

Artigo

Avaliação do Risco Ambiental e Comportamento Geoquímico de Metais em Área Impactada por Resíduos Industriais em Queimados (RJ)

Soares, R.; Santos, M. C. B.; Maddock, J. E. L.; Machado, W. T. V.; Bertolino, L. C.; Campos, D. V. B.; Freire, A. S.; Santelli, R. E.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), 2151-2176. Data de publicação na Web: 30 de outubro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Evaluation of the Geochemical Behavior and Environmental Risk of Metals in an Area Impacted by Industrial Waste in Queimados (RJ)

Abstract: Areas contaminated with metals may pose a serious risk to public health and the environment. At the end of the 1980s, an installment of temporary storage of hazardous industrial waste was available in the area of the Centro Tecnológico de Resíduos (CENTRES), in the municipality of Queimados, state of Rio de Janeiro. Inadequate management of these wastes has had a major environmental impact on the soil in the region. So, in 2009, soils of this company were sampled to be evaluated the mobility, toxicity, bioavailability and environmental risk of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, sequentially extracting for the geochemistry fractionation (BCR) and metals determined by ICP OES. The sum of all the geochemical fractions presented a sample P1 is severely contaminated by Zn, and which as P5 and P5.1 samples are contaminated by Cu, Ni, Pb and Zn, that a sample P5.2 is contaminated by Ni, Pb and Zn and that the sample P6 has Ni concentrations exceed the value of industrial research recommended by the Brazilian legislation. Generally, Cd, Ni and Zn are shown as the most mobile metals, due to the enrichment of their concentrations in the soluble and exchangeable fraction of the soil (F1). Pb was only found to be highly soluble and exchangeable in soil samples that were severely contaminated with this metal. On the other hand, Cu and Cr showed to be less mobile, preferring to be adsorbed to the oxidizable fraction of the soil (F3) or to the residue (R), which contains a silica matrix and high crystalline oxyhydroxides. Finally, the risk assessment code (RAC) proved to be a limited measure in overestimating the environmental risk of Cd and Ni and underestimating that of Cu.

Keywords: Soil pollution; BCR and environmental risk assessment (RAC).

Resumo

Áreas contaminadas por metais podem configurar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente. No final da década de 1980 foi instalado um pátio de estocagem provisória de resíduos industriais perigosos na área da empresa Centro Tecnológico de Resíduos (CENTRES), no município de Queimados, RJ. A gestão inadequada destes resíduos proporcionou um grande impacto ambiental ao solo da região. Então, em 2009 foram amostrados solos desta empresa para que fossem avaliadas a mobilidade, toxicidade, biodisponibilidade e risco ambiental de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn utilizando extração sequencial para o fracionamento geoquímico (BCR), determinando-se as concentrações destes metais por ICP OES. A soma de todas as frações geoquímicas mostraram que a amostra P1 é severamente contaminada por Zn, que as amostras P5 e P5.1 são contaminadas por Cu, Ni, Pb e Zn, que a amostra P5.2 é contaminada por Ni, Pb e Zn e que a amostra P6 possui concentrações de Ni que ultrapassam o valor de investigação industrial preconizado pela legislação brasileira. Geralmente, o Cd, o Ni e o Zn se mostraram como os metais mais móveis, devido ao enriquecimento das suas concentrações na fração solúvel e trocável do solo (F1). O Pb só se mostrou altamente solúvel e trocável em amostras de solos que foram severamente contaminadas com este metal. Por outro lado, o Cu e o Cr se mostraram pouco móveis, preferindo estar adsorvidos à fração oxidável do solo (F3) ou ao resíduo (R) que contém a matriz silicática e óxi-hidróxidos de alta cristalinidade. Finalmente, o código de avaliação de risco (RAC) se mostrou uma ferramenta limitada ao superestimar o risco ambiental do Cd e do Ni e subestimar o do Cu.

Palavras-chave: Poluição do solo; BCR e avaliação do risco ambiental (RAC).

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia, Bloco A, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

 santelli@iq.ufri.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170128](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170128)

Avaliação do Risco Ambiental e Comportamento Geoquímico de Metais em Área Impactada por Resíduos Industriais em Queimados (RJ)

Ricardo Soares,^a Maria Carla B. Santos,^b John Edmund L. Maddock,^c Wilson Thadeu. V. Machado,^c Luiz Carlos Bertolino,^d David V. B. de Campos,^e Aline S. Freire,^f Ricardo E. Santelli^{f,*}

^a Instituto Estadual do Ambiente, Avenida Venezuela 110, CEP 20.081-312, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal Fluminense, Instituto de Ciências da Sociedade e Desenvolvimento Regional, Departamento de Geografia, Rua José do Patrocínio 59, CEP 28010-385, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica Ambiental, Outeiro de São João Batista s/nº, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

^d Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, CEP 21941-908, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^e Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, CEP 22460-000, Jardim Botânico, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^f Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia, Bloco A, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* santelli@iq.ufrj.br

Recebido em 30 de outubro de 2017. Aceito para publicação em 30 de outubro de 2017

1. Introdução

2. Material e Métodos

- 2.1.** Descrição da área de estudo
- 2.2.** Amostragem
- 2.3.** Análises químicas
- 2.4.** Figuras de mérito
- 2.5.** Análise estatística dos resultados

3. Resultados e Discussão

- 3.1.** Controle de qualidade
- 3.2.** Caracterização das amostras
- 3.3.** Fracionamento geoquímico dos metais
- 3.4.** Avaliação de risco ambiental (RAC)

4. Conclusões

1. Introdução

Solos poluídos por metais são encontrados em muitas áreas degradadas ao redor do mundo e configuram uma grande preocupação por causa de sua toxicidade e risco à saúde humana e ao meio ambiente.¹⁻⁵ Os metais podem adversamente afetar os seres humanos e animais devido aos impactos à fauna do solo, produção agrícola e a qualidade das águas superficiais e subterrâneas.⁴⁻¹²

A empresa Centro Tecnológico de Resíduos S/A (CENTRES) operou no atual município de Queimados (RJ) um pátio de estocagem provisória de resíduos industriais perigosos (Classe I), entre 1987 e 1998. Estes resíduos seriam armazenados somente até a construção pela CENTRES do primeiro aterro de resíduos industriais do Estado do Rio de Janeiro. Contudo, em 1991, contrariando o licenciamento ambiental, o órgão ambiental estadual do Rio de Janeiro (antiga FEEMA) e a prefeitura local autorizaram os empreendedores da CENTRES a sublocarem parte da unidade para a instalação de uma oficina de tratamento de resíduos contaminados por ascarel. Outros produtos de alta toxicidade, como o chumbo tetraetila, também foram armazenados no pátio, contrariando restrições prévias do licenciamento.^{2,7,13,14}

A central de resíduos nunca se concretizou e a CENTRES recebeu uma grande quantidade de resíduos industriais Classe I até a sua interdição em março de 1998, após sofrer três grandes incêndios. A FEEMA já constatava desde então, por meio de suas vistorias, inadequações com relação à legislação ambiental, ao armazenamento e à manipulação dos resíduos. Este quadro criou as condições ideais para uma possível contaminação do solo e das águas do local.^{2,7,13,14} Os tambores, com capacidade de aproximadamente 200 litros cada, não possuíam rótulos de identificação, ficavam dispostos a céu aberto e em contato direto com o solo sem qualquer tipo de impermeabilização de base, o que favorecia a

lixiviação e a percolação de substâncias para o solo e águas subterrâneas. Além da disposição inadequada na superfície do terreno, muitos tambores com resíduos tóxicos (cádmio, chumbo, ascarel, cianetos etc.) foram enterrados diretamente no solo. Estima-se um volume equivalente a 29.000 m³ de solo contaminado na área da CENTRES, correspondentes a uma área de 70.000 m².^{2,7,13,14}

Em estudo prévio, Santos e colaboradores identificaram concentrações “pseudo-totais” de Cu, Ni, Pb e Zn acima do valores de investigação industrial (VII) preconizados pela legislação brasileira,^{2,7} classificando a área da CENTRES como Solo Classe 4 (altamente degradado) e que necessita de remediação imediata.¹⁵ Entretanto, a mera determinação das concentrações totais ou “pseudo-totais” dos elementos não geram uma estimativa acurada da real extensão do impacto ambiental.^{1,10,16-29} Por isso, é desejável obter informações da mobilidade, biodisponibilidade potencial e toxicidade dos metais à biota sob várias condições ambientais.^{1,10,16-23,25,27,29-35}

Testes de lixiviação com extratores simples são frequentemente usados para definir a mobilidade e toxicidade de solos, sedimentos, resíduos entre outros compartimentos ambientais.^{9,12,26,28,31,33,36,37} Além disso, a mobilidade dos metais, assim como a sua biodisponibilidade e ecotoxicidade relacionada a plantas depende criticamente da forma com que o mesmo está associado ao solo, gerando considerável interesse no fracionamento geoquímico dos elementos.^{16,19,21,22,26,27,29,30,32,33,38,39} Os esquemas de extração sequencial são largamente utilizados e são considerados ferramentas essenciais para o estabelecimento do fracionamento geoquímico dos elementos em solos e sedimentos.^{10,16,18-23,25,26,30,33,35,38-44}

A distribuição de metais em diferentes frações obtidas por procedimentos de extração sequencial oferece um indicio das suas biodisponibilidades, que por sua vez permitem avaliar o risco de suas presenças nos ecossistemas terrestres e

aquáticos.^{10,16,17,20,26,29,30,32,35,39,41,42,44} O fracionamento geoquímico não é somente útil para a determinação do grau de associação entre os metais e os sedimentos e solos e a possível extensão de remobilização destes elementos no ambiente, mas também para distinguir entre aqueles metais que possuem origem litológica daqueles que possuem origem antropogênica.^{10,44} Os metais com origem antropogênica são principalmente contidos nas primeiras frações da extração sequencial, enquanto aqueles de fonte litológica estão presentes majoritariamente nas frações residuais.^{1,10}

Atualmente, tem sido amplamente utilizado na literatura um código de avaliação de risco para solos e sedimentos intitulado *risk assessment code* (RAC).^{10,26,28,29,32,33,45} Esta classificação é baseada na força de ligação entre os metais e as diferentes frações geoquímicas de sedimentos ou solos e a habilidade dos metais serem liberados e entrarem na cadeia alimentar.³² Entretanto, são escassos os estudos que atestem a eficácia no uso do RAC em solos tropicais altamente intemperizados.⁴⁵

Segundo Jain,⁴¹ o RAC gera uma ideia do possível risco ambiental pela aplicação de uma escala em porcentagem dos metais presentes nas frações mais lábeis do solo (solúveis, trocáveis e ligados a carbonatos).^{32,41} Nestas frações os metais são fracamente ligados ao solo ou sedimento e apresentam um maior risco uma vez que eles são mais fitodisponíveis.^{10,28,29} De acordo com o RAC, se a fração do metal for menor que 1% não existe risco ao ecossistema terrestre, 1-10% exibe risco baixo, 11-30% risco médio, 31-50% risco alto e acima de 50% risco muito alto.^{41,42,44}

Em face do exposto acima, este estudo tem como objetivos: (1) avaliar a mobilidade e toxicidade de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na área da CENTRES após mais de 20 anos de poluição por resíduos industriais; (2) identificar o perfil de distribuição destes metais entre as diferentes frações geoquímicas destes solos e (3) avaliar a viabilidade de uso do código RAC como

ferramenta de avaliação de risco ambiental proporcionado por metais em solos tropicais.

