

ALESSANDRO COSTA DA SILVA

**NATUREZA FRACTAL DE ÁCIDOS HÚMICOS E MOBILIDADE
DE FERRO, ZINCO E CÁDMIO EM ÁREA DEGRADADA
POR MINERAÇÃO DE CAULIM**

**Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em Solos e
Nutrição de Plantas, para obtenção do
Título “Doctor Scientiae”.**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2001**

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho, em especial ao professor Eduardo de Sá Mendonça, aos conselheiros, ao aluno de IC Frederico Ribeiro, a Meubles Borges Júnior, e aos demais amigos e colegas de laboratório pelo aprendizado e pelo cotidiano convívio: dividindo espaço, desabafos, vidrarias e reagentes (não cabe aqui citá-los, pois poderia esquecer de alguém); e as instituições UFV e CAPES pelo amparo e pela oportunidade. Enfim, a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que fosse possível sua realização.

...desculpem-me, qualquer coisa.

“Qualidade nas determinações analíticas não significa a ausência completa de erros mas na obtenção de resultados uniformes, com exatidão adequada, que permita fazer previsões sob hipóteses de uma distribuição normal. O analista deve não somente conhecer os erros a que está sujeito um dado método como, além disso, saber analisar sua influência sobre os resultados. Quanto aos erros, é claro que é impossível eliminá-los totalmente, mas é uma vantagem termos hábeis para determiná-los, e, assim, termos um conhecimento concreto da segurança dos nossos resultados.”

Ecrschlager/69

BIOGRAFIA

ALESSANDRO COSTA DA SILVA, filho de Raimundo Jorge Estrela da Silva e Maria da Batalha Costa da Silva, nasceu em 17 abril de 1969, na cidade de São Luís, Estado do Maranhão.

Técnico em Química, formado pelo CEFET-MA em 1985 e Químico Industrial pela UFMA, onde diplomou-se em 1990.

Como acadêmico, exerceu atividades como membro do DA nos anos de 1987 e 1988; como Bolsista de Iniciação Científica em 1989, como Monitor I em 1987 a 1989 e como participante de projetos artísticos; recebendo prêmios pelo CEFET-MA, UFMA e pela UFV.

Pós-graduou-se em Engenharia de Materiais pela UFSCar, em Nível de Especialização, em 1991, e em Química Analítica pela UFMA, em Nível de Aperfeiçoamento, em 1992.

Em 1994 ingressou no Curso de Mestrado em Agroquímica, linha de pesquisa: Química Analítica Ambiental, defendendo tese em 1996. Durante o ano de 1995 foi Monitor II.

Em 1997 ingressou no Curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, linha de pesquisa: Impactos Ambientais pelo Uso da Terra. Durante o ano de 1999 foi Coordenador Geral da Associação de Pós-graduação.

No decorrer do seu doutoramento trabalhou com contaminação por metais, em aterros de mineração de caulim e com a teoria fractal aplicada ao estudo conformacional de ácidos húmicos, defendendo tese em 16 de fevereiro de 2001.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1	
DETERMINAÇÃO DE FERRO, ZINCO E CÁDMIO TOTAIS E SOLÚVEIS EM ÁGUA EM ÁREA DEGRADADA POR MINERAÇÃO DE CAULIM	
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	4
2.1. Área de atuação.....	4
2.2. Coleta das amostras.....	5
2.3. Análise das amostras.....	5
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	7
CAPÍTULO 2	
AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO, POR METAIS, EM UM ATERRO DE REJEITOS PROVINDOS DO BENEFICIAMENTO DE CAULIM	
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
2.1. Área de atuação e coleta das amostras.....	21
2.2. Procedimento de análise.....	21
2.3. Análise das amostras.....	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
CAPÍTULO 3	
APLICAÇÃO DA TEORIA FRACTAL NO ESTUDO CONFORMACIONAL DE ÁCIDOS HÚMICOS	
1. INTRODUÇÃO.....	30

2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
2.1. Amostras de AH.....	31
2.2. Suspensão de AH.....	31
2.3. Análise por meio de turbidimetria.....	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
CAPÍTULO 4	
DETERMINAÇÃO DA DIMENSÃO FRACTAL DE ÁCIDOS HÚMICOS POR MEIO DE TURBIDIMETRIA	
1. INTRODUÇÃO.....	39
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
2.1. Amostras de AH.....	40
2.2. Suspensão de AH.....	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
CAPÍTULO 5	
VARIAÇÃO DA DIMENSÃO FRACTAL DE ÁCIDOS HÚMICOS EM FUNÇÃO DA PRESENÇA DE ÍONS Zn^{2+} E Cd^{2+}	
1. INTRODUÇÃO.....	48
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
2.1. Suspensão de AH.....	49
2.2. Determinação de metais.....	49
2.3. Experimento de adsorção.....	49
2.4. Titulação potenciométrica.....	50
2.5. Infravermelho com reflectância difusa (DRIFT).....	50
2.6. Análise turbidimétrica.....	50
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
RESUMO E CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
ANEXO.....	66

RESUMO

SILVA, Alessandro Costa da, DS, Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2001. **Natureza fractal de ácidos húmicos e mobilidade de ferro, zinco e cádmio em área degradada por mineração de caulim.** Professor Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Professores Conselheiros: César Reis, Renildes L. F. Fontes e Maurício P. F. Fontes.

Este trabalho é uma contribuição para avaliar, e uma tentativa de minimizar a contaminação, por metais (Fe, Zn e Cd), de uma área de disposição de resíduo proveniente do processo de branqueamento de caulim. Foram analisadas amostras de água, material particulado, sedimento, vegetação, solo (em 3 profundidades) e do próprio resíduo. Foram feitas determinações da concentração de metais prontamente disponíveis (extração usando água), totais (extração usando ácido) e fracionados (extração seqüencial usando diferentes reagentes). Os resultados revelaram: *i*) metais prontamente disponíveis - contaminação por Fe e Zn e valores preocupantes para Cd; *ii*) metais totais - contaminação por Fe, Zn e Cd em todas as amostras, exceto testemunha; *iii*) metais fracionados - contaminação por Fe e Zn nas diferentes frações geoquímicas estudadas; exceto Cd, na fração óxido. Visando estudar a importância da matéria orgânica do solo, ácidos húmicos (AH), no controle de áreas contaminadas por metais, fez-se estudos sobre as mudanças conformacionais desses ácidos na ausência e presença de metais. As amostras de AH foram extraídas de solo e adquiridas comercialmente. Para o respectivo estudo utilizou-se a teoria dos fractais, por meio da determinação da dimensão fractal (D). Para obtenção do valor D de AH, em suspensão, utilizou-se a técnica de turbidimetria por meio da lei de potência $\tau \propto \lambda^D$ (em que τ é a turbidez, λ é o comprimento de onda e D a dimensão fractal). Primeiramente fez-se testes em AH na ausência de metais (Zn e Cd) variando as condições experimentais (tempo de

agitação e pH). Para verificar a eficiência da agitação na conformação destas partículas fez-se testes utilizando-se agitação magnética e horizontal. Os valores de D obtidos por meio de agitação magnética, apresentaram maior variação entre os tempos de agitação. Já aqueles obtidos em diferentes valores de pH revelaram uma inter-dependência. Os resultados de AH adquiridos comercialmente, diferente de AH extraído de solo, revelaram que o aumento do pH tende a aplainar as partículas, induzindo a menores valores de D. No que tange a adição de metais nas suspensões de AH percebeu-se um aumento nos valores de D, revelando um enovelamento da partícula durante a formação do complexo organo-metálico. Os valores D foram eficientes para representar mudanças conformacionais de complexos AH-metal. Quanto menos solúvel for este complexo maior será a retenção de metais e, conseqüentemente, maior a importância da matéria orgânica no controle da poluição por metais em áreas degradadas por mineração de caulim.

ABSTRACT

SILVA, Alessandro Costa da, DS, Universidade Federal de Viçosa, February of 2001. **Nature fractal of humic acids and iron, zinc and cadmium mobility in degraded land by kaolin mining activities.** Advisor: Eduardo de Sá Mendonça. Committee members: César Reis, Renildes L. F. Fontes e Maurício P. F. Fontes.

This work is a contribution to evaluate the heavy metals (Fe, Zn and Cd) contamination in dumping area that received residues from the cleaning process of kaolin. Samples of soil (3 depth), vegetation, water, suspended material, sediment, and residue were analyzed. In the samples were determined the concentrations of potentially available metals (extraction using water), total metals (simple extraction using acid), and fractioned metals (sequential extraction using different reagents). The results indicated: *i*) potentially available metals – contamination by Fe and Zn and values of Cd considered concern; *ii*) total metals – contamination by Fe, Zn and Cd in the samples, except in the control sample; *iii*) fractioned metals – contamination by Fe and Zn in the different fractions analyzed, except Cd in the oxide fraction. In order to describe the importance of organic matter, humic acids (HA), on the contaminated area by metals, was studied by the conformational changes of humic acids in the absence and presence of metals. The HA samples were extracted from the soil and commercial acquire. It was utilized a fractal theory to determine the fractal dimension (D). To obtain the D value of HA, in suspension, it was used a turbidimetry technique through of the potential law $\tau \propto \lambda^D$, where τ is turbidez, λ is wavelength and D is fractal dimension. HA were analyzed in absence and presence of metals (Zn and Cd) varying experimental conditions (shaking time and pH). To check the efficiency of the shaking on the particles conformation there were made tests utilizing magnetic and horizontal shaking. The D values obtained by magnetic

shaking showed high variation among shaking time. But the data obtained in different pH values showed an inter-dependence. These results of commercial AH showed that the increase of pH induced a smooth surface on the particles (minor D value). The addition of metals in the HA suspensions, induced an increase of D values, revealing a collapsed structure during the formation of metal-organic complex. The D value was efficacy to represent conformation changes of the HA-metal complexes. As less soluble is this complex greater is the retention of HA by the metals and, it is improved the importance of organic matter (HA) on the metal pollution control in degraded land by kaolin mining activities.

