

CHUMBO E ZINCO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE METAIS

Vander de Freitas Melo*, Maísa de Andrade, Araújo Hulmann Batista e Nerilde Favaretto

Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Paraná, Rua dos Funcionários, 1540, 80035-050 Curitiba – PR, Brasil

Marco Tadeu Grassi e Mônica Soares de Campos

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 26/11/10; aceito em 16/6/11; publicado na web em 9/8/11

LEAD AND ZINC IN WATER AND SEDIMENTS OF A METAL MINING AND METALLURGY AREA. Lead metallurgy at Adrianópolis is the largest environmental problem of Paraná, Brazil. The objective of this study was to determine Pb and Zn levels in water and sediment in two catchments by different extraction methods. The high levels of lead in water in most of samples do not allow the human use. Total Pb concentration as high as 795.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ was observed in Ribeira River bank, in a pluvial water stream flowering from a abandoned factory. Due to the high Pb levels in sediments from some sites (maximum of 24,300 mg kg^{-1}) is recommended to avoid the water turbulence.

Keywords: environmental contamination; heavy metal; total and soluble forms.

INTRODUÇÃO

O aporte de metais traços em corpos aquáticos pode ocorrer naturalmente por meio de processos geoquímicos e intemperismo do material de origem ou como resultado de atividades antrópicas. Dentre as fontes diretamente relacionadas a essas atividades podemos citar, entre outras, o descarte de efluentes industriais e domésticos e a carga difusa urbana e agrícola.¹

As atividades mineradoras também são fontes conhecidas de aporte de metais traços para os sistemas aquáticos.²⁻⁴ A liberação desses poluentes para o meio pode ocorrer por meio da lixiviação de rejeitos estocados, dos efeitos de erosão e do rompimento de barragens e, uma vez nos corpos aquáticos, podem ser transportados ocasionando contaminação de ambientes distantes das fontes de poluição.⁵ Silva *et al.*⁶ encontraram concentrações extremamente altas de Pb, Zn e Cd em sedimentos coletados nos primeiros 2,5 km a partir da mina abandonada de Coval da Mó, em Portugal.

Na água, os metais traços podem estar presentes em diferentes formas ou espécies dependendo das condições físicas e químicas do meio, como íons livres, complexados com compostos solúveis orgânicos ou minerais (fração dissolvida), associados à matéria orgânica ou mineral insolúvel (fração particulada). A presença de material particulado em suspensão, formada por vários compostos, como material orgânico e óxidos metálicos, influencia diretamente o comportamento dos elementos, pois afeta a fração dissolvida, o tempo de residência e, conseqüentemente, a biodisponibilidade e o transporte no curso de água.^{7,8} Devido à importância da partição de metais traços entre as fases dissolvida e particulada, a toxicidade não pode ser atribuída exclusivamente à fração total presente no meio. Apesar disso, mesmo sendo um dos padrões de qualidade de água mais relevantes no Brasil, a Resolução 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente, de março de 2005, contempla valores máximos permissíveis referentes somente apenas à fração total para a grande maioria dos metais.⁹

Os sedimentos são formados por partículas minerais e orgânicas de vários tamanhos que se encontram em contato com a porção inferior dos corpos d'água. O sedimento é o compartimento de maior concentração de metais,¹⁰ os quais podem ser liberados por alterações nas condições biológicas, físicas e químicas, como pH e potencial redox,^{11,12} o que ocasiona a contaminação da água e a transferência e bioacumulação desses poluentes para a cadeia trófica,^{11,13,14} Desta forma, dependendo de sua natureza e do ambiente em que se encontram, os sedimentos podem representar fonte ou sumidouro para os metais traços provenientes das águas.¹⁵

O presente trabalho foi conduzido no município de Adrianópolis, localizado às margens do Rio Ribeira, estado do Paraná. Nesse local foram desenvolvidas durante 50 anos as atividades mineração da galena (PbS) e de primeira fusão de Pb. Apesar de o principal enfoque estar relacionado ao Pb, outros elementos, como Ag e Zn, também foram explorados e beneficiados na região.¹⁶ Em 1995, a mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem nenhuma proteção, cerca de 180 Gg de resíduos de beneficiamento da galena.¹⁷ Eysink¹⁸ observou que os sedimentos do Rio Ribeira apresentavam elevados teores de metais traços, principalmente Pb, em locais próximos à fábrica. Estudos mais recentes na área demonstraram que os efeitos da mineração e metalurgia de Pb ainda se faziam presentes. Kummer¹⁹ determinou as características químicas e mineralógicas e promoveu a especiação de Pb e Zn dos solos por meio de extrações sequenciais. A contaminação dos solos argilosos próximos à fábrica e ao Rio Ribeira por materiais particulados das chaminés mostrou-se mais prejudicial ao ambiente em virtude dos maiores teores totais (19.434,0 mg kg^{-1}) e de formas de maior solubilidade de Pb (troçável - extraído com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol L^{-1} - 903,6 mg kg^{-1}). Nos trabalhos de Barros *et al.*^{20,21} foram gerados indicadores de qualidade dos solos por meio de avaliações físicas, químicas, microbiológicas, da mesofauna e de plantas nativas: o maior número de bactérias esporuláveis no solo mais poluído foi interpretado como um mecanismo de resistência desses organismos aos elevados teores de Pb. Os autores observaram também que a maioria das plantas nativas estudadas apresentou toxidez de Pb e

*e-mail: vanderfm@ufpr.br

Zn, sendo encontrados os maiores teores desses metais nas raízes das plantas (máximo de 939,9 mg kg⁻¹).

Com relação à contaminação da população no entorno da área de estudo, Paoliello *et al.*²² coletaram amostras de sangue de crianças em três municípios da região do Vale do Ribeira, em 1999 e 2000, e estabeleceram relação direta entre a distância das residências onde os minérios eram processados e o teor de Pb no sangue. Em estudo similar, Cunha²³ avaliou o sangue de 335 crianças em idade escolar (7 a 14 anos), que moravam no entorno da antiga área de mineração (Vila Mota), e constatou que 70% das crianças apresentaram concentrações de Pb três vezes superiores aos limites preconizados pela Organização Mundial de Saúde.