2. Material e Métodos

2.1. Descrição da área de estudo

O município de Queimados está localizado na Baixada Fluminense do Estado do Rio de Janeiro (22°42'57"S e 43°33'18"O). De acordo com a classificação de Köppen, apresenta um clima quente e úmido (Aw) sem inverno pronunciado, com período chuvoso no verão e uma estiagem não muito rigorosa no inverno. O solo da área da CENTRES é um Argissolo Amarelo que apresenta a textura predominante franco-argiloarenosa, textura média, drenagem acentuada e assembleia mineralógica constituída de quartzo, caulinita, muscovita, haloisita, illita e vermiculita.^{2,7}

2.2. Amostragem

Segundo Rao e colaboradores,²² em áreas industriais as amostras são nominalmente solos e os perfis das amostras não podem ser categorizados nos horizontes pedológicos usuais dos solos naturais. Entretanto, amostrar um perfil estratificado em camadas permite a identificação da distribuição vertical de um contaminante e a fonte de contaminação.⁴

Em novembro de 2009 foram coletadas, em triplicata, sete amostras superficiais de solos (0-10 cm) no antigo pátio de estocagem do CENTRES, as amostras foram identificadas de P1 a P7, conforme pode ser visto na figura 1.^{2,7} Além disso, com a intenção de avaliar uma possível lixiviação em profundidade dos poluentes metálicos, foram coletadas mais duas amostras sub-superficiais (10-20 cm e 20-30 cm) nos três últimos pontos de amostragem citados anteriormente, sendo identificadas como P5.1, P6.1 e P7.1 (10-20 cm) e P5.2, P6.2 e P7.2 (20-30 cm). A

amostragem foi realizada seguindo os procedimentos sugeridos pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.⁴⁶ Todas as amostras são classificadas como Argissolos Amarelos e caracterizadas como solos

urbanos, com exceção da amostra P4,¹³ que foi escolhida como amostra-controle por estar situada em um ponto mais alto da paisagem e sob vegetação nativa.^{2,7}



Figura 1. Mapa de localização das amostras na área da CENTRES. Adaptado de Santos e colaboradores^{2,7}

As amostras de solo foram secas em estufa com circulação de ar forçada, à temperatura de 45°C, destorroadas e tamisadas em peneira de 2,0 mm, recolhendo-se as frações de solo não retidas na peneira, que correspondem à terra fina seca ao ar (TFSA). Então, essas amostras foram maceradas até a obtenção de uma textura homogênea e fina.

2.3. Análises químicas

2.3.1. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (P.A.) da marca Merck (Damstadt, Alemanha) e água ultrapura (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ e carbono orgânico total abaixo de 10 mg L^{-1}) com um sistema de osmose reversa Elix e Synergy acoplado ao Milli-Q, ambos da marca Millipore (Bedford, MA, EUA). Toda a vidraria utilizada foi previamente descontaminada seguindo o procedimento: lavagem com detergente Extran® da marca Merck, enxágue com água deionizada, imersão em solução de HNO_3 a 10% (v/v) por uma noite, enxágue com água deionizada e secagem ao ar. Na determinação dos metais, as curvas analíticas foram preparadas utilizando soluções-padrão estoque de 1000 mg L^{-1} rastreáveis da marca

SPEX (Edison, NJ, EUA).

2.3.2. Extração sequencial - BCR

Adotou-se o método de fracionamento geoquímico para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn por extração sequencial em três etapas (BCR modificado) como preconizado pelo "Standard, Measurements and Testing Program" (SM&TP) e integralmente descrito por Rauret e colaboradores.⁴⁰

Todas as extrações foram feitas em triplicatas, usando-se alíquotas de aproximadamente 1 g de amostra seca. Após cada etapa de extração, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 8 minutos, os extratos transferidos para frascos de polipropileno e armazenados a 4 °C até o momento da análise. Todas as etapas, incluindo a residual, foram executadas em um mesmo tubo de policarbonato a fim de minimizar a perda ou a contaminação do material. Entre cada etapa, os resíduos foram lavados duas vezes com 20 mL de água ultrapura.

Etapa 1 – Fração trocável, solúvel em ácido fraco e íons associados a carbonatos: 40 mL de ácido acético 0,11 mol L⁻¹ foram adicionados ao tubo contendo a alíquota da amostra de solo. A suspensão foi agitada horizontalmente por 16 h a 120 rpm.

Etapa 2 – Fração redutível ou íons associados a óxidos amorfos de ferro e de manganês: 40 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2, com HNO₃ 15,8 mol L⁻¹) foram adicionados ao tubo contendo o resíduo da Etapa 1. A suspensão foi agitada por 16 h a 120 rpm.

Etapa 3 – Fração oxidável ou metais associados a sulfetos e matéria orgânica: 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ foram adicionados ao tubo contendo o resíduo da etapa anterior. A extração ocorreu a frio por 1 h e a 85±5 °C em uma placa aquecedora da marca Helvan, modelo Helwor (Rio de Janeiro, Brasil), com eventual agitação manual, até redução do volume para

3 mL. Foi adicionado mais uma alíquota de 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ aos tubos e as suspensões foram reaquecidas a 85±5 °C até próximo à secura. Após o resfriamento foram adicionados 50 mL de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹ (pH = 2, com HNO₃ 15,8 mol L⁻¹) para evitar readsorção. A suspensão foi agitada horizontalmente por 16 h a 120 rpm.

Resíduo - Ao resíduo da etapa 3 foram adicionados 9,3 mL de água-régia concentrada (7,0 mL de HCl 12,0 mol L⁻¹ e 2,3 mL de HNO₃ 15,8 mol L⁻¹). A digestão ocorreu a frio por 16 h e, em seguida, as suspensões foram aquecidas por 2 h a 90±5°C na placa aquecedora, com o tubo parcialmente tampado. O material foi então centrifugado e o volume completado para 50 mL.

A digestão com água-régia (ISO 11466)⁴⁷ do resíduo da etapa 3 da extração sequencial é recomendada pelo método BCR.^{17,21,40,43} Este procedimento, referido como "extração pseudo-total", disponibiliza os metais associados às fases minerais residuais (óxidos e óxi-hidróxidos fortemente cristalinos e alguns silicatos) sendo considerado um controle de qualidade vital para o protocolo BCR.

2.3.3. Determinações dos metais por ICP OES

Para a determinação das concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos extratos de solos foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) sequencial, com visão radial, marca Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2 (Longjumeau, França), equipado com câmara de nebulização ciclônica, nebulizador do tipo MiraMist (Mira Mist CE, Burgener Research Inc., Ontario, Canadá), amostrador automático modelo AS 421 e *software* operacional Analyst 5.4. As condições de operação do equipamento foram: 1200 W de potência incidente; 12 L min⁻¹ de vazão de gás

argônio no plasma; 0,2 L min⁻¹ de vazão de gás argônio de revestimento; 0,80 L min⁻¹ de vazão de nebulização; vazão de purga do gás argônio normal; resolução normal, em triplicata; tempo de estabilização de 5 segundos; tempo de integração de 1 segundo; tempo automático de leitura de 1 a 10 segundos; taxa de vazão da amostra a 1,0 mL min⁻¹; taxa de fluxo de amostra de 4,0 mL min⁻¹ e altura de observação de 15 mm. Os comprimentos de onda otimizados para cada um dos elementos em estudo foram: 226,502 nm para Cd; 205,552 nm para Cr; 324,750 nm para Cu; 231,604 nm para Ni; 220,353 nm para Pb e 213,856 nm para Zn.

2.4. Figuras de mérito

As extrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn pelo método BCR tiveram os seus desempenhos comparados pela utilização de alguns dos diferentes indicadores quantitativos de escopo analítico, que são descritos na literatura especializada como: sensibilidade do método, representada pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e exatidão.^{24,48-51}

2.4.1. Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados pelas equações $LD = 3 s/b$ e $LQ = 10 s/b$, onde (s) é o desvio-padrão de dez determinações do branco e (b) é a inclinação da curva de calibração.^{24,49-51} Os LD e LQ dos seis metais estudados foram estatisticamente semelhantes (teste *t* de *Student*; $P < 0,05$) aos obtidos por Santos e colaboradores neste mesmo ICP OES, para estas mesmas amostras após extração com água-régia nas amostras não fracionadas.^{2,7}

2.4.2. Exatidão

O material de referência certificado (MRC)

“BCR-701 – Lake Sediment” adquirido do IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgica) foi submetido em triplicata à todas as extrações do método BCR (etapas 1, 2, 3 e residual) para que se pudesse avaliar a exatidão do método de extração sequencial pela comparação das concentrações obtidas de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com os respectivos valores certificados (etapas 1 a 3) e valores indicativos (residual) do MRC BCR-701 e expressando os resultados como recuperação percentual, R(%).^{24,49-51}

2.5. Análise estatística dos resultados

Para verificar a existência de diferenças significativas entre alguns resultados foi realizado o teste *t* de *Student*, análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação entre médias Tukey, todos a um nível de confiança de 95%. A análise estatística foi realizada utilizando os *softwares* Statistica[®] versão 7.0 e Excel[®] versão 2010.

3. Resultados e Discussão

3.1. Controle de qualidade

No presente estudo a exatidão para todos os elementos analisados pelo ICP OES foram satisfatórias, independente da fração do BCR avaliada (Tabela 1), ao contrário de Long e colegas que identificaram uma grande variabilidade e inexatidão para Cu e Zn.²³ A recuperação variou de 87 a 112% para o Ni e Cd extraídos nas etapas 3 e 2, respectivamente. Além disso, os resultados obtidos por cada uma das extrações foram estatisticamente semelhantes aos valores do MRC BCR-701 (teste *t* de *Student*; $P < 0,05$), indicando que o controle de qualidade analítico foi assegurado, assim como determinado por Rodriguez e colaboradores.³²

Tabela 1. Exatidão das etapas de extração sequencial dos metais no MRC BCR-701. (n=3, média±dp)

Elemento	Fração 1 ⁽¹⁾	Fração 2 ⁽¹⁾	Fração 3 ⁽¹⁾	Resíduo ⁽²⁾
	R(%) ⁽³⁾			
Cd	94±9	112±13	95±13	93±9
Cr	92±11	93±9	92±15	97±10
Cu	95±12	88±11	91±10	93±8
Ni	94±7	94±8	87±12	96±9
Pb	89±8	93±9	89±15	97±9
Zn	93±16	92±9	91±9	96±3

⁽¹⁾Valores de referência. ⁽²⁾Valores Indicativos. ⁽³⁾Recuperações.

