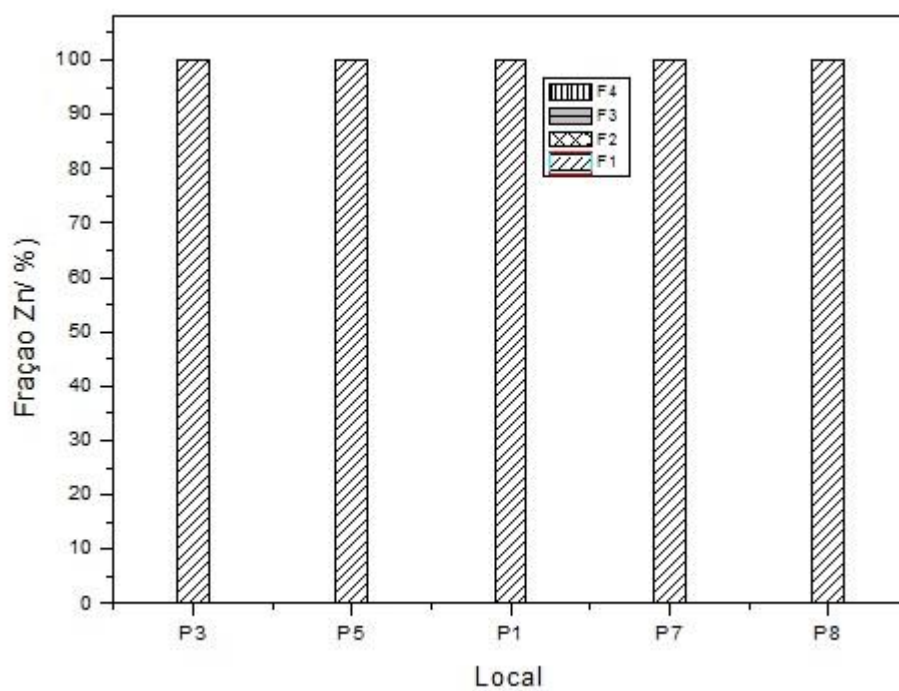


Figura 6. Fracionamento do zinco metais a partir de solos contaminados.

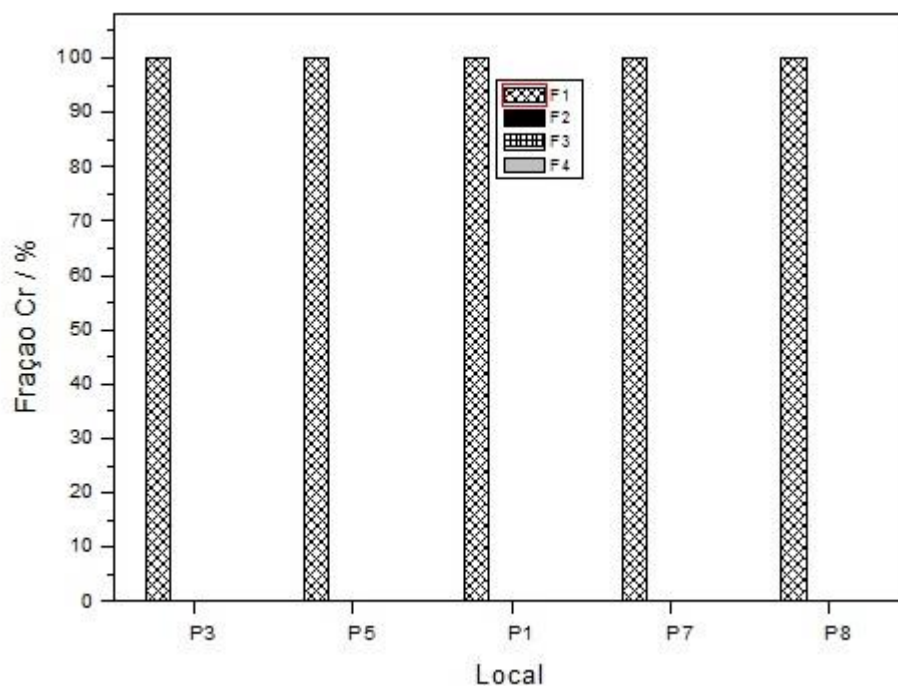


Figura 7. Fracionamento do cromo metais a partir de solos contaminados.