INTRODUÇÃO

Embora desde 31 de março de 1998 o Brasil tenha uma nova lei ambiental, estabelecendo sanções penais, civis e administrativas a empresas que provocarem danos ao meio, os problemas ambientais ainda vão ser fonte de preocupação (Dantas, 1998). Principalmente no que se refere a produção “indesejada” de resíduos¹. Devido aos resíduos produzidos por indústrias conterem poluentes inorgânicos (como metais pesados) e/ou orgânicos, a maneira adequada para seu reaproveitamento ou descarte sempre é tema de discussão.

As mineradoras de argilas produzem durante o processo de branqueamento, um resíduo ácido que é alcalinizado por meio de filtros de cal situados na saída do processo. Este tratamento visa precipitar, minimizando os problemas de contaminação por metais, principalmente ferro (Fe), zinco (Zn) e cádmio (Cd). Isto decorre da utilização de Zn, na forma de pó metálico, para reduzir o íon Fe^{3+} a Fe^{2+} , que é solúvel ($\text{Zn}^0 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$). O íon férrico (Fe^{3+}) tende a amarelar o caulim prejudicando sua qualidade. A presença do metal Cd é explicada por ser geoquimicamente semelhante ao Zn, por isso altas concentrações de Zn, em rochas e solos, tendem a indicar presença de Cd (Alloway, 1993; Miller e McFee, 1983). Embora os metais Fe e Zn sejam considerados micronutrientes (Alloway, 1993), esses elementos apresentam toxicidade ao ambiente, quando em altas concentrações (Lindsay, 1979), podendo, em alguns casos, serem disseminados via cadeia alimentar comprometendo a saúde humana (Ma et al., 1997). O metal Cd, diferentemente do Fe e Zn, não apresenta essencialidade, sendo considerado nocivo para os seres vivos (Alloway, 1993).

O resíduo, descartado no branqueamento, é aterrado indiscriminadamente em uma das minas de caulim, isto é, fora das normas técnicas estabelecidas (Cetesb, 1987). O procedimento de aterrar o resíduo, realizado pela empresa, visou solucionar o problema de seu acúmulo na fábrica, pois não pode ser descartado diretamente via

¹ Resíduo ou rejeito, é todo o material resultante de atividades industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, cujas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas podem apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente (ABNT, 1987).

esgoto. Embora não se saiba quais os danos que este resíduo (concentrado em Fe, Zn e Cd) poderá provocar ao solo da área de descarte, bem como as áreas circunvizinhas.

A fração húmica do solo, preferencialmente os ácidos húmicos (AH), representa uma classe de compostos extremamente importantes na qualidade do ambiente (Camargo, 1997). Esses ácidos apresentam componentes importantes na interligação com poluentes, no caso: metais pesados (Rice e Lin, 1994). Compostos organometálicos insolúveis, formados por complexação, são importantes para a química ambiental pois retêm os metais evitando sua disseminação (Tan, 1993).

Uma ferramenta utilizada, para conhecer a conformação de AH, e explicar possíveis mudanças conformacionais em função da presença de metais é a teoria fractal. A tentativa de aproximação desta teoria na descrição do comportamento físico e da reatividade química de AH pode ser bastante promissora. A sua principal contribuição reside na habilidade em conhecer, por meio da determinação da dimensão fractal, a superfície rugosa e distorcida dos AH, responsável pela ligação e adsorção de íons metálicos (Senesi et al., 1997). O grau de irregularidade da superfície exposta de macromoléculas húmicas tem importância nos processos biogeoquímicos, além de influenciar no número, tipo e disponibilidade de sítios reativos e conseqüentemente na interação com minerais e íons metálicos (Stevenson, 1994). Por isto, torna-se relevante: investigar as conseqüências para o meio ambiente de se aterrar indiscriminadamente este rejeito, bem como estudar a importância da conformação dos AH na adsorção de metais.

Neste sentido, pretendeu-se: (i) caracterizar a área do aterro, (ii) determinar a concentração dos metais Fe, Zn e Cd (extraídos com ácidos, extraídos com diferentes reagentes e extraídos com água) nas amostras de solo e vegetação coletadas no aterro, como amostras de água e sedimento coletadas em um açude situado na circunvizinhança e amostra do próprio rejeito, (iii) determinar a dimensão fractal de AH, em diferentes condições experimentais (iv) observar, por meio da variação da dimensão fractal, mudanças conformacionais de AH em função da interação com metais pesados. Estas observações servirão para explicar como estes ácidos atuam na imobilização de metais em áreas contaminadas.

CAPÍTULO 1

DETERMINAÇÃO DE FERRO, ZINCO E CÁDMIO TOTAIS E SOLÚVEIS EM ÁGUA EM UMA ÁREA DEGRADADA POR MINERAÇÃO DE CAULIM

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o primeiro dispositivo legal, visando minimizar os impactos negativos causados por mineração, foi a Lei nº 6938, de 31/08/1981, que através do Decreto Federal nº 88.351, instituiu o Licenciamento Prévio (LP), o Licenciamento de Instalação (LI) e o Licenciamento de Operação (LO).

A partir de 1986 com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº01 (Conama, 1992), estabeleceram-se as definições, responsabilidades, critérios básicos e as diretrizes gerais para o uso e implementação da Avaliação de Impactos Ambientais (AIA) como instrumento de Política Nacional do Meio Ambiente (Bursztyn, 1994). Infelizmente ainda hoje existem empresas que não cumprem as diretrizes impostas pela legislação visando a proteção do ambiente.

A atividade mineradora de argila (como o caulim), por sua própria natureza, implica em alterações das condições ambientais, envolvendo atividades impactantes tanto para o meio físico e biótico como para os aspectos sócio-econômico, cujos reflexos extravasam os limites da mineradora (Williams, et al., 1997).

Segundo Lopes (1998) esta atividade resulta, geralmente, na produção de grandes quantidades de estéril (rejeito, não minério, removido durante a lavra de uma jazida), e de resíduos (rejeito resultante do branqueamento). Estes resíduos terão características físicas e químicas conforme o tipo de minério explorado, apresentando nocividade variável (DE Filippo, 2000).

A mineração de caulim produz, durante o processo de branqueamento, um resíduo que apresenta, dentre outros poluentes, metais pesados, principalmente Fe, Zn e Cd. Este resíduo, no caso da Caulinita Ltda, é aterrado indiscriminadamente, podendo contaminar a área do aterro, bem como o solo, água e plantas de áreas circunvizinhas.

É importante salientar que, embora os metais pesados incluam somente elementos com massa atômica maior que a do Fe ($55,8 \text{ g mol}^{-1}$), isto é, densidade atômica maior que 6 g cm^{-3} (Alloway, 1993), o metal Fe, neste trabalho, será incluído nesta terminologia. Isto deve-se ao fato deste metal tornar-se nocivo aos seres vivos quando em concentrações elevadas (Finch, 1976).

Do ponto de vista químico, este resíduo pode causar sérios impactos ambientais (DE Filippo, 2000) principalmente, quando aterrado sem controle prévio. Visando mitigar estes impactos, Inyang (2000) reforça que o solo utilizado como área de aterro deve conter materiais de baixa permeabilidade como associações de laterita e camadas de argila.

O comportamento destes metais no solo depende não somente de seu nível de contaminação, determinado por meio de seu conteúdo total, mas também de outras formas químicas tornando-os mais móveis (facilmente carregados por distúrbios causados por chuvas) além das propriedades do solo como pH, matéria orgânica e textura (Chlopecka et al., 1996). Solos com maior CTC suportam, em geral, maiores quantidades de metais do que os de menor (Lake, 1987). Cabe ressaltar que as formas de metal adquiridas antropogenicamente, como por indústrias, são mais instáveis, sendo assim mais solúveis e biodisponíveis, quando comparadas àquelas formas naturais, que em geral, encontram-se na forma residual (Naidu et al., 1997) e (Kabata-Pendias e Adriano, 1995).

Neste trabalho, caracterizou-se físico-quimicamente a área do aterro, determinou-se a concentração dos metais Fe, Zn e Cd, totais e solúveis em água, investigando as conseqüências de uma possível contaminação do ambiente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de atuação

O local escolhido foi uma área de aterro, com cerca de 2 ha, em uma das minas de extração de caulim (Mina Quebra-Côco) de propriedade da Caulinita Ltda, situada na Zona da Mata mineira (Figura 1). O solo do local é classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo distroférico, enquanto que na área do aterro tem-se uma mistura de

solo e estéril, que será designado como “material do aterro”.

A pesquisa compreendeu coleta do próprio resíduo, de amostras de material do aterro e vegetação na área do aterro e de água, material particulado em suspensão e sedimento na circunvizinhança. A época de coleta compreendeu o período seco do ano, no dia 11/07/99, houve o reconhecimento da área e escolha dos pontos de amostragem e no dia 13/07/99, a coleta das amostras.

2.2. Coleta das amostras

Foram escolhidos 10 pontos ($P_1 - P_{10}$) para coleta de material do aterro, onde em cada ponto foram coletadas 3 amostras simples com 1 m de espaçamento, originando 1 composta por profundidade (0-20, 20-40 e 40-60cm). Para efeitos comparativos coletou-se amostras de solo em um local a montante do aterro (que não tinha sofrido contribuição do aterro) visando servir de testemunha (T_{0-20} , T_{20-40} , T_{40-60}). Também foram coletadas amostras de vegetação (*Napie* sp. e *Brachiaria* sp.), que se desenvolveu sobre o aterro, amostras de água, material particulado em suspensão e sedimento de margem, coletadas em um açude localizado próximo a mina e amostra do resíduo (*in natura*) coletado em uma cava de descarte situada próximo a área do aterro.

O procedimento de coleta, preparo e estocagem das amostras foi realizado de acordo como descrito por Stoeppler (1992).

2.3. Análise das amostras

As amostras de água foram resfriadas, sendo parte das amostras acidificadas com HCl a pH 2,0; para melhor preservação e outra parte filtrada à vácuo (filtro-membrana de 0,45 μm) para obtenção do material particulado em suspensão (fração coloidal). A fração filtrável compreende àquela solúvel: íons livres, pares iônicos inorgânicos e complexos orgânicos, e a fração coloidal: espécies metálicas ligadas à matéria orgânica de alto peso molecular e espécies metálicas adsorvidas em colóides (Harrison e Laxen, 1980). As amostras de solos foram secas ao ar e peneiradas a 2mm (TFSA), as de sedimento e resíduo foram secas em estufa (105° C) e peneiradas (TFSE).