Na atualidade, a área sob influência direta das atividades de mineração e metalurgia de Pb em Adrianópolis constitui o maior passivo ambiental do estado do Paraná e se tornou, também, grande problema de saúde pública pela contaminação da população. Dessa forma, estudos de diagnóstico na área são fundamentais, principalmente, quando se avalia a qualidade da água que dissipa da mina e é utilizada pelos moradores. Nesse trabalho são apresentados os teores de Pb e Zn em amostras de água superficiais e subterrâneas e sedimentos coletados em corpos aquáticos, com diferentes distâncias da usina de beneficiamento dos metais traços. Procurou-se, também, relacionar os diferentes ambientes de contaminação dos solos (material particulado ou disposição direta de resíduos sobre a superfície) com a contaminação dos cursos d'água e dos sedimentos.

PARTE EXPERIMENTAL

Descrição da área

A área estudada situa-se no município de Adrianópolis (PR), próxima às margens do Rio Ribeira. A Bacia do Alto Vale do Ribeira ocupa uma área aproximada de 25.000 km², percorre 220 km em terras paranaenses e 360 km no estado de São Paulo, compreendendo 32 municípios.²⁴ O Rio Ribeira de Iguape é classificado, segundo a Resolução CONAMA 357/2005,⁹ como um corpo d'água classe II em todo o seu percurso. Essa classificação disponibiliza a utilização de suas águas, entre outras finalidades, para consumo humano após tratamento convencional, recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho), irrigação de hortaliças, plantas, aquicultura e atividade de pesca.

O clima da região, segundo a classificação de Koppen, é subtropical úmido mesotérmico, com verões quentes e com concentração de chuvas (temperatura média superior a 22 °C), invernos com geadas pouco frequentes (temperatura média inferior a 18 °C), sem estação seca definida. As médias de precipitação pluviométrica anual da região ficam em torno de 1.500 a 2.500 mm.

A área de estudo possui relevo montanhoso, constituída por morros com encostas retílineas e topos curtos, o que favorece, juntamente com o predomínio de solos rasos (ausência de horizonte B), os processos erosivos.²⁰

Na Figura 1S, material suplementar, e na Tabela 1 são mostradas a localização e algumas características dos pontos de coleta das amostras. Com a finalidade de avaliar as concentrações naturais de Pb e Zn da região, foram coletadas amostras nas duas únicas nascentes (A e B) da área sob influência direta das atividades de mineração e metalurgia de metais traços. Esses pontos de coleta foram considerados como referências, devido ao fato de se localizarem em uma posição mais elevada e supostamente não foram impactados pelas atividades de mineração (pontos 1 e 9). A partir da localização de cada nascente foram coletadas amostras de água e de sedimento, até o rio Ribeira. Para a avaliação de Pb e Zn na água subterrânea foram coletadas amostras no interior de um túnel de mineração, a aproximadamente

300 m de distância de sua entrada (ponto 5). Foi avaliada a água consumida pela população das vilas habitadas no entorno da usina de beneficiamento (pontos 20 e 21).

Tabela 1. Localização e características dos pontos de amostragem

Ponto	Coordenadas geográficas	Altitude (m)	Descrição
1	24° 41' 41" S 48° 54' 44" W	396	Nascente A (ponto mais alto), tomado como referência. Aparentemente sem atividade antrópica.
2	24° 41' 36" S 48° 54' 42" W	387	Pontos sequencialmente abaixo do ponto 1. Água superficial da região mais alta do terreno.
3	24° 41' 30" S 48° 54' 41" W	376	Após o ponto 4, a água se infiltra nas galerias deixadas pela mineração, voltando à superfície apenas no ponto 6.
4	24° 41' 27" S 48° 54' 41" W	363	
5	GPS sem sinal	GPS sem sinal	Água subterrânea a cerca de 300 m no interior de um túnel de mineração.
6	24° 41' 3" S 48° 54' 35" W	199	
7	24° 41' 1" S 48° 54' 34" W	189	Pontos após a saída da água do túnel de mineração.
8	24° 41' 0" S 48° 54' 34" W	184	
9	24° 40' 58" S 48° 54' 7" W	207	Nascente B (ponto mais alto), tomado como referência. Aparentemente sem atividade antrópica.
10	24° 40' 0" S 48° 54' 20" W	188	Água superficial coletada após a amostra de referência (ponto 9).
11	24° 40' 58" S 48° 54' 30" W	186	Água superficial em área bastante antropizada.
12	24° 40' 57" S 48° 54' 35" W	161	
13	24° 40' 55" S 48° 54' 37" W	160	Água superficial de convergência das nascentes 1 e 9 que passa ao lado da fábrica e deságua no Rio Ribeira.
14	24° 40' 54" S 48° 54' 39" W	158	
15	24° 40' 51" S 48° 54' 42" W	156	
16	24° 40' 54" S 48° 54' 44" W	154	Água de lavagem da fábrica, a aproximadamente 5 m do Rio Ribeira. A água pluvial que passa pela fábrica solubiliza/transporta partículas ricas em metais traços para o Rio Ribeira.
17	24° 40' 54" S 48° 54' 45" W	151	Água e sedimento do Rio Ribeira.
18	24° 40' 59" S 48° 54' 52" W	157	Ponto após a saída da água do túnel de mineração.
19	24° 40' 49" S 48° 55' 5" W	160	Água e sedimento do Rio Ribeira. Ponto a montante da área de mineração (amostra referência para o ponto 17).
20	24° 40' 39" S 48° 55' 29" W	200	Água canalizada proveniente de uma nascente a montante da área, ao lado de uma igreja.
21	24° 40' 19" S 48° 53' 57" W	204	Poço artesiano de captação e distribuição de água para a população da Vila Motta, a jusante da fábrica.