3.2. Caracterização das amostras

Em estudo prévio, Santos e colaboradores caracterizaram estas amostras como extremamente ácidas (P1 e P4);^{2,7} fortemente e moderadamente ácidas (P3 e P2, respectivamente) e as demais amostras como praticamente neutras (P5, P6 e P7). Os valores de pH mais altos encontrados nas amostras P5, P6 e P7 refletem a natureza predominantemente alcalina dos resíduos que poluíram os solos desta região.^{2,7,13,14} Os baixos valores obtidos pelas bases trocáveis e pelo carbono orgânico resultaram em uma baixa capacidade de troca catiônica (CTC) em todas as amostras avaliadas, o que pode resultar em uma grande solubilidade de metais e posterior lixiviação.³²

É sabido que solos tropicais são compostos com por argilas de baixa atividade (caulinita) e que possuem concentrações relativamente baixas de matéria orgânica e pH ácidos. Adicionalmente, a caulinita e os argilo-minerais similares não são hábeis em adsorver eficientemente os metais por causa de seus significativamente baixos valores de CTC, em contraste com as esmectitas e montmorilonitas que são significativamente mais eficientes como adsorventes em solos temperados.^{34,39}

Fontes e Santos ao avaliarem a labilidade de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em seis solos brasileiros verificaram que a lixiviação foi maior em amostras de Latossolo Bruno,³⁴ Latossolo Amarelo Distrófico, Latossolo Vermelho Acriférico quando comparadas às amostras de Latossolo Vermelho Eutrófico, Latossolo Vermelho Perférico e outra amostra de um Latossolo Vermelho Acriférico, a maior labilidade foi atribuída ao predomínio de caolinita e gibbsita do primeiro grupo e a menor labilidade do segundo grupo foi atribuída ao predomínio de hematita e goethita na fração argilo-mineral dos solos.

3.3. Fracionamento geoquímico dos metais

Como visto anteriormente, foram obtidas altas recuperações (R(%)) para todos os metais avaliados em cada uma das frações geoquímicas quando utilizado o método BCR (Tabela 1), com isso foi possível calcular as concentrações “pseudo-totais” de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cada amostra, utilizando-se a equação (1):

$$\Sigma(\text{BCR}) = (\text{F1} + \text{F2} + \text{F3} + \text{R}) \quad (1)$$

Onde, $\Sigma(\text{BCR})$ seriam as concentrações “pseudo-totais” obtidas pela soma de F1, F2 e F3 que são as concentrações dos metais nas respectivas frações geoquímicas dos solos e R a concentração retida no resíduo da extração BCR.

Os resultados obtidos para a soma das frações do método BCR (Tabela 2) estiveram de acordo com os de Santos e colaboradores que extraíram previamente estes mesmos metais pelos métodos água-régia e US EPA 3051A nestas amostras de solos inteiros.^{2,7}

Tabela 2. Resultados do fracionamento geoquímico de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}) com os seus respectivos desvios-padrão, determinados por ICP OES ($n = 3$)

Amostra	Fração	Cd Cr Cu Ni Pb Zn					
	 (mg kg^{-1})					
P1	1 ⁽¹⁾	0,013±0,002	0,58±0,01	<LD	15,1±0,5	<LD	673±25
	2 ⁽²⁾	0,38±0,02	0,4±0,1	4,8±0,1	5,2±0,2	16±1	855±35
	3 ⁽³⁾	0,10±0,02	12±1	5,2±0,3	4,9±0,1	7,2±0,3	226±15
	R ⁽⁴⁾	0,2±0,1	8±1	1,3±0,2	0,7±0,1	<LD	434±93
	$\Sigma(\text{BCR})$ ⁽⁵⁾	0,75±0,05	21,1±0,3	11,4±0,4	25,8±0,7	23,5±0,5	2189±136
P2	1	0,04±0,01	0,13±0,01	0,4±0,1	5,2±0,2	<LD	151±5
	2	0,13±0,01	<LD	2,0±0,1	1,5±0,4	13±1	66±8
	3	0,06±0,01	4,9±0,1	1,6±0,1	1,6±0,1	3,3±0,3	39±5
	R	0,4±0,1	9±1	2,7±0,2	1,3±0,7	3,5±0,2	22±1
	$\Sigma(\text{BCR})$	0,66±0,03	14±1	6,7±0,3	9,7±0,3	20±1	278±15
P3	1	<LD	0,04±0,02	0,09±0,01	<LD	<LD	34±6
	2	0,06±0,01	<LD	2,1±0,1	0,3±0,1	7±1	7±1
	3	<LD	2,8±0,3	0,4±0,2	0,49±0,03	1,1±0,3	12±2
	R	0,3±0,1	9±1	0,4±0,1	2,1±0,1	4±1	30±2
	$\Sigma(\text{BCR})$	0,3±0,1	11,9±0,8	3,1±0,2	3,05±0,06	12±1	83±6
P4	1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	0,05±0,02	<LD	<LD	0,3±0,1	7±1	<LD
	3	<LD	2,1±0,1	0,11±0,02	0,4±0,1	3,0±0,6	3,6±0,4
	R	0,4±0,1	6±1	1,76±0,12	0,19±0,03	5,0±0,4	12,4±0,4
	$\Sigma(\text{BCR})$	0,42±0,06	8±1	1,9±0,1	0,89±0,07	15,1±0,3	16,0±0,6
P5	1	0,4±0,1	3,6±0,4	39±2	808±7	1310±77	1465±34
	2	0,21±0,01	18±5	32±2	370±15	117±31	616±86
	3	<LD	17±1	12±2	135±1	1052±71	176±54
	R	1,6±0,2	102±6	512±12	425±2	193±16	599±25

	$\Sigma(\text{BCR})$	2,3±0,2	141±10	595±9	1738±13	2672±52	2857±75
P5.1	1	0,7±0,1	3,1±0,2	121±8	910±86	1147±53	1309±27
	2	0,4±0,1	44±6	236±32	751±31	225±18	414±79
	3	0,04±0,01	35±2	48±7	199±2	1070±11	208±79
	R	1,6±0,1	62±11	490±36	360±43	189±20	641±45
	$\Sigma(\text{BCR})$	2,6±0,2	145±18	895±15	2219±28	2631±47	2573±116
P5.2	1	0,8±0,1	3,1±0,3	36±4	167±9	347±71	340±29
	2	0,4±0,1	19±1	56±8	238±9	101±9	159±39
	3	0,04±0,01	20±2	33±4	62±12	435±27	128±18
	R	0,3±0,1	19±2	106±13	199±5	193±7	172±14
	$\Sigma(\text{BCR})$	1,5±0,1	61±3	231±10	666±33	1076±89	799±77
P6	1	1,4±0,4	1,9±0,3	11±6	72±41	19±16	133±15
	2	0,9±0,1	18±4	53±6	54±10	105±60	126±22
	3	0,29±0,04	84±13	22±1	29±7	54±23	41±33
	R	0,2±0,1	22±16	3±2	12±1	10±2	91±7
	$\Sigma(\text{BCR})$	2,9±0,5	125±7	90±10	167±37	189±51	391±66
P6.1	1	1,9±0,1	1,6±0,1	5,1±0,4	20±5	1,2±0,1	147±8
	2	0,9±0,1	19±3	45±4	64±4	28±7	129±20
	3	0,33±0,02	70±1	22±1	22±4	87±7	80±3
	R	<LD	43±5	7±2	13±4	13±2	85±6
	$\Sigma(\text{BCR})$	3,2±0,2	134±2	80±6	119±9	129±7	440±23
P6.2	1	0,8±0,1	2,2±0,3	6±1	12±1	<LD	102±10
	2	0,7±0,1	26±1	25±1	27±2	18±3	99±2
	3	0,22±0,02	54±5	20±2	14±2	23±4	65±6
	R	0,4±0,2	32±1	9±1	14±3	12±3	85±6
	$\Sigma(\text{BCR})$	2,1±0,3	114±5	60±2	67±1	53±7	351±12
P7	1	0,4±0,1	0,6±0,1	5±1	22±4	2,1±0,2	33±2
	2	0,3±0,01	2,4±0,3	12±1	13±1	37±1	15±2
	3	<LD	27±1	6,3±0,1	4±2	8,2±0,9	12±1
	R	0,04±0,06	10,4±0,2	1,3±0,2	1,6±0,4	0,4±0,2	1,9±0,1
	$\Sigma(\text{BCR})$	0,74±0,03	40,1±0,8	24,9±0,5	41,4±2,5	47,2±0,3	61,2±0,3
P7.1	1	0,23±0,03	<LD	<LD	0,65±0,04	<LD	15±2
	2	0,02±0,01	2,1±0,2	1±1	0,6±0,3	5,2±0,3	8±1
	3	<LD	4,1±0,5	1,7±0,1	0,9±0,1	4,7±0,5	5,5±0,2

	R	0,04±0,01	3±1	0,8±0,2	1,2±0,2	7±1	4±1
	Σ(BCR)	0,29±0,04	9,8±0,9	3,7±1,1	3,3±0,3	17±2	31±2
P7.2	1	<LD	<LD	<LD	0,21±0,01	<LD	17±5
	2	0,03±0,01	0,6±0,1	0,9±0,1	0,7±0,1	8,6±0,4	3,98±0,04
	3	<LD	1,5±0,1	1,2±0,1	0,23±0,02	4,5±0,5	2,3±0,3
	R	0,03±0,01	4±1	0,8±0,1	0,8±0,1	5,0±0,7	9±2
	Σ(BCR)	0,06±0,01	5,7±0,9	2,9±0,3	2,0±0,2	18±1	32±5

⁽¹⁾Fração trocável, solúvel em ácido fraco e íons associados a carbonatos. ⁽²⁾Fração redutível ou íons associados a óxidos amorfos de ferro e de manganês. ⁽³⁾Fração oxidável ou metais associados a sulfetos e matéria orgânica. ⁽⁴⁾Fração residual. ⁽⁵⁾Somatório de todas as frações do BCR, "pseudototal". *Resultados de frações ou da soma das frações em *itálico* representam os resultados acima do VP e em **negrito** acima do VII da legislação brasileira.¹⁵

Além disso, compararam-se tanto as somas das frações quanto as frações individuais com os valores orientadores preconizados pela legislação brasileira e indicados na Tabela 1.¹⁵ Ressalta-se que na

ausência de valores de referência de qualidade (VRQ) para solos do Estado do Rio de Janeiro, foram utilizados os VRQ do Estado de São Paulo (Tabela 3).

Tabela 3. Valores orientadores dos metais

Elemento	Valores Orientadores (mg kg ⁻¹) ⁽¹⁾				
			VI		
	VRQ ⁽²⁾	VP ⁽³⁾	A ⁽⁵⁾	R ⁽⁵⁾	I ⁽⁶⁾
Cd	0,5	1,3	3,0	8,0	20,0
Cr	40	75	150	300	400
Cu	35	60	200	400	600
Ni	13	30	70	100	130
Pb	17	72	180	300	900
Zn	60	300	450	1000	2000

⁽¹⁾Conama.¹⁵ ⁽²⁾Valores de Referência de Qualidade do Estado de SP. ⁽³⁾Valor de Prevenção. ⁽⁴⁾Valor de Investigação Agrícola. ⁽⁵⁾Valor de Investigação Residencial. ⁽⁶⁾Valor de Investigação Industrial.