A vegetação foi seca em estufa (105° C), seccionada em raiz, caule e parte aérea, e triturada.

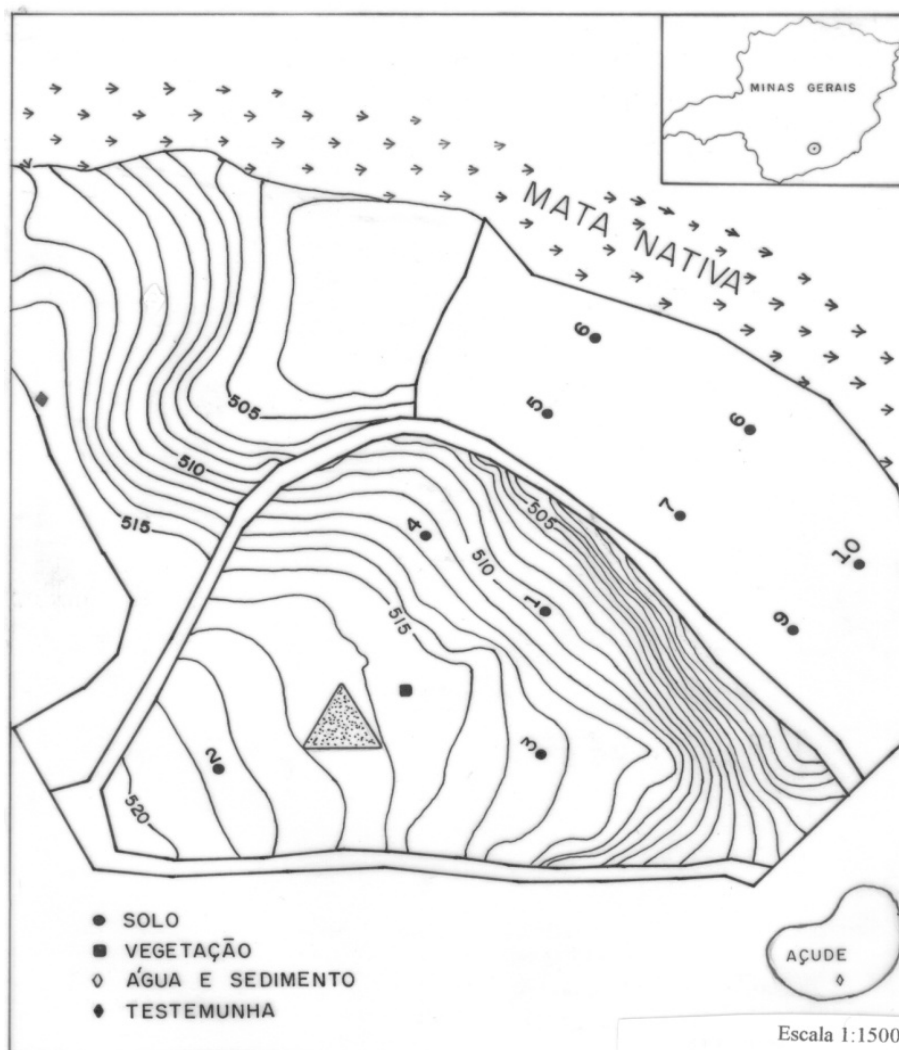


Figura 1 – Localização dos pontos de coleta e da fossa (área triangular).

As amostras de água foram analisadas diretamente e a outra parte, que foi acidificada, sofreu digestão segundo Grenderg et al. (1992). A digestão do material particulado foi conduzida segundo Torres (1992) e a digestão da vegetação foi realizada conforme Allan (1969). Para a determinação de metais extraídos com água (deionizada) nas amostras de material do aterro, sedimento e resíduo, utilizou-se o procedimento descrito por Keller e Védy (1994) e Miller et al. (1986). Fez-se testes de diluição. Utilizou-se para cada 1g de solo (TFSA) os volumes de 25, 10 e 5mL de água nas

razões (solo:água) de 1:25, 1:10 e 1:5. Fez-se testes quanto ao tempo de agitação da mistura (solo-água), nas seguintes proporções: i) 1:25, após 16h de agitação, ii) 1:10 após 16h, iii) 1:10 após 8h, iv) 1:10 após 1h e v) 1:5 após 16h de agitação. Após agitação cada mistura foi centrifugada, filtrada, e determinada a concentração de metais solúveis em água. A determinação de metais totais nas amostras de material do aterro, testemunha, sedimento e resíduo, foi procedida adicionando-se a 1g de TFSA uma mistura (3:1) de HNO₃/HClO₄ concentrados (Rauret, 1998).

Nas amostras de TFSA foram realizadas análise granulométrica e análises químicas como: pH em H₂O e KCl na relação 1:2,5 (solo:líquido), Ca e Mg trocáveis extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ (proporção 1:20) e dosados por EAA, Na e K disponíveis extraídos com HCl 0,05 mol L⁻¹ (proporção 1:10) e dosados por fotometria de chama, Al trocável extraído com KCl 1 mol L⁻¹ (proporção 1:20) e dosados por titulometria, acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) extraída com Ca(OAc)₂ 1 mol L⁻¹ a pH 7,0 (proporção 1:15) e dosada por titulometria, P disponível extraído com Mehlich- 1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) na proporção 1:20 e dosados por colorimetria (Embrapa, 1997; Defelipo e Ribeiro, 1981), e carbono orgânico determinado por digestão com K₂Cr₂O₇ e dosado por titulometria (Yommans e Bremmer, 1988).

A concentração dos metais Fe, Zn e Cd nas amostras foi obtida por meio de espectrofotometria de absorção atômica EAA (GBC 908AA). As análises foram procedidas em triplicata, utilizando-se de ensaios em branco. O material de laboratório, foi previamente enxaguado com HNO₃ a 10 % e lavado com água destilada. Esses procedimentos previnem a contaminação metálica das amostras por reagentes e materiais de laboratório (Taylor e Shiller, 1995).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da granulometria revelam que, em geral, o solo da área é considerado siltoso (Quadro 1). Com isso, é de se esperar que os metais estudados não fiquem tão retidos quanto se o solo fosse argiloso, decorrente de sua alta afinidade com a fração argila do solo (Alloway, 1993, Shuman, 1985). Esta condição favorece a possibilidade de haver um arraste lateral destes elementos para outras áreas e de lixiviação para camadas mais profundas contaminando o lençol freático (Inyang, 2000).

Quadro 1 - Características físico-químicas das amostras

PONTOS DE COLETA (cm)	C _{org} dagkg ⁻¹	Ca cmol _c dm ⁻³	Mg	Na	K	Al	(H ⁺ + Al) cmol _c dm ⁻³	P	areia	silte	argila	pH	
									___	dag kg ⁻¹	___	H ₂ O	KCl
P ₁ (0-20)	0,1	3,1	1,6	34	40	0,027	1,2	8,4	81	17	02	5,8	5,3
P ₁ (20-40)	0,1	27	1,3	47	32	ND	ND	10	55	43	02	7,1	7,1
P ₁ (40-60)	0,1	42	1,1	47	21	ND	ND	11	60	38	02	7,5	7,5
P ₂ (0-20)	0,3	1,2	0,6	42	32	0,13	4,7	4,8	62	32	06	5,1	4,4
P ₂ (20-40)	ND	2,9	0,5	45	12	1,0	2,8	4,7	46	52	02	4,9	4,1
P ₂ (40-60)	0,1	0,3	0,7	54	29	0,054	2,8	5,3	49	46	05	4,9	4,0
P ₃ (0-20)	0,2	1,6	1,2	29	20	0,32	1,9	5,3	61	21	08	5,1	4,3
P ₃ (20-40)	0,6	0,5	0,7	33	26	0,97	2,1	4,5	52	42	06	5,3	4,1
P ₃ (40-60)	0,1	2,5	1,2	29	30	0,54	3,0	23	50	40	10	5,4	4,1
P ₄ (0-20)	0,2	6,1	3,4	33	30	ND	1,6	13	53	44	03	5,8	5,1
P ₄ (20-40)	0,2	34	2,8	47	50	ND	ND	8,2	64	34	02	7,0	7,1
P ₄ (40-60)	0,2	28	2,5	48	19	ND	ND	13	65	33	02	7,0	6,9
P ₅ (0-20)	0,2	2,3	2,5	49	37	0,086	1,2	11	66	28	06	5,9	4,5
P ₅ (20-40)	0,1	2,3	2,7	25	27	0,081	1,1	24	63	31	06	6,0	4,4
P ₅ (40-60)	0,1	2,2	2,0	28	32	0,21	1,3	23	61	33	06	5,8	4,3
P ₆ (0-20)	0,5	1,1	0,8	28	30	0,27	3,2	5,9	43	33	24	5,4	4,3
P ₆ (20-40)	0,4	1,2	0,8	26	39	0,48	2,8	7,7	38	34	28	5,4	4,3
P ₆ (40-60)	0,2	1,3	1,6	34	25	0,7	1,2	14	57	41	02	5,9	4,3
P ₇ (0-20)	0,1	3,6	1,4	31	18	ND	1,5	23	87	10	03	5,7	5,1
P ₇ (20-40)	ND	4,5	1,9	30	22	ND	1,4	22	83	14	03	6,1	5,6
P ₇ (40-60)	ND	3,8	1,8	39	48	ND	1,9	39	76	22	02	5,9	5,4
P ₈ (0-20)	0,2	0,1	0,7	21	31	1,1	2,0	5,8	69	22	09	5,2	4,1
P ₈ (20-40)	ND	1,0	1,5	32	44	1,3	2,2	6,4	61	33	06	5,4	4,5
P ₈ (40-60)	ND	0,7	0,7	34	46	1,2	2,3	7,6	54	41	05	5,4	4,0
P ₉ (0-20)	0,2	1,6	1,6	17	30	0,38	1,6	30	58	30	12	5,4	4,4
P ₉ (20-40)	0,1	5,4	2,6	23	43	0,16	1,0	22	69	19	02	6,0	4,2
P ₉ (40-60)	ND	3,3	2,0	19	39	0,25	1,3	16	72	22	06	5,8	4,5
P ₁₀ (0-20)	0,2	2,3	2,9	28	37	0,19	1,3	42	67	23	10	5,5	4,3
P ₁₀ (20-40)	0,1	5,2	3,0	29	43	0,16	1,0	168	71	22	07	6,0	4,2
P ₁₀ (40-60)	0,1	4,6	2,5	31	44	0,13	0,75	201	80	18	02	6,5	4,8
T (0-20)	0,3	0,5	0,5	47	18	1,4	3,1	3,2	63	26	11	4,8	4,8
T (20-40)	0,2	0,5	0,4	16	32	1,4	2,9	3,5	55	39	06	4,7	4,7
T (40-60)	0,1	ND	0,3	20	15	1,5	2,5	3,7	60	34	06	4,8	4,8
Sedimento	0,9	ND	0,5	35	30	0,16	0,5	2,3	59	30	11	5,5	4,4
Resíduo	NA	62	1,4	59	45	0,013	2,2	25	NA	NA	NA	7,8	7,2

ND = não-detectado.