Coleta, preservação e análise das amostras

A coleta e a preservação das amostras foram realizadas conforme recomendações do APHA.²⁵ Coletaram-se amostras de água

e sedimentos em quatro períodos estacionais, referentes ao outono (22/5/2007), inverno (3/9/2007), primavera (26/11/2007) e verão (28/1/2008). Foram coletadas no total 84 amostras de água e 76 amostras de sedimento.

As amostras de sedimento foram secas em estufa a 40 °C e peneiradas em malha de 2 mm. Os teores de areia, silte e argila foram determinados pelo método da pipeta.²⁶ Os teores de Pb e Zn foram determinados em duas frações: pseudototal e trocável. Para obtenção dos teores pseudototais foi realizada a digestão das amostras em micro-ondas (Start D, Milestone), com HNO₃ e HCl concentrados (relação 3:1), segundo o método SW 846-3051A.²⁷ Após o resfriamento, as suspensões foram filtradas em papel de filtro qualitativo. As formas trocáveis (complexo de esfera externa ou adsorção não específica) de Pb e Zn dos sedimentos foram extraídas com BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹, em agitação circular por 2 h e posterior centrifugação para coleta do extrato.²⁸

A determinação da concentração de sólidos totais em suspensão (STS) foi realizada de acordo com as recomendações do APHA.²⁵

Os teores de Pb e Zn nas amostras de água foram determinados nas frações total (TOT) e solúvel (SOL). Para a fração TOT foi realizada a digestão das amostras de água em forno micro-ondas, procedendo-se adaptações do método SW 846-3015A.²⁹ A determinação dos teores solúveis de Pb e Zn foi realizada de acordo com o método 3030B da APHA,²⁵ em 20 mL de água filtrada (membrana de éster de celulose de 0,45 µm de porosidade) e acidificada com HNO₃ até pH 2. Em todos os procedimentos foram utilizados ácidos de grau suprapuro (Merck).

Os teores na fração particulada (PAR) (µg g⁻¹) foram obtidos por diferença entre os teores das frações anteriores, aplicando-se a seguinte equação: PAR = (TOT - SOL)/STS. Nos casos onde o teor de Pb ou Zn na fração SOL ficou abaixo do limite de detecção (1,0 µg L⁻¹), este valor foi utilizado no cálculo da fração particulada (PAR).

Com a finalidade de avaliar possíveis contaminações nos reagentes e materiais utilizados, foram feitas determinações em 3 soluções de brancos analíticos para frações TOT e SOL. Os brancos analíticos foram preparados com água ultrapura (Milli-Q), ácidos

de grau suprapuro, tendo sido submetidos aos mesmos processos utilizados nas amostras.

A determinação de Pb e Zn foi realizada por meio de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando-se um equipamento modelo iCAP 6500 da Thermo Scientific, visão axial e padronização interna com ítrio. A exatidão do método foi avaliada por meio de recuperação de analito em material de referência certificado NIST 1643e (*Trace Elements in Water*).

Para efeito de comparação foram considerados os dois padrões de qualidade de águas julgados mais relevantes no país, a Portaria 518 do Ministério da Saúde³⁰ e a Resolução 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente.⁹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características gerais das amostras de água e de sedimento

Um dos fatores que controlam a adsorção e retenção de metais traços no sedimento é o tamanho das partículas, sendo reconhecida a ligação à fração coloidal, devido, principalmente, à elevada densidade de carga negativa e área superficial.¹¹ A textura das amostras de sedimento variou bastante, com predomínio das frações areia (amostras 7 a 19) e silte (amostras 1 a 6) (Tabela 2). A grande maioria dos solos da área apresenta textura argilosa,³¹ compatível com o substrato calcáreo/granítico da região.³²

Quanto maior a velocidade do fluxo da água superficial mais se observou acúmulo preferencial da fração areia, pois o transporte de silte e argila nessas condições é facilitado. O contrário foi observado nos pontos 1 a 5. Mesmo tomando amostras próximas em cada ponto, a grande heterogeneidade dos sedimentos determinou a variação no teor de argila entre as coletas sazonais (Tabela 2).

Todas as amostras de água, com exceção dos pontos 1 e 21 na coleta de setembro apresentaram pH acima de 7,0 (Figura 1). O meio básico favorece a precipitação e as formas particuladas e coloidais e a decantação dos metais traços no compartimento sedimentar.⁷

Tabela 2. Textura (g kg⁻¹) das amostras de sedimento

Ponto	Mês de coleta											
	Maio			Setembro			Novembro			Janeiro		
	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila
1	226	572	202	265	526	209	342	421	237	394	577	29
2	195	599	206	283	534	183	381	429	190	400	506	94
3	198	546	256	365	449	186	325	469	206	364	377	259
4	227	601	172	325	473	202	408	403	189	361	405	234
5	446	489	65	527	389	84	595	317	88	656	323	21
6	136	713	151	699	223	78	809	99	92	471	519	10
7	760	186	54	792	134	74	793	118	89	783	159	58
8	740	190	70	665	230	105	656	222	122	709	274	17
9	820	119	61	848	72	80	855	70	75	930	13	57
10	863	89	48	722	131	147	871	46	83	943	47	10
11	787	146	67	878	49	73	872	50	78	953	1	46
12	666	218	116	746	152	102	640	205	155	933	18	49
13	824	115	61	643	239	118	880	48	72	785	111	104
14	702	182	116	632	190	178	834	66	100	615	231	154
15	854	99	47	896	58	46	362	479	159	857	135	8
16	591	331	78	811	103	86	798	117	85	697	288	15
17	615	234	151	701	165	134	695	154	151	551	437	12
18	674	233	93	673	189	138	779	150	71	441	522	37
19	617	265	118	758	136	106	78	533	389	615	371	14
Média	576	312	112	644	234	123	630	231	138	656	280	65