Cádmio

As somas das concentrações de F1 a R para o Cd variaram de 0,06 a 3,2 mg kg⁻¹ nas amostras P7.2 e P6.1, respectivamente (Tabela 2). Não foram observadas

concentrações de Cd que tenham ultrapassado o VII (Tabela 3), quer fossem nas frações individuais, quer fossem nas somas das frações do método BCR. Por outro lado, o valor de prevenção (VP) foi ultrapassado pelas seguintes amostras: P5, P5.1, P5.2, P6, P6.1 e P6.2. Logo, essas

amostras são consideradas Solos Classe 3 para este elemento.¹⁵ As demais amostras tiveram concentrações “pseudo-totais” de Cd abaixo do VP. A avaliação das concentrações de Cd é de suma importância, pois este é um dos metais mais tóxicos que existem e, podendo causar diversos tipos de danos à saúde, principalmente aos tecidos corporais, tais como o fígado, pulmão, joelho e articulações e levar a distúrbios crônicos e até mesmo o surgimento de câncer.¹

A distribuição geoquímica de Cd nas amostras de solo foi bastante heterogênea e pode refletir a origem natural ou antrópica

deste metal nesta área de estudo, pois segundo Davidson e colegas,¹⁷ áreas industriais apresentam concentrações de poluentes extremamente diversificada devido a disposição sem distinção de grandes quantidade de resíduos de origem humana. Entretanto, um melhor entendimento da distribuição deste e dos demais metais nas diferentes frações geoquímicas das amostras pode ser obtido quando se convertem os valores absolutos contidos na Tabela 2 em um gráfico de distribuição relativa, assim como mostrado na Figura 2.

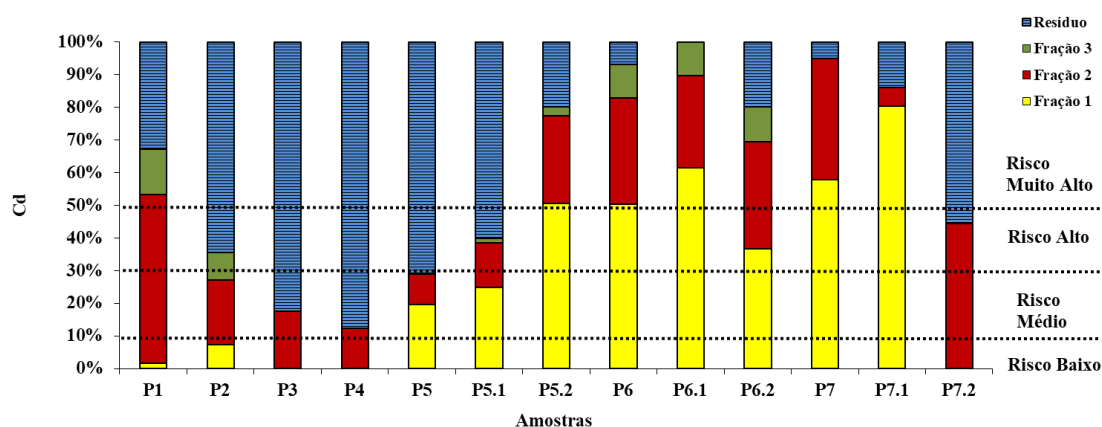


Figura 2. Distribuição relativa de Cd nas frações geoquímicas e avaliação do risco ambiental dos solos contaminados por resíduos industriais em Queimados, RJ

As amostras de solo P5.2, P6, P6.1, P6.2, P7 e P7.1 apresentaram as concentrações de Cd predominantemente na fração mais solúvel (F1), sugerindo que estas áreas possuem um maior potencial de labilidade e disponibilidade de absorção de Cd pelas plantas.^{25,32,35,52} Esta fração inclui os metais fracamente adsorvidos e retidos nos componentes superficiais do solo (tais como argilo-minerais, matéria orgânica e óxi-hidróxidos) por forças de interação eletrostáticas fracas, metais que podem ser liberados por processos de troca iônica e metais que podem precipitar ou co-precipitar com carbonatos presentes em muitos solos.^{22,27,29,32} Provavelmente, a espécie de Cd trocável predominante na F1 é a $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ que é adsorvida preferencialmente via

complexação de esfera externa embora para altos valores de pH o CdCO_3 tenha sido relatado como predominante.¹¹ A presença concomitante de outros metais em altas concentrações nestas amostras de solo poderia com o passar do tempo ter levado a um decréscimo na adsorção e incremento da mobilidade de certos metais, particularmente o Cd.³³ Por outro lado, as amostras P3, P4 e P7.2 não apresentaram concentrações de Cd na F1.

Gomes e colegas usaram uma extração sequencial de metais em um Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico e verificaram que o Cd estava presente predominantemente nas frações solúveis e trocáveis e que a força de ligação deste metal foi maior no horizonte

B,⁵³ quando comparado ao horizonte A das amostras. Fontes e Gomes observaram para sete classes de solos brasileiros (Latossolo Vermelho Escuro, Latossolo Uno, Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Amarelo, Argissolo Vermelho Escuro, Argissolo Vermelho-Amarelo e Nitossolo) que aqueles que apresentavam baixas CTCs,³⁴ assim como neste estudo, possuíam as maiores competições pelos sítios de adsorção entre os metais, onde Cd, Ni e Zn eram mais deslocados do complexo de adsorção e substituídos por Cr, Cu e Pb; isto poderia impor um maior risco de contaminação à aquíferos, riachos, águas subterrâneas entre outros compartimentos ambientais, permitindo a lixiviação destes metais nos perfis do solo e também aumentando o risco de torná-los mais disponíveis para absorção pelas plantas.

A ausência de Cd (<LD) ou existência de baixas concentrações na fração oxidável (F3) está de acordo com a pouca importância da matéria orgânica em reter Cd devido à baixa capacidade deste metal em formar compostos de coordenação estáveis com substituintes estruturais orgânicos e corrobora a ausência de minerais sulfetados no solo, como por exemplo, a pirita, o que inviabiliza a precipitação de CdS.^{11,52,54-56}

Finalmente, as amostras P2, P3, P4, P5, P5.1 e P7.2 tiveram o Cd mais fortemente associado à matriz silicática destes solos (R) indicando que os óxi-hidróxidos de Al presentes na caulinita desempenham um papel importante na retenção de Cd, mesmo

este mineral possuindo baixa CTC e conseqüentemente baixa reatividade, pois a fração residual contém minerais primários e secundários que podem reter metais no interior de suas estruturas cristalinas.^{32,35}

Cromo

Como pode ser observado na Tabela 2, as concentrações “pseudo-totais” de Cr variaram de 5,7 a 145 mg kg⁻¹ para as amostras P7.2 e P5.1, respectivamente. Assim como observado para o Cd, não foram observadas concentrações que ultrapassassem o VII para Cr (Tabela 3) nas amostras avaliadas. Entretanto, as mesmas amostras que tiveram os resultados acima do VP para o Cd também estiveram acima do VP para o Cr, com exceção da amostra P5.2.

Nenhuma amostra apresentou predomínio de Cr nas frações solúveis (F1) e redutíveis (F2) do solo (Figura 3). Além disso, as amostras P4, P7.1 e P7.2 não apresentaram concentrações de Cr na F1, assim como as amostras P2, P3 e P4 não tiveram concentrações de Cr associados ao óxi-hidróxidos de Fe, Mn e Al amorfos do solo (F2). A maioria das amostras (P1, P5.2, P6, P6.1, P6.2, P7 e P7.1) tiveram as concentrações de Cr predominantemente associadas à matéria orgânica e aos sulfetos do solo (F3), as demais (P2, P3, P4 e P7.2) estiveram preferencialmente associadas aos óxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn fortemente cristalinos do solo (R).

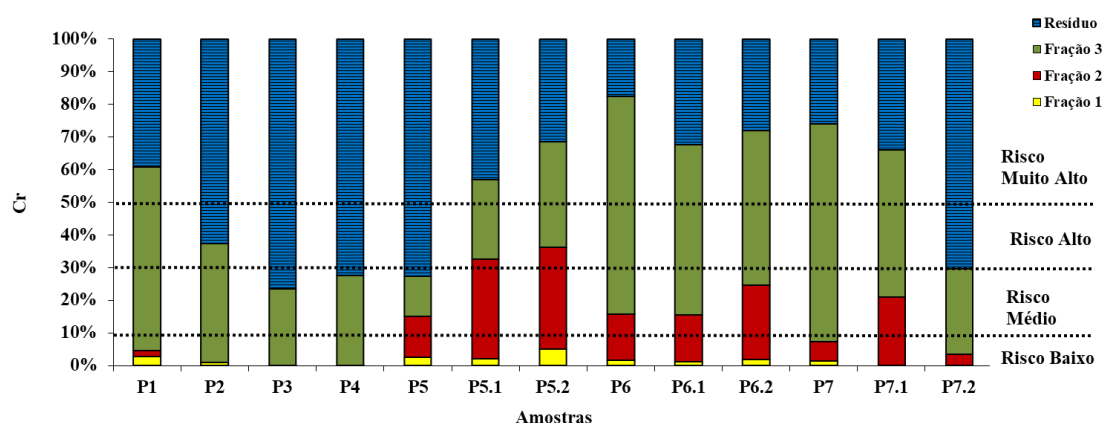


Figura 3. Distribuição relativa de Cr nas frações geoquímicas e avaliação do risco ambiental dos solos contaminados por resíduos industriais em Queimados, RJ

O Cr se comportou nestas amostras de maneira como é comumente descrito na literatura para solos tropicais.^{34,43} Os maiores valores de Cr na F3 refletem a capacidade da matéria orgânica do solo em formar compostos de coordenação estáveis, pouco solúveis e com a presença de substituintes orgânicos formadores de quelatos com o Cr.⁵⁴⁻⁵⁶ Além disso, deduz-se que a espécie química predominante de Cr nestas amostras deva ser a Cr(III) que possui a capacidade de se precipitar completamente acima de pH=5,00,⁵⁴⁻⁵⁶ consequentemente, sendo menos móvel e tóxica do que a espécie Cr(VI).^{24,34} Não obstante, em compartimentos ambientais como solo e água, a interconversão das espécies de Cr podem mudar rapidamente, dependendo do pH, potencial redox e ligantes disponíveis.^{6,24} A caulinita é um mineral conhecido por apresentar cargas superficiais devido às substituições isomórficas (Kabata-Pendias & Pendias, 2001) e a espécie Cr(III) em solos é efetivamente imobilizada por adsorção em superfícies negativas de ambos os constituintes do solo, orgânicos ou inorgânicos,⁵⁴⁻⁵⁶ portanto, deduz-se que parte do Cr(III) foi adsorvido especificamente pelos átomos dos óxi-hidróxidos da caulinita, refletindo em um enriquecimento da fração residual das amostras anteriormente citadas.