NA = não-analisado.

Pesquisadores como Chlopecka et al. (1996), enfatizam a importância da textura do solo na disponibilidade dos metais para outros compartimentos ambientais (bióticos ou abióticos).

As análises químicas do material do aterro (Quadro 1) indicam que a área, como um todo, não demonstra problemas com relação a fertilidade, quando comparada aos valores de solos agricultáveis (Ribeiro et al., 2000), apesar dos baixos valores de carbono orgânico (C_{org}) e P disponível. Isto ocorreu devido a época de coleta coincidir com o tratamento do solo (adição de calcário e adubo) promovido pela empresa visando a recuperação e revegetação da área. Este projeto, imposto pela FEAM-MG (Fundação Estadual do Meio Ambiente) e com apoio da SIF/UFV, consiste da adição de calcário e adubo, implementação de trabalhos topográficos (curvas de nível, talude de contenção e dissipadores de energia) e utilização de sistemas agroflorestais como o plantio de mudas de várias espécies vegetais (consoiciando-se árvores, gramíneas e leguminosas).

Os resultados referentes às análises de pH (Quadro 1), revelam que os valores de pH mais elevados promoveram a hidrólise do Al trocável, reduzindo seus teores. Os valores de pH do sedimento (5,5 e 4,4; para determinação em H_2O e KCl, respectivamente) e do resíduo (7,8 e 7,2) indicam predominância de cargas negativas na fração argila. O pH da água (6,5) apresentou-se dentro da faixa (6 – 9) para águas classe 2 segundo os critérios do Conama (1992). Esta faixa de pH para águas favorece a precipitação de parte dos metais. Este comportamento foi comprovado pela presença, de metais, em altas concentrações no material particulado em suspensão ($7,1 \text{ dag kg}^{-1}$, 755 e $47 \mu\text{g g}^{-1}$, para Fe, Zn e Cd, respectivamente) quando comparado a valores, médios mundiais, de referência ($5,8 \text{ dag kg}^{-1}$, 350 e $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$, para Zn e Cd, respectivamente) conforme Martin e Meybeck (1979).

As concentrações de Fe, Zn e Cd nas amostras de água sem digestão: $0,38$; $< 0,03$ e $< 0,03 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, foram próximo daquela permitida pela legislação: $0,30$; $0,18$ e $0,001 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (Conama, 1992). Já as concentrações destes metais na água após digestão ($0,71$; $0,4$ e $0,12 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) foram acima. Esta situação comprova a contaminação da água por estes metais, enfatizando o Cd, cujo valor excedeu 100 vezes o valor de referência. Os resultados obtidos pela análise da água (com e sem digestão) confirmam que a atividade da mineradora tende a

contaminar e, conseqüentemente, provocar danos ao ambiente aquático (DE Filippo, 2000). É bom salientar que, devido a propriedade de bioacumulação, a persistência destes metais, garante seus efeitos a longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões (Tavares e Carvalho, 1992).

As concentrações de Fe na vegetação (438, 93 e 434 $\mu\text{g g}^{-1}$, para raiz, caule e parte aérea, respectivamente) ficaram abaixo do valor de referência: 2250 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tanaka et al., 1966), enquanto as de Zn (645, 594 e 92 $\mu\text{g g}^{-1}$, para raiz, caule e parte aérea, respectivamente) ficaram acima da faixa considerada aceitável: 8 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Allaway, 1969). Já as concentrações de Cd (0,6; 0,2 e $< 0,03\mu\text{g g}^{-1}$ para raiz, caule e parte aérea, respectivamente) ficaram dentro da faixa aceitável: 0,2 a 0,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Allaway, 1969). O Cd encontra-se mais retido nas raízes, o Zn tem uma distribuição mais uniforme entre as partes da planta, e o Fe encontra-se, preferencialmente, nas raízes e parte aérea (Melo, 1999). Este comportamento pode ser confirmado pelos resultados vistos acima.

Os resultados apresentados no Quadro 2, mostram que as concentrações de Fe, Zn e Cd no sedimento alcançaram valores acima do valor de referência: 4,1 dag kg^{-1} , 95 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (Salomons e Förstner, 1984). No sedimento, a concentração de Cd, foi 7 vezes acima do valor referência, e no resíduo as concentrações de Zn e Cd, que foram 66 e 28 vezes, respectivamente, acima dos valores referência. A determinação de metais nestas amostras é de importância particular em estudos geoquímicos e ambientais (Agemian e Chau, 1975). Mesmo que a concentração de metais na coluna d'água esteja baixa, a análise do sedimento certamente indicará a presença de metais que podem ter sido lançados em períodos anteriores (Torres, 1992). Por essa razão, esse material tem sido muito utilizado para se avaliar a poluição por metais, uma vez que os sedimentos atuam como compartimento concentrador de poluentes (Förstner e Wittmann, 1981).

Comparando os resultados das concentrações totais de metais no material do aterro (Quadro 2) com o valor de referência na litosfera: 5,1 dag kg^{-1} , 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, para Fe, Zn e Cd, respectivamente, (Lindsay, 1979), percebe-se que todos os pontos amostrados apresentaram contaminação por Zn e Cd, enquanto somente os pontos: P₁ (0-20 e 20-40), P₃ (40-60), P₄ e P₇ apresentaram contaminação por Fe. Cabe ressaltar

que a presença, dos metais Zn e Cd em concentrações acima de 300 e 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, caracteriza uma situação de extrema poluição (Kabata-Pendias e Adriano (1995). Com base nestas informações, as condições mais críticas ocorreram nos pontos P₁, P₄ e P₇, explicada pela declividade e a proximidade destes pontos em relação ao aterro, indicando que houve um arraste e conseqüentemente uma concentração de metais nestes pontos (Figura 1).

Quadro 2 - Concentração total dos metais Fe, Zn e Cd ^a

PONTOS (cm)	Fe total (dag kg ⁻¹)	Zn total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd total ($\mu\text{g g}^{-1}$)
P ₁ (0-20)	5,8 ± 1	1080 ± 70	5,3 ± 0,4
P ₁ (20-40)	5,2 ± 1,5	2150 ± 350	4,8 ± 0,2
P ₁ (40-60)	2,7 ± 0,1	1900 ± 500	4,4 ± 0,1
P ₂ (0-20)	4,4 ± 0,2	217 ± 35	3,6 ± 0,1
P ₂ (20-40)	3,2 ± 0,2	180 ± 26	2,9 ± 0,0
P ₂ (40-60)	3,4 ± 0,7	160 ± 41	3,4 ± 0,7
P ₃ (0-20)	4,4 ± 0,3	310 ± 50	4,1 ± 0,2
P ₃ (20-40)	3,3 ± 0,2	180 ± 17	3,9 ± 0,2
P ₃ (40-60)	5,4 ± 1,5	200 ± 94	5,2 ± 0,9
P ₄ (0-20)	7,3 ± 1,2	950 ± 110	4,1 ± 0,4
P ₄ (20-40)	6,8 ± 1	1200 ± 180	4,9 ± 0,6
P ₄ (40-60)	6,8 ± 1,4	1100 ± 95	3,9 ± 1
P ₅ (0-20)	3,6 ± 0,4	240 ± 32	3,6 ± 0,8
P ₅ (20-40)	3 ± 0,2	160 ± 25	3,8 ± 0,0
P ₅ (40-60)	3,6 ± 0,1	130 ± 36	3,3 ± 0,2
P ₆ (0-20)	3,5 ± 1,2	120 ± 22	3,7 ± 0,1
P ₆ (20-40)	3,8 ± 0,4	150 ± 18	3,5 ± 0,6
P ₆ (40-60)	3 ± 0,7	165 ± 20	3,2 ± 0,5
P ₇ (0-20)	6,2 ± 2	567 ± 98	3,6 ± 0,1
P ₇ (20-40)	6,4 ± 2,1	975 ± 100	4,8 ± 0,2
P ₇ (40-60)	6,9 ± 1,9	1050 ± 130	5,0 ± 0,0
P ₈ (0-20)	2,8 ± 0,0	117 ± 9	3,7 ± 0,0
P ₈ (20-40)	2,5 ± 0,0	100 ± 12	3,3 ± 0,5
P ₈ (40-60)	2,2 ± 0,1	98 ± 5	3,9 ± 0,2
P ₉ (0-20)	4,2 ± 0,3	220 ± 15	3,6 ± 0,1
P ₉ (20-40)	2,7 ± 0,0	250 ± 30	3,3 ± 0,1
P ₉ (40-60)	3 ± 1	170 ± 45	3,2 ± 0,2
P ₁₀ (0-20)	4,2 ± 0,0	275 ± 50	4,5 ± 0,0
P ₁₀ (20-40)	3,9 ± 0,2	150 ± 45	4,4 ± 0,1
P ₁₀ (40-60)	2,9 ± 0,1	160 ± 20	4,6 ± 0,4
T (0-20)	1,5 ± 0,1	82 ± 10	2,1 ± 0,2

Quadro 2, continuação

T (20-40)	1,3 ± 0,0	76 ± 4	2,0 ± 0,2
T (40-60)	1,1 ± 0,1	83 ± 12	1,9 ± 0,3
Sedimento	5,2 ± 1,5	150 ± 10	2,2 ± 0,7
Resíduo	3,3 ± 0,0	6250 ± 190	8,5 ± 1,2

^a Média ± desvio-padrão.