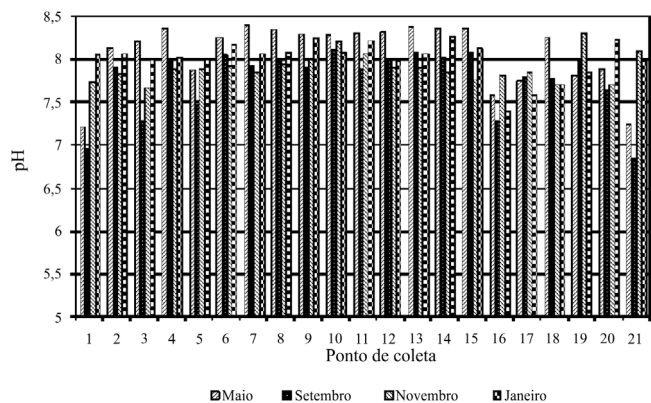


Figura 1. Valores de pH das amostras de água

Outro parâmetro importante para a avaliação da presença de metais na água é a determinação dos sólidos totais em suspensão (STS) (Tabela 3). A concentração de STS variou entre os pontos e entre as épocas de amostragens. De maneira geral, o mês de janeiro apresentou os menores valores de STS (média de $0,0135 \text{ g L}^{-1}$), pois não houve registro de chuvas nos dias que antecederam a coleta, desfavorecendo a turbidez.

Chumbo nas amostras de água e de sedimento

Devido à baixa solubilidade dos compostos presentes nos solos e sedimentos, a maior parte do Pb é retida nesses compartimentos e, conseqüentemente, uma concentração baixa é transportada em águas de superfície ou subterrâneas.¹⁰

Os resultados das amostras de águas são apresentados na Tabela 4. Embora, de maneira geral, o ponto 9 tenha apresentado concentrações mais altas do que o ponto 1, nenhuma amostra referente às nascentes (pontos 1 e 9), apresentou teores totais de Pb acima do valor máximo

Tabela 3. Sólidos totais em suspensão (g L^{-1}) nas amostras de água

	Maio	Setembro	Novembro	Janeiro
1	0,0875	0,1030	0,0215	nd ¹
2	0,0575	0,0825	0,0605	0,0065
3	0,0945	0,1210	0,1150	0,0060
4	0,0420	0,0735	0,0645	0,0115
5	0,0345	0,0935	0,0270	0,0065
6	0,0705	0,0795	0,0310	0,0180
7	0,0380	0,0845	0,0255	0,0080
8	0,0700	0,0810	0,0280	0,0085
9	0,0550	0,0615	0,0165	0,0060
10	0,0750	0,0340	0,0155	0,0060
11	0,0430	0,0355	0,0140	0,0065
12	0,0565	0,0640	0,0415	0,0060
13	0,0840	0,0390	0,0210	0,0060
14	0,0410	0,0365	0,0635	0,0060
15	0,0350	0,0805	0,0285	0,0060
16	0,0415	0,0105	0,0175	0,1295
17	0,0830	0,0125	0,0160	0,0240
18	0,0270	0,0270	0,0165	0,0080
19	0,0740	0,0105	0,0170	0,0085
20	0,0615	0,0320	0,0300	0,0003
21	0,0180	0,0325	0,0170	0,0060
Média	0,0566	0,0569	0,0327	0,0135

¹ não determinado pela baixa quantidade de material particulado ($<0,0001 \text{ g}$).

permitido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde e pela Resolução CONAMA 357 (classe 1) para esse elemento ($10,0 \mu\text{g L}^{-1}$).

Nos sedimentos, os teores de Pb no ponto 9 foram preferencialmente mais baixos em relação ao ponto 1 (Tabela 5). Esse comportamento pode ser atribuído à diferença de granulometria dos sedimentos

Tabela 4. Teores de Pb total (TOT - $\mu\text{g L}^{-1}$), solúvel (SOL - $\mu\text{g L}^{-1}$) e particulado (PAR - $\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de água

Ponto	Mês de coleta											
	Maio			Setembro			Novembro			Janeiro		
	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR
1	2,0	< 1,0	11,4	1,9	< 1,0	8,7	5,1	< 1,0	190	3,2	< 1,0	nd ¹
2	< 1,0	< 1,0	< 1,0	4,9	1,3 (27%)	43,6	11,4	< 1,0	171	< 1,0	< 1,0	< 1,0
3	8,4	< 1,0	78,3	5,1	< 1,0	33,9	21,6	< 1,0	179	1,4	< 1,0	66,7
4	18,0	< 1,0	404	12,2	< 1,0	152	19,4	< 1,0	285	3,8	< 1,0	243
5	9,9	< 1,0	258	15,0	< 1,0	149	12,3	< 1,0	418	4,3	< 1,0	507
6	< 1,0	< 1,0	< 1,0	24,4	< 1,0	294	101	1,5 (1%)	3209	23,3	1,6 (7%)	1205
7	9,4	< 1,0	221	11,9	< 1,0	129	31,0	< 1,0	1176	7,3	< 1,0	787
8	19,0	< 1,0	257	15,3	< 1,0	176	29,4	< 1,0	1014	63,8	18,0 (28%)	5388
9	4,7	< 1,0	67,3	2,5	< 1,0	24,4	5,3	< 1,0	260	< 1,0	< 1,0	< 1,0
10	34,6	< 1,0	448	4,3	< 1,0	97,1	29,3	< 1,0	1825	8,4	< 1,0	1233
11	36,2	< 1,0	818	6,5	1,3 (20%)	146	5,3	< 1,0	307	6,3	< 1,0	815
12	17,8	< 1,0	297	6,4	< 1,0	84,4	27,2	< 1,0	631	3,1	< 1,0	350
13	17,5	< 1,0	196	7,0	< 1,0	153	6,8	< 1,0	276	3,5	< 1,0	416
14	17,5	< 1,0	402	8,9	< 1,0	216	20,1	< 1,0	300	2,3	< 1,0	216
15	10,1	< 1,0	260	14,1	< 1,0	162	15,2	< 1,0	498	4,3	< 1,0	550
16	466	43,8 (9%)	10173	489	26,2 (5%)	44076	638	136 (21%)	28685	795	503 (63%)	2254
17	16,2	< 1,0	183	8,5	< 1,0	600	7,4	< 1,0	400	25,5	1,3 (5%)	1008
18	4,7	< 1,0	137	8,8	1,6 (18%)	266	19,6	< 1,0	1127	4,8	< 1,0	475
19	36,0	< 1,0	473	8,1	< 1,0	676	23,0	< 1,0	1294	12,5	< 1,0	1352
20	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
21	< 1,0	< 1,0	< 1,0	7,6	< 1,0	203	7,0	< 1,0	352	5,0	< 1,0	666

¹ não determinado pela baixa quantidade de material particulado ($<0,0001 \text{ g}$).