O predomínio de Cr nas frações residuais (R) de algumas amostras indicam que este

elemento estava fortemente associado com as estruturas cristalinas dos minerais e é estável sob condições naturais. Metais associados com frações residuais sugerem fontes não antropogênicas e são normalmente incorporados à matriz mineral do solo.^{1,10,44}

Cobre

As concentrações “pseudo-totais” de Cu variaram de 1,9 a 895 mg kg⁻¹ nas amostras P4 e P5.2, respectivamente (Tabela 2). A soma das frações do método BCR da amostra P5.1 ultrapassaram em 49% o VII para o Cu, indicando que esta amostra é um solo classe 4 para este metal (Tabela 3). Este resultado é corroborado por Santos e colegas que classificaram as amostras P5 e P5.1 como amostras de solo altamente contaminados por Cu.^{2,7}

Como pode ser visto na Figura 4, o Cu não apresentou nenhuma amostra com concentração predominante na fração solúvel e trocável (F1) e esteve ausente desta fração nas amostras P1, P4, P7.1 e P7.2. Long verificou que as concentrações de Cu na F1 em amostras de solo alcalino de um aterro sanitário da China tinham um grande incremento na fração trocável após sete anos de aterramento e sugeriram que isto era

devido aos altos teores de matéria orgânica que se hidrolisava e fermentava continuamente formando diferentes tipos de matéria orgânica dissolvida que desempenharia um importante papel solubilizante nos metais presentes no solo.²³

Entretanto, devido às baixas concentrações de carbono nestas amostras e baixos teores de Cu na F1,^{2,7} deduz-se que a matéria orgânica desempenhará um mecanismo diferente ao de solubilização dos metais, como será visto adiante.

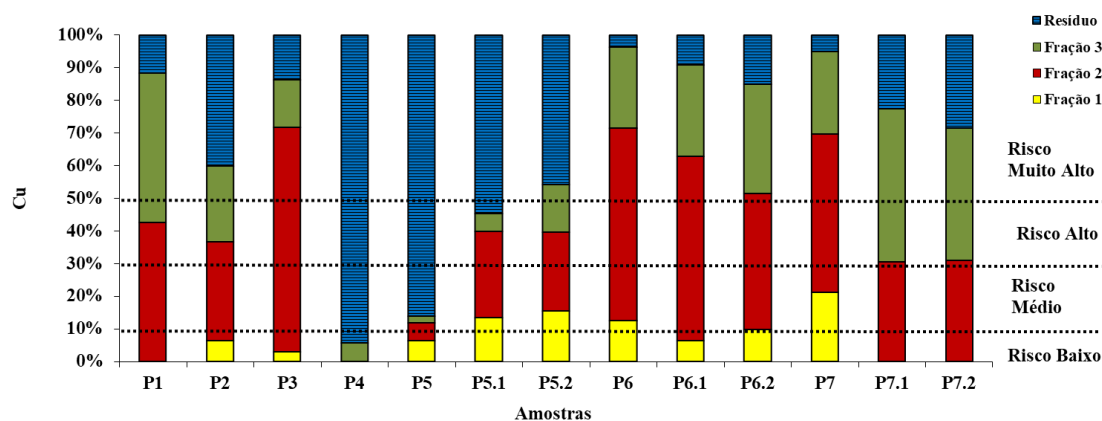


Figura 4. Distribuição relativa de Cu nas frações geoquímicas e avaliação do risco ambiental dos solos contaminados por resíduos industriais em Queimados, RJ

O Cu na fração redutível e especificamente adsorvida (F2) foi predominante nas amostras P1, P3, P6, P6.1, P6.2 e P7 e ausente nesta fração da amostra-controle P4. A co-precipitação de Cu ou adsorção nas partículas finas e discretas dos óxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn poderiam explicar o incremento das concentrações deste metal na fração redutível.^{22,26,27,54} Silveira e colaboradores ao desenvolverem um novo método de fracionamento geoquímico em dez amostras de solos naturais do Estado de São Paulo identificaram que o Cu era principalmente associado às frações pobremente cristalinas de ferro e a fração facilmente redutível de óxidos de manganês,¹⁹ sugerindo que o Cu em solos tropicais em condições naturais é associado principalmente com minerais primários (frações de ferro cristalinas e residuais) e seus respectivos produtos de intemperismo (óxidos de ferro pobremente cristalinos e frações de manganês facilmente redutíveis).

As amostras P7.1 e P7.2 foram aquelas em que a associação do Cu com a matéria

orgânica e sulfetos do solo (F3) foram predominantes. A formação de ligações específicas com a matéria orgânica na retenção de Cu, com concentrações significativas associadas à F3, foi relatado na literatura,^{1,25,28,34,38,43,52} assim como Matos *et al.*⁵⁷ que reportou forte influência da matéria orgânica em reter Cu e Pb em muitos solos brasileiros. Isto confirma a alta afinidade de Cu^{2+} pelos grupos carboxílicos das substâncias húmicas de alta massa molecular (ácidos fúlvicos e húmicos) do solo, e como este metal pode, de fato, formar compostos de coordenação estáveis com a matéria orgânica devido às altas constantes de formação de complexos estáveis e pouco solúveis.^{34,35,39,42,43,52,54-56,58} A desorção de Cu ligado à matéria orgânica do solo requer uma alta energia de ativação a ser suprida.¹

Chopin e associados encontraram uma tendência de distribuição de Cu semelhante ao deste estudo,²⁰ o Cu foi predominante nas frações F2 e F3 do BCR, em um solo calcáreo sob um vinhedo francês que recebeu adições de resíduos urbanos e fungicidas ricos em cobre na composição. Matos e colegas

reportaram que Cu e Pb eram praticamente imóveis em solos tropicais, enquanto Cd e Zn eram lixiviados quase que totalmente entre os horizontes A, B e C de um Latossolo brasileiro.⁵⁷

Finalmente, o Cu se apresentou fortemente associado à matriz silicática do solo (R) nas amostras P4, P5, P5.1 e P5.2. As grandes concentrações de Cu nas frações residuais destas amostras podem refletir as concentrações nativas deste metal no solo.¹⁸ As interações de Cu com os coloides do solo são predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais negativas. A adsorção específica envolve a troca de Cu com ligantes presentes nas superfícies dos coloides, formando ligações covalentes, e tem sido indicada como a causa de alguns solos adsorverem metais acima da sua capacidade prevista com base na CTC.⁵⁹ Portanto, o controle de solubilidade de Cu nestes solos se deve à complexação e/ou à adsorção específica de $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ou Cu^{2+} à matéria orgânica e/ou óxidos amorfos e/ou cristalinos.

Níquel

O Ni foi um dos metais avaliados que apresentaram as maiores amplitudes na soma das suas concentrações nas diferentes frações geoquímicas, variando de 0,89 a 2219 mg kg^{-1} nas amostras P4 e P5.1, respectivamente (Tabela 2). Também, foi aquele que mais teve amostras com concentrações acima do seu respectivo VII (Tabela 3), quer sejam nas frações individuais, quer fossem na soma das frações geoquímicas (Tabela 2), refletindo claramente o impacto causado por décadas de manejo inadequado de resíduos industriais, destacando-se aqueles oriundos da Casa da Moeda do Brasil.^{7,14}

A amostra P6 apresentou a soma das concentrações de Ni 28% acima do VII. Ao que tudo indica o clima do Município de Queimados com altas umidades,

temperaturas e pluviosidades proporcionaram um incremento na dissolução, lixiviação e mobilidade de Ni e alguns outros metais no Ponto 5, pois as amostras P5 e P5.1 apresentaram concentrações de Ni acima do VII em todas as frações geoquímicas avaliadas e a amostra P5.2 só não apresentou concentração acima do VII na fração do solo associada à matéria orgânica e à sulfetos (F3).

Deduz-se que o clima pode desempenhar um papel chave na distribuição geoquímica espacial e em profundidade de metais e metaloides no solo e sobrepõe inclusive a importância da mineralogia. Chopin e Alloway ao avaliarem a distribuição de As, Cu, Pb e Zn em solos cujas assembleias mineralógicas eram semelhantes ao deste estudo (quartzo, caulinita, vermiculita e ilita) e se situavam em região de clima semiárido (altas temperaturas e baixa pluviosidade) de Tharsis, Rio Tinto e Huelva (Espanha) identificaram que independente da poluição causada pela mina de Huelva o grande predomínio das concentrações destes elementos foi na fração residual (R) do solo.³⁰

O Ni foi o metal cujas concentrações mais ultrapassaram o VII (Tabela 2), sendo que nas amostras P5, P5.1 e P5.2 o VII foi ultrapassado em 12, 16 e 4 vezes, respectivamente. Geralmente, solos industrialmente poluídos costumam ter a distribuição e o fracionamento geoquímico de um elemento de forma heterogênea, não somente na área superficial, mas também em profundidade.^{17,22}

O Ni esteve distribuído em todas as frações geoquímicas do solo, sendo predominante na fração solúvel e não especificamente adsorvida (F1) para as amostras P1, P2, P5, P5.1, P6 e P7 (Figura 5). O Ni é um metal reconhecidamente móvel no solo e isto se torna uma grande fonte de preocupação,^{1,54-56,60} pois algumas destas amostras além de apresentarem altas concentrações de Ni são caracterizadas como solos ricos em frações grosseiras (Areia+Silte) e baixas CTC, o que permitiu que concentrações consideráveis de Ni da Fração

solúvel (F1) fossem lixiviadas da camada mais superficial para as mais profundas da área do Ponto 5,^{2,7} proporcionando um grande risco ambiental. Além disso, a F1 representa a proporção de Ni que pode ser mais facilmente remobilizada por pequenas

mudanças nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox etc. que podem alterar a composição iônica e influenciar nas reações de adsorção/desorção tornando-o mais biodisponível.^{1,22,42}

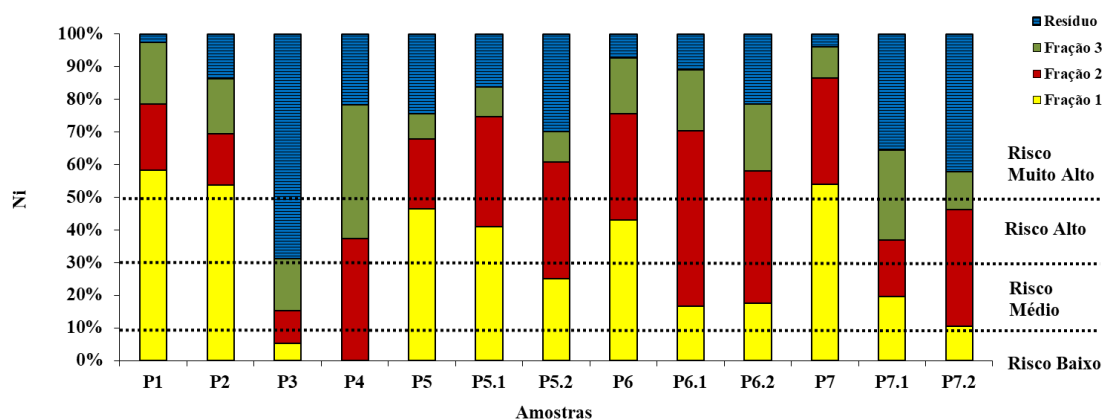


Figura 5. Distribuição relativa de Ni nas frações geoquímicas e avaliação do risco ambiental dos solos contaminados por resíduos industriais em Queimados, RJ

As amostras P5.2, P6.1, P6.2 e P7.2 foram aquelas em que o Ni predominou na fração redutível do solo (F2). A matéria orgânica e sulfetos (F3) foi predominante na associação com o Ni somente na amostra-controle P4. Gomes e colegas averiguaram que o Ni apresentava baixa afinidade à matéria orgânica e foi encontrado predominantemente retido à fração mineral do solo.⁵³ De acordo com Kabata-Pendias e Pendias o Ni é disponível em quase todas as condições fracamente ácidas ou ácidas e poderia ser igualmente ligado à fração mineral ou à matéria orgânica do solo.⁵⁶ Por último, a fração residual, aquela cuja associação da estrutura cristalina dos minerais com o metal é a mais forte,²³ foi a que mais reteve Ni nas amostras P3 e P7.1.