Valores de referência em amostras de sedimento: 4,1 dag kg⁻¹, 95 µg g⁻¹ e 0,3 µg g⁻¹, para Fe, Zn e Cd, respectivamente (Salomons e Förstner, 1984).

Valores de referência na litosfera: 5,1 dag kg⁻¹, 80 µg g⁻¹ e 0,2 µg g⁻¹, para Fe, Zn e Cd, respectivamente, (Lindsay, 1979),

Visando checar possíveis variações no acúmulo de metais no perfil do solo, e sua possível movimentação, fez-se testes entre as três profundidades amostradas (0-20, 20-40 e 40-60cm). Pela análise de variância para os metais Fe, Zn e Cd (totais) em função da profundidade (Quadro 3), percebe-se que não houve variação significativa das concentrações destes metais entre as profundidades. Este comportamento, pode ser explicado devido as amostras de material do aterro terem sofrido revolvimentos durante o aterramento do resíduo. Para se confirmar a contribuição do aterro na possível contaminação, por metais, do lençol freático seria necessário a coleta de amostras em camadas mais profundas (maior que 1 metro).

Quadro 3 - ANOVA para os metais Fe, Zn e Cd (totais) em função da profundidade

VARIÁVEL	0 – 20 cm	20 – 40 cm	40 – 60 cm	F	P
Fé	3,78 ± 1,76	3,36 ± 1,93	3,22 ± 2,19	0,657	ns
Zn	252 ± 192	310 ± 377	312 ± 414	0,535	ns
Cd	3,51 ± 0,87	3,62 ± 1,10	3,60 ± 1,23	0,329	ns

^{ns} não-significativo pelo teste F a 5%.

Em relação a testemunha, percebe-se que as concentrações de Fe foram 5 vezes menor que o valor de referência (5,1dag kg⁻¹). Percebe-se, para Zn, que as concentrações ficaram próximas ao valor de referência (80µg g⁻¹) e para Cd, ficaram acima do valor (0,2µg g⁻¹), embora a concentração de Cd nestas amostras tenha caído pela metade em comparação aquelas obtidas nos pontos amostrados. Isto revela que

embora esta amostra tenha sido coletada a montante do aterro ainda sofreu contribuição por metais possivelmente devido a ação do vento. A elevada concentração dos metais Zn e Cd no resíduo (6250 e $8,5 \mu\text{g g}^{-1}$) suportam a preocupação da sociedade com o descarte, fora das normas, deste material para o meio ambiente.

Analisando os resultados dos metais extraídos com água no material do aterro (Quadro 4) percebe-se que em todos os testes (1:25, 16h; 1:10, 16h; 1:10, 8h; 1:10, 1h; 1:5, 16h) a concentração de Cd ficou abaixo de $0,05\mu\text{g g}^{-1}$. Embora a concentração de Cd tenha sido baixa, os resultados não descartam uma contaminação ambiental, dada sua elevada toxicidade (Alloway, 1993). Este metal, na forma prontamente disponível, mesmo em baixas concentrações, é preocupante tanto pela possibilidade de lixiviação quanto de uma absorção pelas plantas (Mann e Ritchie, 1993). Em relação aos demais metais percebe-se que, em todos os testes, os maiores valores para Fe ocorreram nos pontos P₁, P₄, P₇, P₉ e P₁₀, sendo o teste 1:10 16h aquele que apresentou maiores concentrações. Já os maiores valores para Zn ocorreram nos pontos P₁, P₄ e P₇. A explicação para a presença dos metais Fe, Zn e Cd, preferencialmente nos pontos P₁, P₄ e P₇, deve-se a sua declividade em relação a área do aterro. A amostra testemunha (Quadro 4) apresentou baixas concentrações de Fe e Cd (abaixo de $0,05\mu\text{g g}^{-1}$) para todos os testes, enquanto que as concentrações de Zn foram maiores somente para o teste 1:25 após 16h de agitação.

Na análise dos resultados para o sedimento (Quadro 4) percebe-se, que em todos os testes as concentrações de Cd ficaram abaixo de $0,03\mu\text{g g}^{-1}$, enquanto as de Fe foram acima deste valor. Já para o Zn percebe-se que somente nos testes 1:25 e 1:5, após 16h, as concentrações ficaram acima de $0,03\mu\text{g g}^{-1}$. Estes resultados indicam que este compartimento sofreu influência, por metais, da área de aterro. A presença destes metais nestas amostras são preocupantes pois fenômenos como ressuspensão, podem acarretar, na água, aumento de turbidez, oxidação e liberação destes metais (Yanful, 2000).

No resíduo, a concentração dos metais extraídos com água (Quadro 4) foi, em geral, baixa (exceto o Zn) possivelmente explicado pelo alto pH (7,2) facilitando a imobilização destes metais por meio de precipitação (Lindsay, 1979).

Quadro 4 - Concentração de metais extraídos com água ($\mu\text{g g}^{-1}$)^a

PONTOS ^b	Fe(1:25,16h)	Fe (1:10, 16h)	Fe (1:10, 8h)	Fe (1:10, 1h)	Fe (1:5, 16h)
P ₁ (0-20)	0,1 ± 0,05	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,08 ± 0,0
P ₁ (20-40)	0,08 ± 0,0	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,1 ± 0,0
P ₁ (40-60)	0,2 ± 0,05	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,4	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,05
P ₂ (0-20)	<0,05	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	<0,05	<0,05
P ₂ (20-40)	<0,05	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,07	<0,05	<0,05
P ₂ (40-60)	0,1 ± 0,05	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	<0,05	<0,05
P ₃ (0-20)	<0,05	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	<0,05	<0,05
P ₃ (20-40)	<0,05	0,1 ± 0,0	<0,05	<0,05	<0,05
P ₃ (40-60)	<0,05	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	<0,05	<0,05
P ₄ (0-20)	0,08 ± 0,0	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,08 ± 0,0
P ₄ (20-40)	0,1 ± 0,0	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,3	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0
P ₄ (40-60)	0,1 ± 0,05	0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,02
P ₅ (0-20)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₅ (20-40)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₅ (40-60)	0,1 ± 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₆ (0-20)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₆ (20-40)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₆ (40-60)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₇ (0-20)	0,08 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,07	0,08 ± 0,0	0,1 ± 0,0
P ₇ (20-40)	0,1 ± 0,02	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,07	0,2 ± 0,05
P ₇ (40-60)	0,1 ± 0,03	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,0
P ₈ (0-20)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₈ (20-40)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₈ (40-60)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
P ₉ (0-20)	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0	<0,05	<0,05	0,1 ± 0,0
P ₉ (20-40)	0,8 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,3	0,3 ± 0,1	2,9 ± 0,6
P ₉ (40-60)	0,8 ± 0,3	1,0 ± 0,4	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0	2,0 ± 0,8
P ₁₀ (0-20)	0,7 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
P ₁₀ (20-40)	1,2 ± 0,7	0,9 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,5 ± 0,1	1,8 ± 0,3
P ₁₀ (40-60)	1,4 ± 1,0	1,4 ± 0,7	1,0 ± 0,3	0,2 ± 0,0	2,0 ± 0,5
T (0-20)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
T (20-40)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
T (40-60)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sedimento	0,7 ± 0,2	0,1 ± 0,07	0,3 ± 0,0	0,08 ± 0,0	0,8 ± 0,3
Resíduo	0,4 ± 0,1	0,8 ± 0,3	0,5 ± 0,4	0,2 ± 0,0	0,5 ± 0,2
PONTOS	Zn (1:25,16h)	Zn (1:10,16h)	Zn (1:10, 8h)	Zn (1:10, 1h)	Zn (1:5, 16h)
P ₁ (0-20)	3,6 ± 1,3	2,2 ± 0,8	2,0 ± 0,2	1,1 ± 0,3	7,5 ± 2,3
P ₁ (20-40)	6,8 ± 0,2	10 ± 3,8	8,5 ± 1,2	8 ± 2	5,5 ± 2,0
P ₁ (40-60)	3,9 ± 0,1	8,5 ± 2,2	6 ± 2	6 ± 1,8	6,0 ± 1,5
P ₂ (0-20)	1,6 ± 0,9	1,3 ± 1,5	0,8 ± 0,3	0,8 ± 0,2	1,9 ± 2,0
P ₂ (20-40)	1,2 ± 0,5	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0	1,0 ± 0,08
P ₂ (40-60)	0,9 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0	1,3 ± 0,2
P ₃ (0-20)	0,5 ± 0,2	0,2 ± 0,05	0,1 ± 0,0	<0,03	0,8 ± 0,1
P ₃ (20-40)	0,2 ± 0,05	<0,03	<0,03	<0,03	0,1 ± 0,0