Tabela 5. Teores pseudototais (PTOT) e trocáveis (TROC) de Pb (mg kg⁻¹) nas amostras de sedimento

Ponto	Mês de coleta							
	Maio		Setembro		Novembro		Janeiro	
	PTOT	TROC	PTOT	TROC	PTOT	TROC	PTOT	TROC
1	95,8	< 0,1	90,8	< 0,1	22,9	< 0,1	127	< 0,1
2	3,9	< 0,1	14,9	< 0,1	19,2	< 0,1	21,4	< 0,1
3	6,8	< 0,1	78,0	< 0,1	15,9	< 0,1	55,4	< 0,1
4	162	< 0,1	118	< 0,1	111	< 0,1	99,4	< 0,1
5	10653	7,1	6268	8,4	9224	11,5	19113	6,3
6	2073	1,7	3867	2,4	1396	3,2	6886	2,3
7	17741	5,1	4348	1,7	3620	2,2	16750	6,0
8	5021	< 0,1	2211	< 0,1	4961	0,7	6307	6,2
9	38,1	< 0,1	42,9	< 0,1	50,7	< 0,1	43,4	< 0,1
10	29,1	< 0,1	40,4	< 0,1	33,4	< 0,1	31,4	< 0,1
11	221	0,7	121	< 0,1	179	< 0,1	78,2	< 0,1
12	273	< 0,1	635	< 0,1	235	< 0,1	475	1,6
13	394	0,2	337	0,2	622	0,2	203	< 0,1
14	904	2,4	261	< 0,1	8549	47,9	1146	0,8
15	2029	2,6	3689	2,4	3950	25,0	6135	3,1
16	21631	471	19638	246	12530	199	24300	241
17	26,4	< 0,1	17,5	< 0,1	18,9	3,3	23,9	< 0,1
18	690	3,4	16,2	< 0,1	740	3,5	686	1,2
19	21,3	< 0,1	16,5	< 0,1	5,6	< 0,1	15,0	< 0,1

(ponto 1 mais argiloso - Tabela 2) e do pH da água (ponto 1 mais alcalino - Figura 1) nas duas nascentes.

Os pontos 2, 3 e 4, situados na mesma linha de drenagem do ponto 1, apresentaram, de maneira geral, acumulação progressiva de Pb na água, com maiores teores para o ponto 4 (Tabela 4). A possibilidade de troca do Pb do sedimento para formas solúveis na água nos pontos 1 a 4 é pequena, pois não se verificaram formas trocáveis do metal nos sedimentos (Tabela 5). A falta de relação entre os meses com maior teor total na água (novembro) e teores pseudototais de Pb nos sedimentos (maio) para o ponto 4 também reflete a alta afinidade do metal às partículas sólidas e o baixo tamponamento do sistema: adsorção específica, com ligação química entre o Pb e a superfície dos colóides³³ dos sedimentos.

Quando os teores pseudototais e trocáveis de Pb nos sedimentos são mais elevados, como encontrado na amostra 16 (saturação dos grupos hidroxilados de adsorção específica da superfície dos colóides),³⁴ verifica-se que a comunicação e o tamponamento entre os sedimentos e a coluna d'água é maior; os maiores teores totais e pseudototais do metal para a água e sedimentos, respectivamente, foram obtidos para a coleta em janeiro. Na adsorção não específica ou por complexo de esfera externa, os metais traços são apenas atraídos eletrostaticamente pelas cargas negativas das argilas e colóides orgânicos dos sedimentos, o que permite a troca pelo Ba²⁺ da solução extratora de BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹²⁸ e torna esse método um bom indicador das formas de Pb e Zn mais facilmente liberadas para a coluna d'água. Por se tratar de uma região com ocorrência de rochas carbonáticas,³² espera-se contínua lixiviação de Ca²⁺ e Mg²⁺ dos solos e na água superficial e subterrânea esses cátions podem facilmente deslocar o Pb²⁺ e o Zn²⁺ adsorvidos por esfera externa nos sedimentos.

Na linha de drenagem representada pelos pontos 1 a 4 verifica-se exemplo típico da influência do teor de argila nos teores pseudototais de Pb dos sedimentos. Na coleta de janeiro, o ponto 3 possuía mais que o dobro de Pb que o ponto 2. Contudo, devido aos menores teores de argila no segundo (94 g kg⁻¹ contra 259 g kg⁻¹ no ponto 3 - Tabela 2), tem-se uma inversão nos teores do metal quando se expressam os resultados apenas em função da fração mais fina (ponto 2 - 228 mg kg⁻¹ de argila e ponto 3 - 214 mg kg⁻¹ de argila). Essa transformação

(Pb do sedimento para a fração argila) foi obtida pela expressão: [(teor pseudototal de Pb do sedimento/teor de argila no sedimento, em g kg⁻¹) x 1000]. Como resultado prático, a fração argila do local 2 (em menor quantidade) está mais contaminada com Pb que o local 3. Essa relação se fundamenta na premissa que os metais traços nos sedimentos estão associados apenas às partículas coloidais (alta área superficial específica e CTC). Um evento de transporte seletivo de sedimentos mais finos da rede de drenagem para o Rio Ribeira iria resultar em uma maior contaminação pelo sedimento removido do ponto 2.