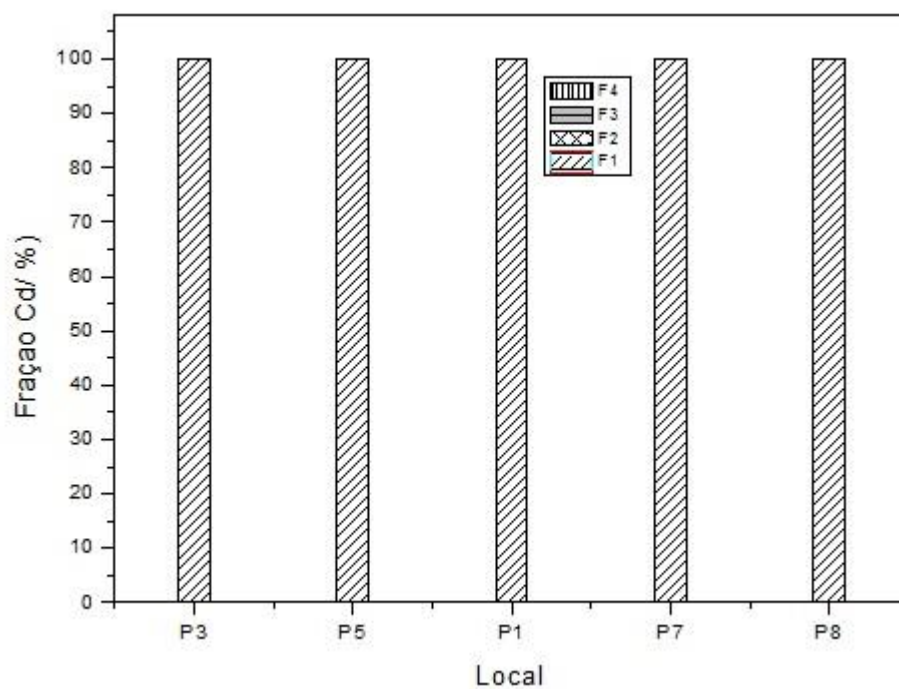


Figura 8. Fracionamento do cádmio metais a partir de solos contaminados.

Na Figura 9 encontra-se a análise de componente principal aplicada a diferentes frações geoquímicas das amostras dos cinco solos selecionados para o experimento com adição de metais. Observa-se no gráfico de escore que o eixo PC1 e PC2 respondem por 62 e 23% da variação explicada, respectivamente. No eixo PC2 nota-se a presença da fração F3, indicando a relevância da mesma na distinção entre as amostras. Por sua vez, a fração F1 se destaca na parte positiva do eixo PC1, com menos participação na variância explicada encontra-se as frações F3 e F4.

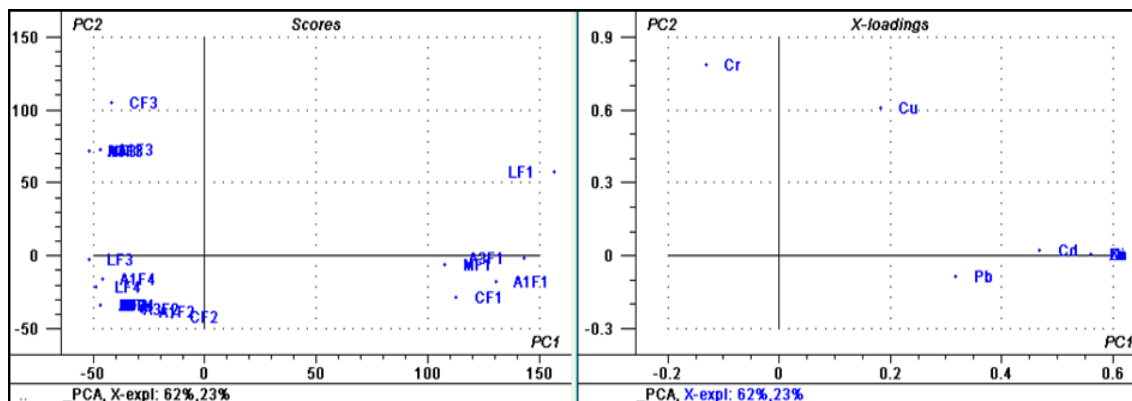


Figura 9. Gráfico de escore (a) e gráfico de pesos (b) da análise de componente principal das amostras de solos.

No gráfico de pesos das variáveis (Figura 3 b), o Cr é o grande responsável pela separação das amostras em função da sua elevada presença na fração F3, seguido pelo Cu. Com relação ao PC1, os metais que tiveram maior peso foram Ni, Cd, Zn e Pb. O conjunto dessas informações permite inferir que a afinidade dos metais nos solos ocorreu nas frações F1 e F3, com a primeira sendo mais relevante. Destaca-se a alta afinidade do Cr pela fração F3, seguido pelo Cu.