Quadro 4, Continuação

P ₃ (40-60)	0,2 ± 0,05	<0,03	<0,03	<0,03	0,1 ± 0,05
P ₄ (0-20)	5,6 ± 1,3	5,8 ± 0,2	5,1 ± 0,02	3,4 ± 0,9	9,5 ± 0,7
P ₄ (20-40)	4,8 ± 0,07	7,2 ± 0,1	7,0 ± 1,8	8,2 ± 1,0	4,8 ± 0,5
P ₄ (40-60)	7,4 ± 0,4	9 ± 3	6,7 ± 0,9	8 ± 1,5	7,1 ± 1,1
P ₅ (0-20)	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,0	<0,03	<0,03	0,1 ± 0,0
P ₅ (20-40)	0,2 ± 0,1	<0,03	<0,03	<0,03	0,08 ± 0,0
P ₅ (40-60)	0,1 ± 0,05	<0,03	<0,03	<0,03	0,08 ± 0,0
P ₆ (0-20)	0,2 ± 0,1	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₆ (20-40)	0,1 ± 0,05	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₆ (40-60)	0,3 ± 0,2	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₇ (0-20)	11 ± 1,4	13 ± 2	10 ± 1,2	8,5 ± 2,0	20 ± 5
P ₇ (20-40)	14 ± 2,6	14 ± 3	12 ± 1,4	8,5 ± 3,1	23 ± 7
P ₇ (40-60)	20 ± 2,3	28 ± 10	18 ± 3,5	17 ± 1,5	30 ± 10
P ₈ (0-20)	0,9 ± 0,4	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,07	<0,03	0,2 ± 0,08
P ₈ (20-40)	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,0	<0,03	<0,03	0,1 ± 0,0
P ₈ (40-60)	0,2 ± 0,08	0,1 ± 0,07	<0,03	<0,03	0,1 ± 0,0
P ₉ (0-20)	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0	<0,03	<0,03	<0,03
P ₉ (20-40)	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0	<0,03	<0,03	<0,03
P ₉ (40-60)	0,2 ± 0,1	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₁₀ (0-20)	0,2 ± 0,08	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₁₀ (20-40)	0,3 ± 0,1	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₁₀ (40-60)	0,4 ± 0,1	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
T (0-20)	0,1 ± 0,1	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
T (20-40)	0,08 ± 0,02	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
T (40-60)	0,08 ± 0,0	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Sedimento	0,2 ± 0,08	<0,03	<0,03	<0,03	0,2 ± 0,1
Resíduo	41 ± 3,2	40 ± 12	39 ± 1,0	28 ± 2,7	42 ± 10
PONTOS ^b	Cd (1:25,16h)	Cd (1:10,16h)	Cd (1:10, 8h)	Cd (1:10, 1h)	Cd (1:5, 16h)
P ₁ (0-20)	<0,05	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₁ (20-40)	<0,03	0,08 ± 0,0	<0,03	<0,03	0,08 ± 0,0
P ₁ (40-60)	<0,03	0,08 ± 0,05	<0,03	<0,03	0,08 ± 0,02
P ₂ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₂ (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₂ (40-60)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₃ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₃ (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₃ (40-60)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₄ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₄ (20-40)	<0,03	0,08 ± 0,02	<0,03	<0,03	0,08 ± 0,03
P ₄ (40-60)	<0,03	0,08 ± 0,01	<0,03	<0,03	0,08 ± 0,02
P ₅ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₅ (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₅ (40-60)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₆ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₆ (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₆ (40-60)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03

Quadro 4, Continuação

P ₇ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₇ (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,05 ± 0,0
P ₇ (40-60)	<0,03	0,05 ± 0,01	<0,03	<0,03	0,05 ± 0,0
P ₈ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₈ (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₈ (40-60)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₉ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₉ (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₉ (40-60)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₁₀ (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₁₀ (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
P ₁₀ (40-60)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
T (0-20)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
T (20-40)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
T (40-60)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Sedimento	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Resíduo	0,2 ± 0,05	0,1 ± 0,05	0,08 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,1 ± 0,02

^a Média ± desvio-padrão.

^b Unidade (cm).

A elevação do pH do resíduo foi devido ao tratamento, no final do processo, do efluente (líquido ou sólido) com filtros de cal. Atualmente, o COPAM (Conselho de Proteção Ambiental) obriga que sejam feitas, tratamento dos efluentes sólido (como os rejeitos aqui estudados) visando minimizar seu grau de toxidez. Dependendo do tipo de rejeito estes devem ser aterrados, de acordo com as normas técnicas estabelecidas por órgãos competentes, visando evitar a contaminação do solo e de águas subterrâneas.

O Quadro 5 apresenta a análise de variância para os metais Fe e Zn extraídos com água em função das profundidades amostradas. Os resultados não apresentam os valores para o Cd devido este metal apresentar concentrações abaixo de 0,03 μg g⁻¹.

Quadro 5 - ANOVA para os metais Fe e Zn (disponíveis) em função da profundidade

VARIÁVEL	0 – 20 cm	20 – 40 cm	40 – 60 cm	F	P
Fe-1:25 (16h)	0,14 ± 0,19 ^a	0,24 ± 0,38	0,28 ± 0,43	0,394	ns*
Fe-1:10 (16h)	0,22 ± 0,18	0,40 ± 0,37	0,47 ± 0,47	0,497	ns*
Fe-1:10 (08h)	0,19 ± 0,17	0,38 ± 0,41	0,37 ± 0,37	0,662	ns*
Fe-1:10 (01h)	0,12 ± 0,13	0,23 ± 0,21	0,19 ± 0,16	1,029	ns
Fe-1:05 (16h)	0,08 ± 0,01	0,51 ± 0,95	0,44 ± 0,76		s
Zn-1:25 (16h)	2,22 ± 3,39	2,60 ± 4,40	3,06 ± 6,02	0,087	ns
Zn-1:10 (16h)	2,10 ± 4,00	2,95 ± 5,01	4,20 ± 8,56	0,072	ns*
Zn-1:10 (08h)	1,69 ± 3,15	2,56 ± 4,39	2,86 ± 5,61	0,203	ns
Zn-1:10 (01h)	1,36 ± 2,60	2,30 ± 3,81	2,87 ± 5,46	0,409	ns
Zn-1:05 (16h)	4,08 ± 6,37	3,17 ± 6,88	4,09 ± 8,97	0,054	ns

^a média ± desvio padrão.

*casos em que as variâncias foram heterogêneas por t-Bartlet a 5%. Usou-se dados log-transformados.

^{ns} não significativo pelo teste F a 5%.

Percebe-se que em todos os testes não houve diferença significativa entre as profundidades para as concentrações de Zn. Embora tenha se observado, para todos os testes, uma baixa concentração de Fe na superfície do material do aterro (Quadro 4), não houve diferença significativa entre as profundidades, exceto na extração 1:5 após 16h de agitação. A explicação para este caso foi devido a quase ausência de Fe na superfície durante o teste, principalmente nos pontos P₉ e P₁₀ (Quadro 4).

Para testar as diferenças nas profundidades entre a amostragem e os regimes de diluição e tempos de agitação (Quadro 6) foi empregado uma análise de variância (ANOVA) sobre um fatorial incompleto de acordo com Snedecor e Cochran (1980). Também foi empregado um análise multivariada por meio de Análise de Componentes Principais (PCA) baseada em matriz de correlação visando uma exploração geral dos efeitos dos regimes de diluição de tempos de agitação na concentração de metais das amostras de material do aterro (Everitt e Dunn, 1991).

Quadro 6 – Análise de componentes principais da matriz de correlação da concentração de metais pesados em diferentes regimes de diluição e agitação

Variáveis	Fator 1	Fator 2
Fe- 1:25,16h	-0,059	-0,830
Zn- 1:25, 16h	0,905	0,245
Fe- 1:5, 16h	-0,085	-0,775
Zn- 1:5, 16h	0,840	0,293
Cd- 1:5, 16h	0,561	-0,305
Fe- 1:10, 16h	0,404	-0,837
Zn- 1:10, 16h	0,932	0,211
Cd- 1:10, 16h	0,561	-0,305
Fe- 1:10, 8h	0,048	-0,308
Zn- 1:10, 8h	0,950	0,188
Fe- 1:10,1h	0,688	-0,579
Zn- 1:10, 1h	0,961	0,140
Proporção total da variância	0,458	0,238

O primeiro fator revela a alta correlação positiva entre teor de Zn, independentemente dos regimes de diluição e/ou agitação. Percebe-se uma correlação negativa entre estas variáveis e o teor de Fe na diluição 1:25 e 1:5 após 16h. Pela descrição (Quadro 6) conclui-se que diferenças na diluição e agitação tem efeito no teor de Fe, mas não no teor de Zn. O fator 2 sugere que os teores de Fe aumentaram com o tempo de agitação, devido o aumento da cinética das partículas. Também observou-se que as diferenças entre os pontos foram maiores do que as diferenças entre as profundidades dentro dos pontos.

Pode-se concluir que, em geral, a situação da área reflete: *i*) uma preocupação no que diz respeito aos metais, extraídos com água, encontrados no material de aterro, pois distúrbios causados por chuvas podem disseminá-los para outras áreas de baixada; *ii*) uma condição de perigo em relação aos metais totais principalmente no resíduo, pois poderão ser liberados diante a mudanças nas condições ambientais. A presença destes metais na água, sedimento e vegetação indicam que estes poluentes já estão sendo disponibilizados e absorvidos por outros compartimentos ambientais.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO, POR METAIS, DE UM ATERRO DE REJEITOS PROVINDOS DO BENEFICIAMENTO DE CAULIM.

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos caulins, por apresentarem contaminantes, como Fe, que comprometem sua alvura (qualidade) sofrem branqueamento por meio da adição de produtos químicos. Ressalta-se que este minério raramente é encontrado puro, pois frequentemente contém teores de Fe (Jepson, 1988).

A presença de Fe torna o caulim vermelho-amarelado, dificultando sua aplicação comercial, principalmente em papéis, devendo, portanto, ser retirado (Santos, 1989). Embora para aplicação em outros fins, como cerâmica artística e carga, a presença de Fe não seja prejudicial (Herbillon, 1988).

A quantidade de Fe presente no caulim pode variar de 0,2 a 1,0 % sem afetar significativamente a qualidade do caulim para revestimento em papel (D' Almeida, 1991). Para caulins com teor de Fe acima de 1% é indicado a adição de produtos químicos como Zn na forma de pó, visando a redução da forma trivalente (Fe^{3+}) para divalente (Fe^{2+}), que é solúvel (Ampiam, 1979). Devido a utilização destes produtos, o resíduo proveniente do branqueamento contém uma série de poluentes, dentre eles os metais Fe, Zn e Cd.