A água subterrânea (ponto 5) apresentou teor total de Pb entre 4,3 e 15,0 µg L⁻¹, sendo o metal encontrado apenas na fração particulada. O sedimento do ponto 5 apresentou elevados teores pseudototais de Pb em todas as amostras, com teores entre 6.268,9 e 19.113,0 mg kg⁻¹. Contudo, os teores trocáveis foram baixos (6,30 a 11,5 mg kg⁻¹). Nesse local, os sedimentos estão continuamente submersos, devido ao preenchimento dos túneis de mineração de cotas inferiores com água. Após 15 anos de finalização das atividades de mineração na área e constante troca de Pb entre sedimentos e coluna d'água (forma solúvel), com a saída contínua do metal mais fracamente ligado à fase sólida, resultou nos baixos níveis na água nos dias atuais e na falta de relação entre teor pseudototal de Pb no sedimento e na água. Dessa forma, a maior fonte de contaminação do Rio Ribeira proveniente das águas subterrâneas seria resultante de atividades que provocam a remobilização de partículas de sedimentos, principalmente argila, aumentando o Pb particulado e total.

A água dos pontos 6, 7 e 8 estava contaminada e os teores totais de Pb foram até 10 vezes acima do valor máximo estabelecido pela PMS 518/2004. O sedimento destes pontos também apresentou elevados teores de Pb total, reflexo da comunicação advinda do ponto 5.

Após o encontro das duas redes de drenagem da área, a água superficial segue em direção ao Rio Ribeira; nesse trecho, em sequência têm-se os pontos 12, 13, 14 e 15 (Tabela 1). De acordo com os dados apresentados por Andrade *et al.*,³⁵ o maior teor de Pb biodisponível (maior mobilidade ambiental, extraído com HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ fervente) foi obtido para os solos argilosos no entorno da fábrica (9.823,5 mg kg⁻¹). Segundo esses autores, a principal fonte da contaminação

desses solos foram as fumaças emitidas pelas chaminés da fábrica (Pb particulado).

Nos sedimentos, os teores pseudototais de Pb dos pontos 12 a 15 foram menores do que dos pontos 6, 7 e 8. Isso sugere que a contaminação proveniente da nascente A é maior que aquela da nascente B, ou seja, houve um efeito de diluição da segunda drenagem (9 a 11). Os solos do lado direito da linha de drenagem, pontos 9 a 11, são arenosos,²⁰ o que refletiu no menor teor de argila desses pontos em relação aos pontos 1 a 4 (Tabela 2). Então, por efeito de mistura do sedimento dessas duas drenagens, a textura dos sedimentos dos pontos 12 a 15 foi intermediária.

O ponto 16 (água pluvial que passa pela fábrica) apresentou os maiores teores de Pb total na água em todas as amostragens, com valores que chegaram a 80 vezes acima do limite estabelecido pela PMS 518/2004. Este ponto é importante na dispersão de Pb, pois, ao contrário dos demais locais de coleta, foram detectados elevados teores solúveis do metal, atingindo 503,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ em janeiro. O sedimento no ponto 16 também apresentou os maiores teores pseudototais (máximo de 24.300,0 mg kg^{-1}) e trocáveis de Pb (máximo de 471,9 mg kg^{-1}). Em estudos preliminares (dados não publicados), o teor de Pb total dos resíduos na forma de pó no pátio da fábrica foi da ordem de 200.000 mg kg^{-1} .

A comparação entre os teores pseudototais de Pb dos sedimentos com diferentes legislações ambientais internacionais indicam que os pontos 5 a 8, 12 a 16 e 18 apresentam resultados acima dos valores orientadores da Espanha (600 mg kg^{-1}), Holanda (530 mg kg^{-1}), EUA (218 mg kg^{-1}) e Canadá (112 mg kg^{-1}). Cotta *et al.*³⁶ também observaram intensa contaminação dos sedimentos do Rio Betari, no Alto Ribeira. Este curso d'água também sofre influência das atividades de mineração, apresentando teor máximo de Pb pseudototal de 7.569,8 mg kg^{-1} .

Os pontos 17 e 19, que correspondem à água do Rio Ribeira, apresentaram teores de Pb total acima de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, na maioria das

amostragens. Entretanto, verifica-se que a maior fração de Pb está na forma particulada (máximo de 5,1% do Pb total está na forma solúvel). Se a água do rio for usada para o consumo humano, a simples decantação do material particulado melhoraria sua potabilidade. Em estudo realizado em 1986 no Rio Ribeira, a 65 km a montante da área de mineração, os teores totais de Pb na água foram baixos e variaram de 0,01 a 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$.¹⁸ A água consumida pelos moradores do entorno da área, referente aos pontos 20 e 21, encontra-se dentro dos padrões nacionais de potabilidade para esse elemento.

Zinco nas amostras de água e de sedimento

Os pontos que apresentaram maiores concentrações de Pb (Tabelas 4 e 5) também apresentaram os teores mais elevados de Zn (Tabelas 6 e 7). A associação desses metais na área é reflexo da composição mineralógica dos minérios, classificados como fontes de Pb-Zn-Ag.¹⁶ O Pb solúvel correlacionou com Zn solúvel da água ($r = 0,79$, $p < 0,001$), da mesma forma que as formas trocáveis desses metais nos sedimentos ($r = 0,98$, $p < 0,001$). Em relação à dinâmica de Pb na água (Tabela 4) verificou-se percentagem muito maior de Zn total na forma solúvel (Tabela 6), o que indica interação mais fraca do segundo metal aos colóides do solo.

No ponto 1 (nascente A) verificou-se apenas Zn na fração total na água em janeiro (3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$). No entanto, não foram detectadas formas solúveis do elemento. O ponto 9 (nascente B) apresentou Zn em três amostragens, sendo que o maior teor total foi de 18,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ em maio. Apesar disso, os teores obtidos se encontram muito abaixo do estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (180 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Portaria 518 (5 mg L^{-1}).

Os pontos 2, 3 e 4 apresentaram baixos teores do metal na água, e o ponto 5, com água subterrânea, apresentou teores totais que variaram de 22,6 a 39,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Como observado para Pb, o ponto 5 apresentou altos teores pseudototais de Zn no sedimento.