Chumbo

Assim como observado para o Ni, o Pb apresentou uma grande variação nas suas concentrações (Tabela 2), estando entre 12 e 2672 mg kg⁻¹ nas amostras P3 e P5,

respectivamente. As amostras em profundidade do Ponto 5 apresentaram-se altamente contaminadas e com significativa lixiviação deste metal em profundidade, pois as concentrações das somas das frações geoquímicas ultrapassaram em 197, 192 e 20% o VII para Pb (Tabela 3) nas amostras P5, P5.1 e P5.2, respectivamente. Além disso, a amostra P5 apresentou concentrações de Pb 45% acima do VII nas frações solúveis (F1) e 17% acima nas associadas à matéria orgânica/sulfetos (F3) e a amostra P5.1 apresentou concentração de Pb solúvel, trocável e associado a carbonatos (F1) 27% acima do VII. Wang e colegas também identificaram significativa lixiviação de Pb e Cd a até 1,2 m de profundidade em um solo exposto à ação da chuva.⁸

A adsorção não específica de Pb na fração F1 foi predominante somente nas amostras altamente contaminadas P5 e P5.1 (Figura 6). Isto não é surpreendente, pois é comumente relatado que adições antrópicas de metais causam incrementos nas frações potencialmente biodisponíveis e solúveis.^{52,56} Assim como neste estudo, Yina e associados e Ahmad e colaboradores também observaram

que ocorreu a maior lixiviação de Pb quando foi primariamente associado à fração carbonática em amostras de solo sob um *stand* de tiros de pistola existente há mais de 25 anos na Flórida e em uma área militar na Coréia do Sul, respectivamente.^{9,12} Por outro lado, o Pb foi o metal que mais apresentou amostras com concentrações abaixo do LD para a fração solúvel (F1): P1, P2, P3, P4,

P6.2, P7.1 e P7.2 indicando que sob condições naturais esta não é a forma de associação preferida pelo metal ao solo. A presença de Pb nesta fração fracamente ligável pode ser atribuída à similaridade do raio iônico do Pb^{2+} com o do Ca^{2+} , o que permitiria ao chumbo substituir o cálcio na estrutura cristalina da do $CaCO_3$ e formar uma fase carbonática mista.²⁹

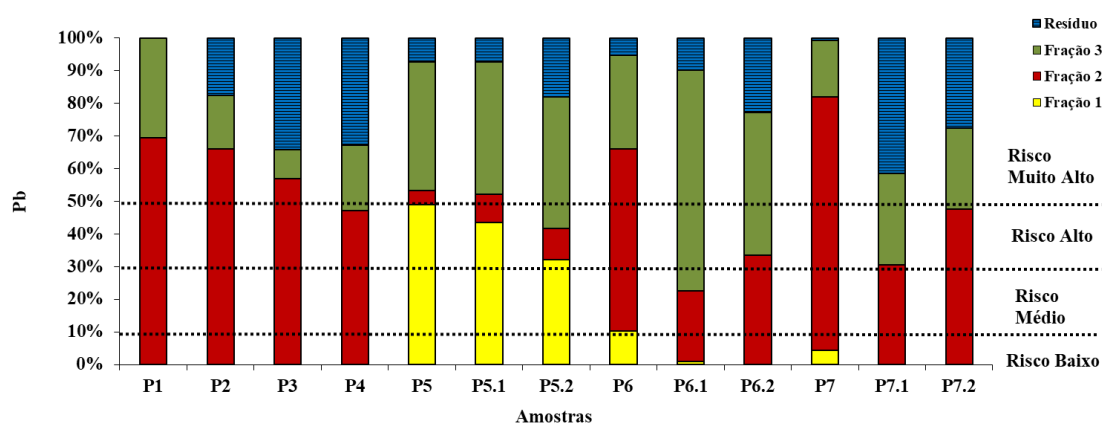


Figura 6. Distribuição relativa de Pb nas frações geoquímicas e avaliação do risco ambiental dos solos contaminados por resíduos industriais em Queimados, RJ

A fração redutível (F2) foi predominante nas amostras P1, P2, P3, P4, P6 e P7. Os óxi-hidróxidos amorfos de Al, Fe e Mn são conhecidos pela alta afinidade ao Pb, particularmente em valores de pH do solo acima de 7,00 sendo importantes no seu controle de mobilidade.^{11,18,25,32,54-56} Teoricamente, muitos metais ou floculam, ou co-precipitam com os óxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn; ou são adsorvidos nas superfícies destes óxi-hidróxidos.^{1,28,29} Entretanto, em solos tropicais ácidos e com baixos teores de matéria orgânica, os metais que são preferencialmente retidos desta maneira, podem ser liberados caso algum evento mude os estados de oxidação do Fe e Mn e poderiam se constituir em potenciais fontes de poluição à longo prazo gerando um significativo impacto à qualidade do solo e à biota.^{32,52} Os óxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn, mesmo em condições ácidas, são importantes constituintes dos solos de regiões de clima tropical, tendo sido atribuída

fortes interações com metais, notadamente na forma de adsorção específica.^{57,59} Devido a esta afinidade o Pb não é, na maioria das vezes, um metal muito fitodisponível.

Fontes e Santos identificaram que a adsorção de Pb^{2+} em solos brasileiros era principalmente devido à formação de complexos de esfera interna entre os complexos hidróxi-metálicos e as superfícies desprotonadas negativamente carregadas dos óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn do solo e que aqueles solos que apresentavam baixas concentrações de hematita e goethita eram capazes de adsorver mais Pb do que aqueles em que as concentrações de caolinita e gibbsita eram muito altas.³⁴

A fração F3 só foi a principal fração na retenção do Pb nas amostras P5.2, P6.1 e P6.2 (Figura 6). As altas concentrações de Pb nas amostras do Ponto 5 saturaram de tal maneira os diferentes compartimentos de

adsorção do solo, que embora os teores de carbono orgânico destas amostras sejam baixos,^{2,7} se viram fortemente associados com Pb, mesmo este elemento preferindo interagir com os coloides do solo de maneira mais específica e menos dependente das cargas superficiais.⁵⁹⁻⁶¹ Finalmente, não foi observado predomínio de Pb na fração residual para qualquer uma das amostras avaliadas, indicando que a caulinita não desempenhou um papel importante na adsorção específica de Pb, o que limitaria a sua mobilidade nestas amostras. Assim como observado neste estudo, Kede e associados ao investigarem a distribuição de Pb entre as diferentes frações geoquímicas de um Latossolo Vermelho rico em matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn e um Latossolo Amarelo caulinitico concluíram que o argilo-mineral caulinita não exercia grande capacidade na retenção de Pb nas frações menos reativas do solo³¹

Zinco

O Zn também apresentou uma grande variação nas concentrações somadas de todas as frações geoquímicas avaliadas, sendo que apresentou uma concentração de 16 mg kg⁻¹ para a amostra-controle P4 e 2857 mg kg⁻¹ na amostra P5 (Tabela 2). As concentrações “pseudo-totais” das amostras P1, P5 e P5.1 foram superiores ao VII do Zn (Tabela 3) em 9, 43 e 29%, respectivamente. Além disso, o Zn foi o único elemento que impactou negativamente a amostra P1, conferindo a esta área a indicação de solo classe 4, altamente contaminado, por ter ultrapassado o VII em aproximadamente 10%.

O Zn²⁺ possui valência e massa atômica que podem substituir o Fe²⁺ e Mg²⁺ em diferentes rochas e minerais, principalmente nos grupos de óxidos e silicatos. Podendo inclusive deslocar concentrações consideráveis de Fe³⁺ da goetita.³⁸ Geralmente, o Zn é preferencialmente

extraído das frações inorgânicas do solo e pode ser biodisponibilizado com pequenas variações no pH.^{1,11,28,60} Como pode ser observada na figura 7, a grande maioria das amostras tiveram as concentrações de Zn predominantes na F1: P2, P3, P5, P5.1, P5.2, P6, P6.1, P7, P7.1 e P7.2. Estes resultados estão de acordo com os encontrados em uma área industrial impactada por atividades de mineração na Espanha.³² O predomínio das concentrações de Zn nesta fração altamente biodisponível às plantas reflete o descarte inadequado dos resíduos industriais estocados na área da CENTRES, o que fica mais evidente quando se compara com a distribuição geoquímica do Zn na amostra-controle (P4) que apresentou concentrações de Zn somente na fração F3 e R. O Zn é muito mais móvel do que Cr, Cu e Pb no solo pois é preferencialmente adsorvido por argilo-minerais amorfos, carbonatos, óxi-hidróxidos e na forma trocável.³²

O Zn predominou na fração redutível (F2) somente na amostra contaminada P1, porém, devem-se destacar as concentrações significativas obtidas nas outras amostras contaminadas P5 e P5.1, pois alguns autores demonstraram que o Zn é constantemente associado com a fração redutível devido à alta constante de estabilidade dos seus óxi-hidróxidos formados.^{52,60} Silveira e colegas verificaram que para os dez solos brasileiros estudados o Zn foi principalmente associado aos minerais secundários compostos por óxi-hidróxidos de Fe amorfos e com minerais cristalinos de óxi-hidróxidos de ferro.¹⁹

A amostra P4 foi a única que apresentou as maiores concentrações de Zn na fração R, corroborando as observações feitas por Du e associados de que a fração residual seria a mais importante na retenção de Zn em solos não poluídos ou naqueles que apresentam as menores concentrações totais deste metal.⁵⁸ Esta fração é composta por minerais silicáticos residuais como a caulinita, sulfetos resistentes e matéria orgânica refratária e não é tida como uma tão importante carreadora de Zn em solos contaminados.^{56,58}