Como visto no capítulo 1, a mineradora Caulinita aterra, indiscriminadamente, o resíduo gerado após o branqueamento. Este resíduo está favorecendo um enriquecimento, por Fe, Zn e Cd, na área do aterro. Isto foi confirmado pela determinação da concentração total destes metais no material do aterro (Capítulo 1). Entretanto, faz-se necessário saber a extensão com que estes metais estão comprometendo o solo.

A determinação da concentração de metais totais, constitui um procedimento para se avaliar uma determinada contaminação. Porém, é insuficiente para determinar outras formas químicas destes metais definindo níveis potenciais de risco e diagnosticar o impacto que podem causar ao meio (Song et al., 1999). A proporção que o solo com

baixos níveis de metais vai sendo, gradativamente, contaminado, as formas que antes estavam indisponíveis, transformam-se da forma residual (associadas a silicatos) para formas disponíveis (associados à óxidos e carbonatos) e biodisponíveis (trocável e solúvel), induzindo a contaminação do solo, água e plantas de áreas circunvizinhas (Chlopecka et al., 1996).

Para melhor avaliar o efeito dos metais no ambiente, é necessário, em vez de extração simples, fazer extrações sequenciais, pois fornecem informações sobre as formas (frações) geoquímicas nas quais esses elementos se encontram no solo (Howard e Vandenbrink, 1999; Petruzzelli et al., 1985). O procedimento envolve a adição sucessiva de reagentes químicos conhecidos que extraem seletivamente ou dissolvem as várias fases que compõem a amostra (Miller et al., 1986).

O método fornece informações a respeito das formas químicas e da proporção de metal que é solubilizado por um extrator específico, caracterizando aqueles metais mais ou menos disponíveis (Tessier et al., 1979), embora estes extratores não sejam tão seletivos (Rauret, 1998) e problemas de reabsorção e precipitação dos metais extraídos podem ocorrer. Por esta razão, alguns metais associados à mesma forma química podem não ser totalmente extraídos por um determinado extrator (Rudd et al., 1988), e aqueles utilizados para extrair metais associados a uma determinada forma química podem, em alguns casos acabar extraído de outras formas (Mann e Ritchie, 1993).

Apesar desses pormenores o método é eficiente para inferir sobre as várias formas de associações: solúvel, trocável, carbonato, óxidos e residual. Estas formas químicas vão determinar, em condições físico-química favoráveis, a mobilidade e biodisponibilidade do metal no material do aterro para outros compartimentos como lençol freático e plantas (Kabata-Pendias e Adriano, 1995). Apresentando diferentes potenciais de mobilização por ligantes orgânicos e inorgânicos na solução do solo (Li e Shuman, 1997).

Neste sentido, pretende-se avaliar, mediante extração sequencial, a concentração dos metais Fe, Zn e Cd, em diferentes frações geoquímicas das amostras de material do aterro e do resíduo coletados na área do aterro, e uma testemunha coletados nas proximidades do aterro.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de atuação e coleta das amostras

A caracterização do local, o procedimento de coleta e as análises físico-químicas das amostras aqui estudadas já foram descritas no capítulo anterior.

2.2. Procedimento de análise

Visando estudar a interferência de lavagens sucessivas durante o fracionamento, fez-se a extração sequencial em duas marchas. Na primeira, foi adotado o procedimento de lavagens dos resíduos, da extração anterior, com água destilada. Este procedimento, embora mais lento e dispendioso, elimina os interferentes deixados por extratores usados nos fracionamentos anteriores. O problema desta etapa deve-se a possibilidade de perdas de amostra durante as respectivas lavagens. Na segunda etapa não foram feitas lavagens entre as extrações. Este procedimento, embora apresente a interferência de extratores anteriores, modificando a ação dos próximos extratores, é mais rápido, e não há perda de amostra.

A determinação da concentração dos metais na fração carbonato, também foi testada. O teste foi devido ao fato desta forma química (CO_3^{2-}) estar presente devido ao projeto de recuperação da área implantado pela mineradora (Capítulo 1). Por isso incluiu-se na primeira etapa a extração da fração carbonato, enquanto na segunda preferiu-se omitir este procedimento. Com isso pode-se discutir a importância da presença e ausência de uma fração (carbonato) durante a extração sequencial.

2.3. Análise das amostras

Embora os métodos de extração sequencial sejam diversificados, estes procedimentos foram escolhidos visando uma adequação de um determinado método em relação as características das amostras. Como consequência usou-se uma metodologia cuja extração fosse eficiente e mais seletividade, com menor tendência de reabsorção e precipitação destes metais após serem extraídos. O procedimento, em

triplicatas, de extração sequencial das amostras está descrito abaixo

a) fração solúvel: adicionou-se a 1g de TFSA 5,0 mL de extrator KCl 0,005 mol L⁻¹. Agitou-se a mistura por 30min, com posterior centrifugação. Transferiu-se o sobrenadante para balão volumétrico de 10 mL, aferindo com HNO₃ 0,05 mol L⁻¹; e reservado para leitura dos metais (Gomes,1997). O material decantado foi separado para fracionamentos posteriores. Este material, no decorrer dos fracionamentos, foi submetido a duas etapas, lavagem com água visando a retirada dos extratores durante os fracionamentos, neste caso fez-se a filtração da mistura, e não lavagem com água, visou-se minimizar a perda de material ocorrido durante as lavagens, neste caso não houve filtração o material permaneceu no mesmo recipiente durante todos os fracionamentos; b) fração trocável: adicionou-se 9 mL de extrator BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ ao material resultante do primeiro fracionamento, agitou-se por 17 horas, com posterior centrifugação. Transferiu-se o sobrenadante para balão de 10 mL, aferindo com água; e reservado para leitura (Mann e Ritche, 1993), c) fração carbonato: adicionou-se 8 mL de solução tampão NaOAc/ HOAc 1 mol L⁻¹ (pH 5,0), ao material resultante da extração anterior. Agitou-se por 5 horas, com posterior centrifugação. Transferiu-se o sobrenadante para balão de 10 mL, aferindo com água; e reservado para leitura (Tessier et al, 1979), d) fração óxidos: adicionou-se, ao material resultante da extração anterior, 20 mL de NH₂OH.HCl 0,05 mol L⁻¹ em HOAc a 25% (v/v), à 95 ± 10 °C, durante 6 horas e agitação ocasional. O material foi, então, centrifugado, sendo o sobrenadante transferido para balão de 25 mL, aferindo com água; e reservado para leitura (Song, et al., 1999), e) fração residual: adicionou-se, ao material resultante da extração anterior, uma mistura de HNO₃/HClO₄, na proporção 3:1, em após a liberação de fumaça branca, o material foi transferido para balão de 50 mL, aferindo com água; e reservado para leitura (Rauret, 1998). A concentração dos metais Fe, Zn e Cd, obtidos por meio de extração sequencial, foi determinada por EAA (GBC 908AA). Visando-se inibir o efeito de matriz fez-se curvas-padrões específicas para cada extrator.

A extração com NaOH visando solubilizar os óxidos de Al determinando os metais associados à fração óxido-Al (Gomes, 1997), não foi realizada. A explicação deve-se ao fato de não ter sido detectada a presença de gibsita, por meio dos raios-X das amostras, com isto preferiu-se evitar, em função da composição química e mineralógica das amostras, frações desnecessárias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de Fe, Zn e Cd nas amostras de material do aterro, testemunha e resíduo obtida após extração sequencial com e sem lavagem entre os fracionamentos é apresentada no Quadro 1, já a soma das frações da extração, é apresentada no Quadro 2. As concentrações determinadas na fração residual foram comparados com valores de referência: 5,1 dag kg⁻¹, 80 µg g⁻¹ e 0,2 µg g⁻¹, para Fe, Zn e Cd, respectivamente (Lindsay, 1979).

Embora os resultados da soma das frações (Quadro 2) tenham o mesmo significado da concentração dos metais totais (Quadro 2, apresentado no capítulo 1), seus valores não foram reprodutíveis. Esta variabilidade também foi observada por Maiz et al. (1997) e Shuman (1985). A diferença deve-se ao fato dos resultados da extração sequencial depender das condições experimentais, isto é, mesmo uma pequena mudança nos procedimentos analíticos, induzem a uma maior variação nos resultados finais, principalmente quando comparado a extração simples (Rauret, 1998).

No que diz respeito a coleta das amostras de material do aterro em profundidades (0-20, 20-40 e 40-60) percebe-se, pela análise de variância (ANOVA) das concentrações dos metais Fe, Zn e Cd (Quadro 3), que não houve diferença significativa em função das profundidades amostradas, o que é explicado pelo revolvimento do material do aterro durante a disposição do resíduo. As concentrações dos metais obtidas nas etapas com e sem lavagem (Quadro 1) apresentaram diferenças entre seus resultados.

Percebe-se pelo Quadro 1 que todos os valores obtidos após lavagem foram menores quando comparados a etapa sem lavagem. Este comportamento é explicado pela perda de material durante a lavagem induzindo a uma diminuição na concentração destes metais por meio de solubilidade.

Observando os resultados da determinação de metais na fração óxidos durante a etapa na qual a fração carbonato foi incluída, em relação aquela em que esta fração não foi incluída (Quadro 1), percebe-se que, os valores da fração óxido não sofreram alterações significativas na presença e ausência da fração carbonato. Inferindo que a ação do extrator NH₂OH.HCl (fração óxido) foi seletiva ao ponto de excluir aqueles

metais ligados a carbonatos (CO_3^-). Este extrator é um agente moderado redutor, diferente do NaOAc (fração carbonácea) cuja ação é por dissolução, o cloridrato ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) facilita a saída do metal pela desorganização da estrutura diante ao seu aumento de tamanho. Alguns autores, acreditam que o cloridrato, nestas condições ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), não dissolve a fração carbonato (Nyamangara, 1998).

A quase ausência de Cd na fração óxidos (Quadro 1) deve estar ligada ao fato do extrator $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$, que embora seja específico para óxidos, pode não ser eficiente para dissolver os óxidos de Fe e Mn (Rauret, 1998). Por isto, as amostras que já apresentavam baixas concentrações de Cd, como pode ser visto nos resultados da fração residual, praticamente não mostraram Cd na fração óxido. Este comportamento também foi observado por Song et al. (1999) e Gomes (1997). Um procedimento eficiente para dissolução total destes óxidos seria reforçar o extrator $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ adicionando HCl concentrado (Chao e Zhou, 1989).