Tabela 6. Teores de Zn total (TOT - $\mu\text{g L}^{-1}$), solúvel (SOL - $\mu\text{g L}^{-1}$) e particulado (PAR - $\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de água

Ponto	Mês de coleta											
	Maio			Setembro			Novembro			Janeiro		
TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	
1	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	3,8	< 1,0	nd ¹
2	< 1,0	< 1,0	< 1,0	11,5	6,9 (60%)	55,8	2,7	1,6 (60%)	18,2	< 1,0	< 1,0	< 1,0
3	1,4	< 1,0	4,2	3	3,0 (100%)	nd ²	4,4	1,0 (23%)	29,6	< 1,0	< 1,0	< 1,0
4	1,5	< 1,0	11,9	1,8	1,8 (100%)	nd ²	< 1,0	< 1,0	< 1,0	5,2	< 1,0	365
5	36,4	7,9 (22%)	826	39,2	2,5 (6,4%)	392	22,6	15,4 (68%)	266	34,6	< 1,0	5169
6	< 1,0	< 1,0	< 1,0	12,6	4,6 (37%)	100	23,4	4,0 (17%)	625	11,3	8,0 (71%)	183
7	5,2	2,5 (48%)	71,1	7,5	2,7 (36%)	56,8	4,6	2,4 (52%)	86,3	5,0	< 1,0	500
8	4,7	4,7 (100%)	nd ²	6,2	< 1,0	64,2	5,2	1,9 (37%)	117	15,8	< 1,0	1741
9	18,1	2,0 (11%)	292	5,6	4,9 (88%)	11,4	2,2	2,1 (95%)	6,1	< 1,0	< 1,0	< 1,0
10	21,1	2,5 (12%)	248	< 1,0	< 1,0	< 1,0	5,1	< 1,0	264	4,6	< 1,0	600
11	19,6	19,6 (100%)	nd ²	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
12	12,7	2,6 (20%)	178	10,1	1,5 (15%)	134	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,5	< 1,0	83,3
13	8,3	1,4 (17%)	82,1	3,9	1,1 (29%)	71,8	2,5	1,0 (40%)	71,4	1,2	< 1,0	33,3
14	15,5	4,1 (27%)	278	10,3	1,8 (18%)	232	2,3	< 1,0	20,5	1,6	< 1,0	100
15	5,9	2,9 (49%)	85,7	7,8	4,9 (63%)	36,0	9,2	3,4 (37%)	203,5	17,6	10,4 (59%)	1200
16	472	253 (54%)	5277	672	131 (19%)	51523	631	262 (42%)	21085	958	314 (33%)	4973
17	16,0	1,7 (11%)	172	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	6,6	2,6 (39%)	166
18	2,3	2,2 (96%)	3,7	3,1	3,1 (100%)	nd ²	5,3	2,4 (45%)	175	2,0	< 1,0	125
19	7,7	3,3 (43%)	59,5	5,9	5,9 (100%)	nd ²	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2,1	< 1,0	129
20	887	3,3 (1%)	14369	26,4	6,2 (23%)	631	43,3	13,8 (32%)	983	42,3	< 1,0	137666
21	96,9	24,3 (25%)	4033	91,1	46,8 (51%)	1363	51,2	48,7 (95%)	147	40,9	40,7 (100%)	nd ²

¹ não determinado pela baixa quantidade de material particulado (<0,0001 g). ² aproximadamente 100% do Zn encontrava-se na fração dissolvida (SOL).

Tabela 7. Teores pseudototais (PTOT) e trocáveis (TROC) de Zn (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimento

Ponto	Mês de coleta							
	Maio		Setembro		Novembro		Janeiro	
	PTOT	TROC	PTOT	TROC	PTOT	TROC	PTOT	TROC
1	53,9	<0,1	64,5	<0,1	55,0	<0,1	50,4	<0,1
2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
3	<0,1	<0,1	31,2	<0,1	<0,1	<0,1	2,6	<0,1
4	12,7	<0,1	0,8	0,1	4,1	<0,1	2,7	<0,1
5	2387	1,2	925	7,6	3621	13,7	3829	4,7
6	163	0,9	486	<0,1	160	0,8	625	<0,1
7	1149	0,5	966	<0,1	505	0,6	1167	1,3
8	153	<0,1	103	<0,1	284	0,4	316	2,6
9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,9	<0,1	<0,1	<0,1
10	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
11	6,5	<0,1	6,4	<0,1	9,2	0,3	<0,1	<0,1
12	23,6	<0,1	46,7	<0,1	28,9	1,9	18,1	<0,1
13	149	<0,1	40,8	<0,1	54,5	4,7	18,2	<0,1
14	81,7	<0,1	41,6	<0,1	350	5,7	47,0	<0,1
15	341	1,4	379	1,1	548	4,5	293	<0,1
16	32376	446	41669	261	32960	278	22130	331
17	6,9	4,3	1,4	1,2	2,5	1,7	7,1	<0,1
18	412	0,5	222	0,4	847	4,4	262	<0,1
19	2,4	1,2	1,1	<0,1	0,7	<0,1	3,8	<0,1

O ponto 16 apresentou os maiores teores totais de Zn na água, com elevada participação da fração solúvel (até 54%), e no sedimento. O tamponamento do Zn entre a água e o sedimento é indicado pelas correlações significativas entre o metal solúvel na água e os teores pseudototais ($r = 0,95$, $p < 0,001$) e trocáveis ($r = 0,96$, $p < 0,001$) nos sedimentos. Comparando os resultados dos sedimentos com o teor limite de qualidade estabelecido pela Espanha (3.000 mg kg^{-1}), mais restritivo em relação aos EUA, Holanda e Canadá, observa-se que o ponto 16, em todas as amostragens, e o ponto 5, em novembro e janeiro, são considerados poluídos. Quando se observam os valores recomendados estabelecidos pela Holanda (720 mg kg^{-1}) e pelo EUA (410 mg kg^{-1}) verifica-se a inclusão de vários outros pontos como tendo concentração de Zn no sedimento acima do valor de referência (pontos 6, 8, 13, 14, 15, e 18). Cotta *et al.*³⁶ encontraram teores de Zn nos sedimentos do Rio Betari, afluente do Rio Ribeira, teores pseudototais de Zn variando de 330,0 a $5.497,4 \text{ mg kg}^{-1}$.