A elevada correlação observada entre a percentagem de metais na fração F1 com o pH ($r^2 = 0.9227$) indica solos ácidos sofrem expressiva competição dos prótons pelos sítios ativos do solo. Essa alta correlação demonstra a importância do pH na distribuição dos metais na matriz dos solos investigados. Os solos mais ácidos são aptos a imobilizarem os metais por intermédio da adsorção. Os solos mais alcalinos (P1) possuem maior capacidade de reter metais que os mais ácidos.

Nota-se que as correlações entre as frações F1 e F2 com CTC dos solos, $r^2 = 0,55$ e $0,81$, respectivamente. Isso demonstra que quanto maior a

disponibilidade de sítios ativos na matriz do solos, maior a imobilização de metais nos argilominerais e nos óxidos de Fe e Al. Por sua vez, a fraca correlação entre a fração F3 e o MO ($r^2 = 0,058$) sugere que a natureza da MO é mais relevante do que a quantidade da mesma, uma vez que metais apresentaram elevada afinidade por essa fase conforme indica os resultados do experimento (Figura3)

As concentrações dos metais obtidas no experimento de fracionamento são apresentadas na Tabela 4. Observa-se que o ponto de coleta P1 apresentou maior capacidade de imobilizar metais, $16,67 \text{ mg. kg}^{-1}$. Por sua vez, o ponto P3 apresentou a menor capacidade, $4,33 \text{ mg. kg}^{-1}$. A elevada correlação entre as concentrações de metais adsorvidas e pH das amostras de solos ($r^2 = 0,78$) corrobora a importância dessa variável no comportamento de metais em solos. A fração silte/argila tem influência menor na taxa de retenção de metais, $r^2 = 0,64$.

Tabela 4. Concentração de metais em amostras de solos submetidos ao experimento de mobilidade

	Cd	Cr	Ni	Zn	Pb	Cu	Média
	mg. kg^{-1}						
P3	nd	1.49	8.20	10.82	1.12	4.33	4.33
P5	12.38	5.83	12.45	15.36	6.89	11.78	10.78
P1	16.51	14.4	17.61	20.26	16.68	14.49	16.67
P7	12.91	2.82	12.17	14.97	10.69	8.97	10.42
P8	9.87	3.18	8.67	12.73	9.83	8.56	8.81
Média	10.33	5.56	11.82	14.83	9.04	9.62	-

Logo, os solos mais ácidos possuem menor capacidade de imobilizar os metais em termos absolutos (mg. kg^{-1}), bem como de retê-los na fração F1. Em caso de eventual contaminação desses solos, os metais sofreriam expressiva lixiviação, podendo atingir águas superficiais e subterrâneas.

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÃO

Os resultados do fracionamento indicaram apenas a presença do Pb, distribuído nas frações trocável e residual. Nos resultados obtidos no experimento demonstram que metais recém aportados em solos tem preferência pelas frações F1 e F3, sendo o Cr o metal com maior afinidade por esta última fração seguido do Cu. O pH apresentou elevada correlação ($r^2 = 0,99$) com a percentagem de metais na fração F1. Os resultados indicam que a presença de metais em solos do distrito industrial da cidade de São Luís está a baixo dos valores que representam situação de risco para a saúde pública.

7. PERSPECTIVAS

- a) complementar a caracterização do solo, utilizando técnicas de difração e fluorescência de raio x.
- b) determinar os valores basais para o estado do maranhão, conforme resolução N° 420 expedido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

REFERÊNCIAS

8. REFERÊNCIAS

ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; SARFRAZ, R. A.; BAIG, J.; KANDHROA, A. G. A.; MEMON, M. A. **Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake.** Journal of Hazardous Materials, n.160, p. 235-239, 2008.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. **Is there a future for sequential chemical extraction** Analyst., n. 133, p. 25-46, 2008.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 1999.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2 ed. São Paulo: Bookman, 2002.

BARAN, E.J. **Selenio: la importancia de un elemento traza esencial.** Ciencia y Investigación. v. 50, p. 39-43, 1997.

BERNARD, A.; LAUWERYS, R. **Cadmium in human population.** Experientia, Brasil, v.40, n.2, p.143-152, 1984.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas: Instituto Agronômico, 2009. 94p. (IAC, Boletim Técnico, 106).

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. **Pesquisa Agropecuária Brasileira.** 2002, 37, 1629.

CARVALHO, I. G.; **Fundamentos da Geoquímica dos processos Exógenos.** Bureau: Bahia, 1995.

COTTA, J. A. O et. al. **Avaliação do teor de metais em sedimentos do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo.** Quím. Nova, 29, 1, 40-45, 2006.

DE OLIVEIRA, R.C.B.; MARTINS, R.V. **Dinâmica de metais traço em solos e ambientes sedimentar estuarino como fator determinante no aporte desses**

contaminantes para o ambiente aquático; revisão. Revista Virtual Química, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011.