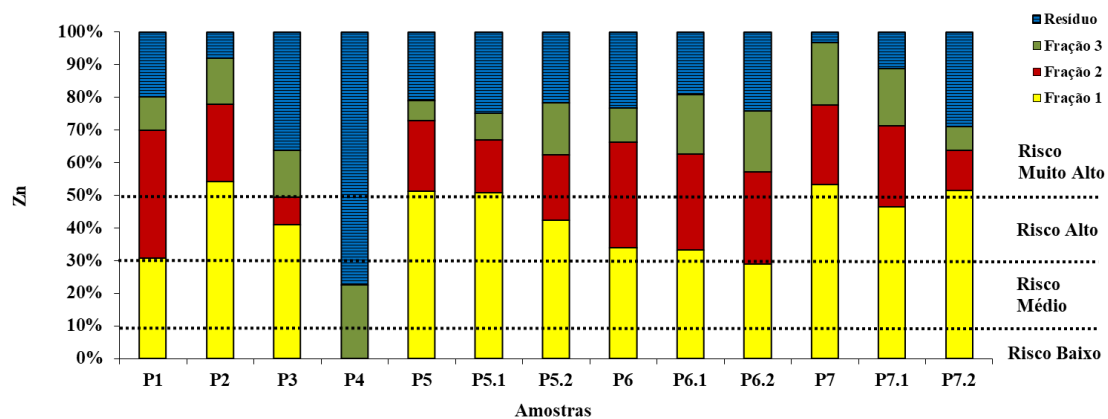


Figura 7. Distribuição relativa de Zn nas frações geoquímicas e avaliação do risco ambiental dos solos contaminados por resíduos industriais em Queimados, RJ

Assim como observado por Long e colaboradores em um aterro sanitário, o Zn foi mais solúvel que o Cu devido às diferenças de suas naturezas químicas, pois possui menor estabilidade e capacidade de se ligar à matéria orgânica, sulfetos e à estrutura cristalina dos minerais do que o Cu.²³

Este estudo confirma o entendimento geral de que os metais são adsorvidos de maneira competitiva, que fontes de poluição industrial podem gerar soluções multicomponentes e que a competição entre os metais pode afetar as suas mobilidades e retenções no solo. Geralmente, existe o consenso que Cr, Cu e Pb são mais fortemente retidos à matriz do solo do que Cd, Ni e Zn.⁶²

3.4. Avaliação de risco ambiental (RAC)

A disposição e o manejo de resíduos e efluentes, especialmente os de fontes industriais e urbanas, necessitam ser realizadas com o mínimo impacto ao meio ambiente.^{4,6,28,62} Geralmente, altas concentrações de metais foram encontradas nesta área de estudo e necessitam ser avaliadas quanto o seu potencial risco ambiental.

As taxas de risco ambiental para os seis metais nos solos foram avaliadas pelo índice

RAC, a partir da distribuição de cada metal nas amostras, baseados na F1 e na soma de todas as frações, incluindo a residual, do método BCR.^{41,42} Inicialmente, o RAC foi desenvolvido por Jain para avaliar o risco ambiental proporcionado por metais associados às frações solúveis e carbonáticas de sedimentos após a extração sequencial desenvolvida por Tessier e colegas.^{16,41} Posteriormente, foi adaptado para ser usado em amostras de solos após o fracionamento BCR.^{32,45} As classificações de risco obtidas são indicadas nas respectivas figuras que contemplam os fracionamentos geoquímicos dos metais.

Embora o Cd não tenha apresentado em nenhum momento concentrações que ultrapassassem o VII, a Figura 2 indica que aproximadamente metade das amostras (P5.2, P6, P6.1, P6.2, P7 e P7.1) apresentaram ou risco ecológico alto ($31% < RAC < 50%$) ou risco ecológico muito alto ($RAC > 51%$). Essas altas associações do Cd com a F1 poderiam causar efeitos deletérios à biota.^{41,42} Entretanto, como visto anteriormente, as concentrações de Cd nos solos da área da CENTRES foram baixas e o enriquecimento deste metal na fração trocável em detrimento das demais faz parte do comportamento geoquímico típico do metal no solo amplamente divulgado na literatura.^{54,56}

O Cr apresentou ou risco ecológico inexistente ($RAC < 1\%$), ou risco muito baixo ($1\% < RAC < 10\%$) para todas as amostras avaliadas (Figura 3). Como era de se esperar, além de ter apresentado baixas concentrações nas amostras avaliadas o Cr apresentou baixo risco ambiental devido à sua natureza recalcitrante e pouco móvel no solo.

Embora a concentração de Cu tenha ultrapassado o VII em quase 50% na amostra P5.1 o risco ecológico foi considerado médio ($11\% < RAC < 30\%$), como pode ser visto na Figura 4. Como visto anteriormente, o Cu se associou preferencialmente à fração oxidável composta pela matéria orgânica e sulfetos. Entretanto, este metal pode se tornar mais móvel caso condições oxidantes como remoção do solo, aeração, revolvimento, aração ou gradagem sejam impostas a estas amostras.^{22,23,35} O RAC ao se ater à F1 subestima o potencial risco ecológico proporcionado pelo Cu associado à matéria orgânica.

As amostras P5 e P5.1 além de apresentarem concentrações de Ni que ultrapassaram e muito o VII, como visto anteriormente, possuem alto risco ecológico para este elemento (Figura 5). O mesmo pode ser aferido para a amostra P6 que além de alta concentração de Ni, possui o risco ecológico muito alto para este metal. Contudo, amostras que nem ao menos ultrapassaram o VP deste metal em solo também foram classificadas como de alto risco ecológico ($RAC > 50\%$): P1 e, P2.

As amostras do Ponto 5 (P5, P5.1 e P5.2) além de apresentarem concentrações de Pb que ultrapassam e muito o VII deste metal, também possuem risco ecológico alto por terem as suas concentrações na fração F1 entre 31 e 50% (Figura 6). O risco ecológico das demais amostras ou é inexistente ou muito baixo. Neste caso, o RAC se apresenta como uma ferramenta promissora para avaliar o risco ecológico proporcionado pelo chumbo, haja visto que este metal é muito pouco móvel no solo em condições naturais, devido à sua capacidade de formar

complexos de esfera interna altamente estáveis.^{54,56}

O Zn apresentou risco ecológico alto ou muito alto para todas as amostras, com exceção da amostra-controle P4 (Figura 7). Entretanto, o critério RAC não foi sensível o suficiente para distinguir o risco ecológico de amostras altamente contaminadas por Zn (P1, P5, P5.1 e P5.2) daquelas que nem ultrapassaram o VP para este metal em solo (P2, P3 e P7), ou daquelas cujas concentrações de Zn se encontram abaixo do VRQ (P7.1 e P7.2).

Este estudo comprova que o índice RAC ao ignorar a natureza geoquímica dos metais capazes de formar complexos de esfera externa, tornando-os altamente móveis como Cd, Ni e Zn em solo,^{54-56,62} mostra-se uma ferramenta limitada e que superestima o risco destes metais ao meio ambiente, principalmente quando presentes em baixas concentrações naturais. Esta constatação já tinha sido feita também por Ishikawa e colegas ao analisarem a poluição ocasionada por Al, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de solos e sedimentos da microbacia do Riacho Cambé em Londrina, PR.⁴⁵

Além disso, assim como observado neste estudo, Rodriguez e associados ao compararem o índice RAC em solos agricultáveis, sob pasto e de uma mina de Pb-Zn na Espanha observaram resultados incoerentes e inconsistentes.³² Estes autores observaram que alguns solos muito contaminados com Pb e Zn, segundo a classificação da organização mundial de saúde que se baseia na concentração total dos elementos, apresentavam baixo risco ambiental segundo o índice RAC, e o contrário também foi observado, amostras que apresentavam valores típicos de *background* para Pb e Zn foram apontadas com médio ou alto risco ambiental. Ainda, segundo estes autores e Ishikawa e colegas,⁴⁵ um critério adequado para a avaliação de risco ambiental deveria incluir a concentração total do metal e a fração biodisponível do metal. Então, se fosse observada uma alta biodisponibilidade em uma concentração total extremamente baixa

isso não implicaria em uma séria preocupação, enquanto uma baixa ou média porcentagens de metais biodisponíveis em um solo altamente poluído poderia envolver em um considerável risco ambiental.³² Entretanto, estes autores ignoraram que, de um ponto de vista legal, outros países assim como o Brasil não utilizam as concentrações totais dos metais para classificar o grau de poluição de solos.¹⁵ Portanto, sugere-se que o índice RAC só seja utilizado como uma ferramenta acessória na avaliação do risco ambiental em amostras cujas concentrações “pseudo-totais” de metais tenham ultrapassado o respectivo VII preconizado pela legislação brasileira.

4. Conclusões

Este estudo comprova a poluição por metais no solo causada pela estocagem inadequada de resíduos industriais pela empresa CENTRES. Altos níveis de poluição por metais foram detectados nesta área, com 35% das amostras apresentando concentrações de Cu, Ni, Pb ou Zn acima do valor de investigação industrial imposto pela resolução Conama nº 420 do governo brasileiro. As análises de distribuição espacial e em profundidade dos metais sugerem que o escoamento superficial (*run off*) e a lixiviação foram os principais mecanismos de dispersão da poluição. A extração sequencial mostrou que o Cd, Ni e Zn foram associados principalmente com a fração F1 (solúvel, trocável e ligada a carbonatos) na maioria das amostras coletadas e que o Pb também predominou nesta fração, somente nas amostras altamente poluídas; o que é digno de nota, pois esta forma geoquímica é a mais móvel e potencialmente mais perigosa para o ambiente da área estudada. Por outro lado, Cr, Cu e as amostras não contaminadas com Pb foram associados às demais frações geoquímicas de menor labilidade. Finalmente, o uso do índice RAC mostrou-se inconsistente e contraditório nesta área de estudo, principalmente pela poluição

derivada de Cd, Ni e Zn, pois muitas amostras que apresentaram baixas concentrações destes metais foram classificadas como de risco ambiental alto ou muito alto.