Com relação à água distribuída para a população foram verificadas concentrações de Zn, ponto 20 (maio), acima do limite estabelecido pelo CONAMA ($180 \mu\text{g L}^{-1}$). Segundo esse critério, a água desta nascente não poderia ser classificada nas classes 1 e 2.

Para o ponto 21, a forma solúvel de Zn foi mais importante (25 a 100% do total) e no ponto 20 a maior parte se encontra na forma particulada.

CONCLUSÕES

Na maioria dos pontos de coleta, os teores de Pb na água foram superiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Contudo, a água consumida pela população do entorno da fábrica desativada estava dentro dos padrões nacionais de potabilidade. O mesmo não se verificou para a água do Rio Ribeira. Houve acúmulo progressivo do metal na água da linha de drenagem que corta a área de disposição de resíduos da metalurgia. Para o Zn, apenas na coleta de maio os teores na água consumida pela população foram superiores a $180 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os sedimentos contaminados com Pb (teor pseudototal máximo de $19.113,0 \text{ mg kg}^{-1}$) nas linhas de drenagem a montante da fábrica apresentaram baixos teores do metal na forma trocável (máximo de

$47,9 \text{ mg kg}^{-1}$), o que indica sua forte associação com a fração coloidal e baixo tamponamento de formas solúveis na coluna d'água.

Os elevados teores de Pb nos sedimentos e nas águas (máximo de $471,9 \mu\text{g L}^{-1}$) no ponto às margens do Rio Ribeira, de convergência da água pluvial que passa pela fábrica, determinaram que essa forma de contaminação está sendo a mais deletéria para o ambiente.

Em relação à dinâmica de Pb na água verificou-se percentagem muito maior de Zn total na forma solúvel, o que indica interação mais fraca do segundo metal aos colóides do solo.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo pdf, com acesso livre.

REFERÊNCIAS

- Hortellani, M. A.; Sarkins, J. E. S.; Abessa, D. M. S.; Sousa, E. C. P. M.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 10.
- Yabe, M. J. S.; Oliveira, E.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 551.
- Rietzler, A. C.; Fonseca, A. L.; Lopes, G. P.; *Braz. J. Biol.* **2001**, *61*, 363.
- Bosso, S. T.; Enzweiler, J.; Angélica, R.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2008**, *195*, 257.
- Paoliello, M. M. B.; Chasin, A. A. M.; *Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos*, CRA: Salvador, 2001.
- Silva, E. F.; Almeida, S. F.; Nunes, M. L.; Luís, A. T.; Borg, F.; Hedlund, M.; Patinha, C.; Teixeira, P.; *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 5620.
- Oliveira, M. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2007.
- Bosso, S. T.; Enzweiler, J.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 394.
- <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em Outubro 2010.
- Lemes, M. J. L.; Figueiredo, F. P. M.; Pires, M. A. F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 356.
- Jesus, H. C.; Mendonça, A. S. F.; Zandonade, E.; Abreu, E.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 378.
- Santana, G. P.; Barroncas, P. S. R.; *Acta Amaz.* **2007**, *37*, 111.

13. Alves, F. L.; Cadore, S.; Jardim, W. F.; Arruda, M. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 799.
14. Gardolinski, P. C. F. C.; Packer, A. P.; Almeida, C. R.; Giné, M. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 375.
15. Lima, M. C.; Giacomelli, M. B. O.; Stüpp, V.; Roberge, F. D.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 734.
16. Corsi, A. C.; Landim, P. M. B.; *Geociências* **2003**, *22*, 49.
17. Cassiano, A. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.
18. Eysink, G. G. J.; *Rev. CETESB Tec. Amb.* **1988**, *2*, 6.
19. Kummer, L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2008.
20. Barros, Y. J.; Melo, V. F.; Dionísio, J. A.; Caron, L.; Oliveira, E. B.; Azevedo, J. C. R.; Souza, L. C. P.; *R. Bras. Ci. Solo* **2010**, *34*, 1397.
21. Barros, Y. J.; Melo, V. F.; Sautter, K. D.; Buschle, B.; Oliveira, E. B.; Azevedo, J. C. R.; Souza, L. C. P.; *R. Bras. Ci. Solo* **2010**, *34*, 1412.
22. Paoliello, M. M. B.; Capitani, E. M.; Cunha, F. G.; Matsuo, T.; Carvalho, M. F.; Sakuma, A.; Figueiredo, B. R.; *Environ. Res.* **2002**, *88*, 120.
23. Cunha, F. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
24. Maack, R.; *Geografia Física do Estado do Paraná*, Secretaria da Cultura e Esporte do Paraná: Curitiba, 1981.
25. Apha; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation: Washington, 1995.
26. Embrapa; *Manual de métodos de análises de solo*, 2^a ed., Embrapa: Rio de Janeiro, 1997.
27. <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>, acessada em Janeiro 2010.
28. Hendershott, W. H.; Duquete, M.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1986**, *50*, 605.
29. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf>, acessada em Janeiro 2010.
30. http://bvsmms.saude.gov.br/bvsm/publicacoes/portaria_518_2004.pdf, acessada em Outubro 2010.
31. Andrade, M. G.; Melo, V. F.; Gabardo, J.; Souza, L. C. P.; Reissmann, C. B.; *R. Bras. Ci. Solo* **2009**, *33*, 1879.
32. Oliveira, M. A. F.; Maniesi, V.; Teixeira, W.; Daitx, E. C.; *Geologia USP Série Científica* **2002**, *2*, 161.
33. Kalbasi, M.; Racz, G. J.; Rudgers, L. A.; *Soil Sci.* **1978**, *125*, 146.
34. McBride, M. B.; *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press: New York, 1994.
35. Andrade, M. G.; Melo, V. F.; Souza, L.C.P.; Gabardo, J.; Reissmann, C. B.; *R. Bras. Ci. Solo* **2009**, *33*, 1889.
36. Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 40.