DIAS, N. M. P.; ALLEONE, L.R.F; CASAGRANDE. J.C; CAMARGO. O.A. **Adsorção de Cádmio em dois latossolos ácrícos e um nitossolo**. Revista Bras. Ci Solo, 25: 297 -304, 2001.

DUFFUS, J. H. **Toxicologia Ambiental**. Barcelona: Ediciones Omega, 1983, 173p.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: 2ed. 1997. 212p.

FORSTNER, V.& WITTMAN, G.T.W. **Metal Pollution In The Aquatic Environmetn**.Springer. Verlag,Berlim, 486P. 1983.

HERNANDO, B.; HORN, H.A. **Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais traço em sedimentos de corrente no Rio Formoso, Município de Buritizeiro –MG**. Geonomos. v..16, n.2, p.91 – 98, 2011.

JACKSON, M. L. **Soil Chemistry Analysis**. India Privatte: New Delhi, 1967.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geochim. Bras. 2006, 20, 123.

LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M. O. O. **Physico-chemical characterization of humic acid extracted from vermicomposting obtained by animal manure**. Ciência e Cultura, Brazilian association for the advance of Science- SBPC. v.49, n.2, p.117-120, 1997.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 2ª Ed., Lewis Publishers. 2001

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. **Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian** Environ. Pollut. 2001, 111, 429.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. R. **Bras. Cienc. Solo** 1996, 20, 379.

MCBRIDE, M. B.; **Environmental Chemistry of Soils**, Oxford University Press: New York, 1994.

MELLO, J. W. V.; PEREZ, D. V. **Química e mineralogia do solo**, Mello, V.F.; Alleoni, L.R.F.A. Visçosa: SBSC, 2009. 1, Cap. 3.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. **Geoquímica de solo do Estado do Paraná – Horizonte B: Relatório final de projeto**. Curitiba: Mineropar, 2005

NEMATİ, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R.; SOBHANZADEH, E. **Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia**. Journal of Hazardous Materials, v.192, p.402 a 410, 2011.

NOALE, R. Z. **Avaliação do Risco Ambiental em sedimentos dos lagos do riacho Cambé em Londrina pela distribuição e metais**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Londrina, 2007.

NYAMANGARA, J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.69, p.135-141. 1998.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. **Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão**. Revista Virtual de Química, Fortaleza, v.3, n.2, p. 88-102, 2011.

PADIAL, P. R. **Qualidade, heterogeneidade especial e biodisponibilidade de metais em sedimentos de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório de Guarapiranga, SP)**. Dissertação (mestrado), Universidade de São Paulo, 2008.

PASSOS, E. A. **Metal Fractionation in sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil**. J. Braz. Chem Soc, 22, 5, 828-835, 2011

PASSOS, E. A.; ALVES, J. C.; DOS SANTOS, I. S.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. **Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis.** *Microchemical Journal*, v.96, p.50- 57, 2010.

PEREIRA, J. C.; SILVA, A. K. G.; NALINI JÚNIOR, A.; SILVA, É. P.; LENA, J. de. **Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais.** *Química Nova*. São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1249 – 1255, 2007.

RAIJ, B. V. *Bragantia* 1969, 28, 85.

RAURET, G., LÜCK D., YLI-HALLA M., MUNTAU H., QUEVAUVILLER P.H. **The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701.** BCR information reference material, 76p. 2001.

REZENDE, P. S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da bacia hidrográfica do rio São Francisco.** Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F.; **Pedologia: Base para distinção de ambientes**, 5ª. ed., UFLA: Lavras, 2007.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ-FILHO, A. O.; **II Encontro Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade**, Campinas, Brasil, 2004.

SUTHERLAND, R. A. **BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analysis.** *Analytica Chimica Acta*, v.680, p.10 – 20, 2010.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. *Quim. Nova* 2001, 24, 324.

SÖRME, L.; Lagerkvist, R. **The Sci. of the Total Environ.** 2002, 298, 131.

SILVA, F.C. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes.** 2 Ed, Brasília, DF: Embrapa Informática Agropecuária, 2009.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** New York, Oxford University Press, 1985. 277p.

VAN RAIJ, B. **Recomendações de adubação e calagem para estado de São Paulo.** Instituto Agrônômico, Fundação IAC: Campinas, 1996 (Boletim Técnico nº 100).

VAZ, A. J. & LIMA, I. V. Imunotoxicologia dos Metais. In: CHASIN, A. A.M & AZEVEDO, F.A. (Editores). **Metais: Gerenciamento da Toxicidade.** São Paulo: Intertox. 554p., 2003

ZHENLI, L. H.; XIAOE, E.; YANG, P. J. S. J. **Trace Elements Med. Biol.** 2005, 19, 125.