Referências Bibliográficas

- ¹ Hongxia L.; Hongbing, J. Chemical speciation, vertical profile and human health risk assessment of heavy metals in soils from coal-mine brownfield, Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration* **2017**, *183*, 22. [[CrossRef](#)]
- ² Santos, M. C. B. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, 2011. [[Link](#)]
- ³ Santos, M. C. B. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, 2015. [[Link](#)]
- ⁴ Soares, R. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, 2011. [[Link](#)]
- ⁵ Bidone, E.; Castilhos, Z.; Cesar, R.; Santos, M. C.; Sierpe, R.; Ferreira, M. Hydrogeochemistry of arsenic pollution in water sheds influenced by gold mining activities in Paracatu (Minas Gerais State, Brazil). *Environmental Science and Pollution Research International* **2016**, *23*, 8546. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶ Soares, R.; Machado, W. T. V.; Campos, D. V. B.; Monteiro, M. I. C.; Freire, A. S.; Santelli, R. E. Avaliação da aplicabilidade de índices de poluição aquática: estudo de caso no rio Paraibuna (Juiz de Fora, MG, Brasil). *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 2105. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Santos, M. C. B.; Maddock, J.; Bertolino, L. C.; Cesar, R. G.; Santelli, R. E.; Soares, R. Resíduo industrial: onde depositar? *Ciência Hoje* **2014**, *53*, 32. [[Link](#)]
- ⁸ Wang, Y. M.; Chenb, T. C.; Yeh, K. J.; Shue, M. F. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials* **2001**, *88*, 63. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Yina, X. ; Sahab, U. K., Mab, L. Q. Effectiveness of best management practices in reducing Pb-bullet weathering in a shooting range in Florida. *Journal of*

- Hazardous Materials* **2012**, 179, 895. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰ Passos, E. A.; Alves, J. P. H.; Garcia, C. A. B.; Costa, A. C. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, northeast, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, 22, 828. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Soriano, M. C. H.; Pena, A.; Mingorance, M. D. Environmental hazard of cadmium, copper, lead and zinc in metal-contaminated soils remediated by sulfosuccinamate formulation. *Journal of Environmental Monitoring* **2011**, 13, 2830. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹² Ahmad, M.; Hashimoto, Y.; Moon, D. H.; Lee, S. S.; Oka, Y. S. Immobilization of lead in Korean military shooting range soil using eggshell waste: An integrated mechanistic approach. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 209, 392. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹³ Pinto, E. M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, 2001. [[Link](#)]
- ¹⁴ Finamore, R. Contaminação do solo e conflitos: o caso da empresa Centres. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, **2010**, v. 4, n. 3, 119. [[Link](#)]
- ¹⁵ CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº. 420. Dispõe sobre critérios e valores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. 2009. [[Link](#)]
- ¹⁶ Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, 51, 844. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Davidson, C. M.; Duncan, A. L.; Littlejohn, D.; Ure, A. M.; Garden, L. M. A. Critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, **1998** 363, 45. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Kaasalainen, M.; Yli-halla, M. Use of sequential extraction to assessment metal partitioning in soils. *Environmental Pollution* **2003**, 126, 225. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁹ Silveira, M. L.; Alleoni, L. R. F.; O'Connor, G. A.; Chang, A. C. Heavy metal sequential extraction methods—A modification for tropical soils. *Chemosphere* **2006**, 64, 1929. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Chopin, E. I. B.; Marin, B.; Mkoungafoko, R.; Rigaux, A.; Hopgood, M. J.; Delannoy, E.; Laurain, M. Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitisvinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environmental Pollution* **2008**, 156, 1092. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Pueyo, M.; Mateu, J.; Rigol, A.; Vidal, M.; Lopez-Sanchez, J. F.; Rauret, G. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution* **2008**, 152, 330. [[CrossRef](#)]
- ²² Rao, C. R. M.; Sahuquillo, A.; Sanchez, J. F. L. A Review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollution* **2008**, 189, 291. [[CrossRef](#)]
- ²³ Long, Y.; Hu, L.; Fang, C.; Wu, Y.; Shen, D. An evaluation of the modified BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility of copper and zinc in MSW. *Microchemical Journal* **2009**, 91, 1. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Soares, R.; Carneiro, M. C.; Monteiro, M. I. C.; Junior, S. S. H.; Pontes, F. V. M.; Silva, L. I. D.; Neto, A. A.; Santelli, R. E. Simultaneous speciation of chromium by spectrophotometry and multicomponent analysis. *Chemical Speciation and Bioavailability* **2009**, 21, 153. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Akkajit, P.; Tongcumpou, C. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium. *Geoderma* **2010**, 156, 126. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Prica, M.; Dalmacija, B.; Agbaba, J.; Krmar, D.; Trickovic, J.; Karlovic, E. Changes in metal availability during sediment oxidation and the correlation with the immobilization potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2010**, 73, 1370. [[CrossRef](#)]

- ²⁷ Karadas, C.; Kara, D. Chemometric evaluation for the relation of BCR sequential extraction method and in vitro gastrointestinal method for the assessment of metal bioavailability in contaminated soils in Turkey. *Environmental Science Pollution Research* **2011**, *19*, 1280. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁸ Cervi, E. C.; Fernandes, F.; Miranda, R. B. de.; Mauad, F. F.; Michalovicz, L.; Poletto, C. Geochemical speciation and risk assessment of metals in sediments of the Lobo-Broa Reservoir, Brazil. *Management of Environmental Quality: An International Journal* **2017**, *28*, 440. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Soliman, N. F.; El Zokm, G. M.; Okbah, M. A. Risk assessment and chemical fractionation of selected elements in surface sediments from Lake Qarun, Egypt using modified BCR technique. *Chemosphere* **2018**, *191*, 262. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁰ Chopin, E. I. B.; Alloway, B. J. Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Ríotinto and Huelva, SW Spain. *Science of the Total Environment* **2007**, *373*, 488. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³¹ Kede, M. L. F. M.; Moreira, J. C.; Mavropoulos, E.; Rossi, A. M.; Bertolino, L. C.; Perez, D. V.; Rocha, N. C. C. Estudo do comportamento do chumbo em latossolos brasileiros tratados com fosfatos: contribuições para a remediação de sítios contaminados. *Química Nova* **2008**, *31*, 579. [[CrossRef](#)]
- ³² Rodriguez, L.; Ruiz, E.; Alonso-Azca, J.; Rincon, J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* **2009**, *90*, 1106. [[CrossRef](#)]
- ³³ Zapusek, U., Lestan, D. Fractionation, mobility and bio-accessibility of Cu, Zn, Cd, Pb and Ni in aged artificial soil mixtures. *Geoderma* **2009**, *154*, 164. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Fontes, M. P. F.; Santos, G. C. Lability and sorption of heavy metals as related to chemical, physical, and mineralogical characteristics of highly weathered soils. *Journal of Soils and Sediments* **2010**, *10*, 774. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Makela, M., Watkins, G., Poykioc, R., Nurmesniemi, H., Dahlb, O. Utilization of steel, pulp and paper industry solid residues in forest soil amendment: Relevant physicochemical properties and heavy metal availability. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *207*, 21. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁶ Chen, M.; Daroub, S. H.; Ma, L. Q.; Harris, W. G.; Cao, X. D. Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida, USA. *Soil & Sediment Contamination* **2002**, *11*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Silva, G. S.; Corrêa, L. B.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Nunes, M. L. F.; Sousa, E. R.; Silva, G. S. The Role of Metals and their Fractions in the Bacanga River Estuary: an Example of the Anthropogenic Interference in a Tropical Ecosystem. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1130. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Teixeira, R. S.; Cambier, P.; Dias, R. D.; Pinese, J. P. P.; Soubelet, A. J. Mobility of potentially harmful metals in latosols impacted by the municipal solid waste deposit of Londrina, Brazil. *Applied Geochemistry* **2010**, *25*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Ettler, V., Mihaljevic, M., Kribek, B., Majer, V., Sebek, O. Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma* **2011**, *164*, 73. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Rauret, G.; Lopez-Sanchez, J. F.; Sahuquillo, A.; Davidson, C.; Ure, A.; Quevauviller, P. Improvement of the BCR 3-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal Environmental Monitoring* **1999**, *1*, 57. [[Link](#)]
- ⁴¹ Jain, C.K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research* **2004**, *38*, 569. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Jain, C. K.; Gupta, H.; Chakrapani, G. J. Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environmental Monitoring and Assessment* **2008**, *141*, 35. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴³ Achiba, W. B.; Lakhdara, A.; Gabtenib, N.; Laing, G.; Verlooc, M.; Boeckx, P.; Cleemput,

- O.; Jedidi, N.; Gallali, T. Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and municipal solid waste compost. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *176*, 99. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁴ Canuto, F. A.; Garcia, C. A.; Alves, J. P.; Passos, E. A. Mobility and ecological risk assessment of trace metals in polluted estuarine sediments using a sequential extraction scheme. *Environmental Monitoring Assessment* **2013**, *185*, 6173. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁵ Ishikawa, D. N.; Noale, R. Z.; Ohe, T. H. K.; Souza, E. B.; Scarmínio, I. E.; Barreto, W. J.; Barreto, S. R. G. Avaliação do risco ambiental em sedimentos dos lagos do Riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. *Química Nova* **2009**, *32*, 1744. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Lemos, R. C.; Santos, R. D. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 3^o ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996.
- ⁴⁷ INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 11466: Soil quality - Extraction of trace elements soluble in *aqua-regia*, Switzerland, Geneva, 1995.
- ⁴⁸ Ribeiro, F. A. L.; Ferreira, M. M. C.; Morano, S. C.; Silva, L. R.; Schneider, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova* **2008**, *31*, 164soares. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Soares, R.; Escaleira, V.; Monteiro, M. I. C.; Pontes, F. V. M.; Santelli, R. E.; Bernardi, A. C. C. Uso de ICP OES e titrimetria para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio em amostras de solos. *Revista Brasileira de Ciência Solo* **2010**, *34*, 1553. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Soares, R.; Escaleira, V.; Campos, D. V. B.; Monteiro, M. I. C.; Carneiro, M. C.; Santelli, R. E.; Bernardi, A. C. C. Comparação de métodos convencional e alternativo para determinação de sódio, potássio e fósforo em extratos de solos obtidos com solução Mehlich-1. *Revista Brasileira de Ciência Solo* **2012**, *36*, 105.
- ⁵¹ Soares, R.; Escaleira, V.; Campos, D. V. B.; Monteiro, M. I. C.; Santelli, R. E.; Bernardi, A. C. C. Comparação de métodos convencional e alternativo para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em extratos de solos obtidos com solução Mehlich-1. *Revista Brasileira de Ciência Solo* **2013**, *37*, 707.
- ⁵² Mahanta, M. J., Bhattacharyya, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soil of urban area of Guwahati, India. *Environmental Monitoring Assessment* **2011**, *173*, 221. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵³ Gomes, P. C.; Fontes, M. P. F.; Costa, L. M.; Mendonça, E. S. Extração e fracionamento de metais pesados em um Latossolo Vermelho-Amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **1997**, *21*, 543. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Alloway, B. J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1995.
- ⁵⁵ Sposito, G. *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford: Oxford University Press, 1989.
- ⁵⁶ Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001.
- ⁵⁷ 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 soils. *Environmental Pollution* **2001**, *111*, 429. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Du, P.; Xue, N., Li, F. Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a peri-smelter area in Northeast China. *Environmental Geology* **2008**, *55*, 205. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Costa, E. T. S.; Lima, J. M.; Marques, J. J. G. S. M.; Figueiredo, L. F. Comportamento sortivo, individual e competitivo de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2007**, *31*, 819. [[Link](#)]
- ⁶⁰ Ghariani, R. A.; Grzetic, I., Antic, M., Mandic, S. N. Distribution and availability potentially toxic metals in soil in Central Area of Belgrade, Serbia. *Environmental Chemistry Letter*, **2010**, *8*, 261. [[CrossRef](#)]
- ⁶¹ Matos, A. T.; Fontes, M. P. F.; Jordão, C. P.; Costa, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **1996**, *20*, 379. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Fontes, M. P. F.; Gomes, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by

the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry* **2013**, *18*, 795. [[CrossRef](#)]