Os resultados da extração sequencial (Quadro 1) indicaram que as maiores concentrações de Fe foram encontradas na fração residual. Estes resultados foram semelhantes aqueles obtidos por Maiz et al. (1997). Como pode ser visto no Quadro 1, as maiores quantidades de Zn, em geral, também foram encontradas na fração residual. Esta tendência foi observada por Nyamangara (1998) que encontrou cerca de 50% de Zn nesta fração.

A presença de Cd na fração trocável já era esperada, visto que este metal é um dos mais móveis (Alloway, 1993). A ausência deste metal na fração solúvel deve estar relacionada a baixa concentração do KCl ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) e ao pouco tempo de agitação (30 min). Comparando a concentração de Cd na fração solúvel com aquela prontamente disponível, extraído em água (Capítulo 1) percebe-se uma coerência nos resultados. Acredita-se que os extratores KCl e H_2O (fração solúvel) devem extrair apenas formas de Cd presentes na solução do solo, enquanto o extrator BaCl_2 (fração trocável) deve extrair os metais retidos, por forças eletrostáticas, nas cargas negativas das argilas por meio de reações de troca (Mann e Ritchie, 1993).

A presença deste metal na fração carbonato é explicada pela afinidade e, por isso, ser encontrado, em solos, co-precipitado em minerais carbonatados na forma CdCO_3 (Alloway, 1993). Metais ligados a fração trocável e carbonatos poderão ser mais facilmente liberados diante a mudanças no meio, principalmente diminuição de pH

Quadro 1 - Concentração de metais após extração sequencial com lavagem ^A, e sem lavagem ^B ($\mu\text{g g}^{-1}$)

PONTOS	Fe solúvel ^A	Fe trocável	Fe carbonato	Fe óxidos (%)	Fe residual(%)	Fe solúvel ^B	Fe trocável	Fe carbonato	Fe óxidos (%)	Fe residual(%)
P ₁ (0-20)	2,4 ± 0,4	2,8 ± 0,1	3,5 ± 0,1	0,2 ± 0,01	5,4 ± 0,4	5,3 ± 0,9	8,7 ± 1	NA ^c	0,3 ± 0,02	5,6 ± 0,5
P ₁ (20-40)	3,5 ± 0,8	2,3 ± 0,5	69 ± 2	0,7 ± 0,1	4,8 ± 0,3	3,2 ± 0,2	4,0 ± 0,3	NA	1,0 ± 0,1	5,2 ± 1
P ₁ (40-60)	3,8 ± 0,2	1,9 ± 0,08	105 ± 6	0,9 ± 0,2	1,9 ± 0,02	3,5 ± 0,4	4,3 ± 0,2	NA	1,1 ± 0,2	2,1 ± 0,3
P ₂ (0-20)	<0,05	5,6 ± 0,3	2,5 ± 0,2	0,2 ± 0,03	2,0 ± 0,1	<0,05	5,7 ± 0,3	NA	0,4 ± 0,05	2,3 ± 0,2
P ₂ (20-40)	0,3 ± 0,05	3,9 ± 0,2	2,4 ± 0,1	0,1 ± 0,0	3,9 ± 0,03	<0,05	6,3 ± 0,5	NA	0,3 ± 0,02	4,3 ± 0,1
P ₂ (40-60)	<0,05	4,1 ± 0,1	2,6 ± 0,2	0,2 ± 0,03	4,3 ± 0,6	<0,05	7,4 ± 0,8	NA	0,3 ± 0,07	5,2 ± 0,2
P ₃ (0-20)	2,9 ± 0,9	3,9 ± 0,2	3,8 ± 0,3	0,2 ± 0,05	4,9 ± 0,7	0,8 ± 0,3	13 ± 2	NA	0,4 ± 0,06	5,8 ± 0,3
P ₃ (20-40)	<0,05	4,7 ± 0,5	1,8 ± 0,1	0,2 ± 0,04	3,4 ± 0,2	<0,05	6,8 ± 0,1	NA	0,3 ± 0,02	4,0 ± 0,2
P ₃ (40-60)	1,5 ± 0,08	4,7 ± 0,3	4,8 ± 0,4	0,2 ± 0,05	6,9 ± 0,4	0,8 ± 0,5	9,4 ± 0,2	NA	0,4 ± 0,03	6,8 ± 0,7
P ₄ (0-20)	1,2 ± 0,2	5,8 ± 0,7	2,3 ± 0,3	0,2 ± 0,04	7,3 ± 0,3	1,2 ± 0,1	7,2 ± 1	NA	0,4 ± 0,05	6,9 ± 0,5
P ₄ (20-40)	2,1 ± 1	2,1 ± 0,1	58 ± 7	0,6 ± 0,1	5,1 ± 0,1	1,7 ± 0,3	2,9 ± 0,8	NA	0,7 ± 0,08	5,6 ± 0,2
P ₄ (40-60)	2,0 ± 0,5	4,5 ± 0,3	33 ± 5	0,4 ± 0,08	5,5 ± 0,1	1,7 ± 0,2	7,1 ± 1	NA	0,6 ± 0,08	5,6 ± 0,8
P ₅ (0-20)	<0,05	1,3 ± 0,5	1,7 ± 0,2	0,1 ± 0,0	3,5 ± 0,3	<0,05	6,8 ± 0,4	NA	0,2 ± 0,05	3,2 ± 0,4
P ₅ (20-40)	<0,05	1,8 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,1 ± 0,05	3,1 ± 0,2	<0,05	5,4 ± 1	NA	0,2 ± 0,03	3,7 ± 0,5
P ₅ (40-60)	<0,05	2,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,1 ± 0,0	3,5 ± 0,3	<0,05	4,3 ± 0,3	NA	0,2 ± 0,03	3,3 ± 0,1
P ₆ (0-20)	<0,05	5,1 ± 0,1	1,6 ± 0,08	0,2 ± 0,01	4,2 ± 0,1	2,1 ± 1	5,5 ± 0,08	NA	0,3 ± 0,05	5,2 ± 0,2
P ₆ (20-40)	<0,05	3,2 ± 0,3	1,4 ± 0,02	0,3 ± 0,02	3,9 ± 0,3	1,6 ± 0,5	6,4 ± 0,2	NA	0,4 ± 0,08	4,2 ± 0,3
P ₆ (40-60)	<0,05	2,3 ± 0,1	1,3 ± 0,05	0,1 ± 0,05	2,9 ± 0,05	0,2 ± 0,1	5,6 ± 0,2	NA	0,2 ± 0,02	3,2 ± 0,1
P ₇ (0-20)	1,1 ± 0,06	4,1 ± 0,2	2,4 ± 0,1	0,2 ± 0,04	5,1 ± 0,4	0,4 ± 0,1	16 ± 3	NA	0,3 ± 0,05	5,8 ± 1
P ₇ (20-40)	0,9 ± 0,2	3,9 ± 0,1	3,1 ± 0,1	0,2 ± 0,03	5,5 ± 0,9	0,5 ± 0,08	5,8 ± 1	NA	0,4 ± 0,07	6,1 ± 0,8
P ₇ (40-60)	0,7 ± 0,3	3,3 ± 0,05	2,0 ± 0,08	0,3 ± 0,02	6,6 ± 0,7	0,3 ± 0,05	4,4 ± 0,05	NA	0,4 ± 0,05	7,0 ± 0,8
P ₈ (0-20)	<0,05	1,5 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,1 ± 0,0	1,8 ± 0,3	0,8 ± 0,6	6,6 ± 0,2	NA	0,2 ± 0,0	2,2 ± 0,1
P ₈ (20-40)	<0,05	2,8 ± 0,3	1,9 ± 0,3	0,1 ± 0,01	1,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	4,1 ± 0,4	NA	0,2 ± 0,08	1,5 ± 0,2
P ₈ (40-60)	<0,05	8,5 ± 0,6	1,9 ± 0,2	0,1 ± 0,0	1,2 ± 0,0	0,2 ± 0,05	11 ± 3	NA	0,2 ± 0,06	1,2 ± 0,05
P ₉ (0-20)	<0,05	2,1 ± 0,08	1,4 ± 0,05	0,2 ± 0,03	4,2 ± 0,5	<0,05	4,6 ± 0,2	NA	0,3 ± 0,08	4,7 ± 0,5
P ₉ (20-40)	<0,05	1,3 ± 0,3	1,4 ± 0,08	0,1 ± 0,0	2,9 ± 0,2	0,2 ± 0,0	2,7 ± 0,1	NA	0,1 ± 0,0	3,5 ± 0,7
P ₉ (40-60)	<0,05	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,1 ± 0,02	2,7 ± 0,3	0,7 ± 0,0	3,0 ± 0,2	NA	0,1 ± 0,0	2,9 ± 0,2
P ₁₀ (0-20)	<0,05	2,3 ± 0,4	1,6 ± 0,3	0,1 ± 0,0	4,3 ± 0,4	<0,05	2,4 ± 0,5	NA	0,2 ± 0,05	4,8 ± 0,5
P ₁₀ (20-40)	<0,05	2,1 ± 0,5	1,6 ± 0,2	0,1 ± 0,02	3,6 ± 0,2	0,3 ± 0,06	3,9 ± 0,7	NA	0,2 ± 0,03	4,8 ± 0,6
P ₁₀ (40-60)	<0,05	1,8 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,1 ± 0,0	2,6 ± 0,1	0,9 ± 0,2	3,5 ± 0,4	NA	0,1 ± 0,0	3,3 ± 0,1
T (0-20)	<0,05	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,5	<0,05	1,0 ± 0,3	<0,05	2,1 ± 1	NA	<0,05	1,1 ± 0,5
T (20-40)	<0,05	0,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	<0,05	0,8 ± 0,1	<0,05	1,9 ± 0,8	NA	<0,05	0,9 ± 0,2
T (40-60)	<0,05	1,2 ± 0,5	0,9 ± 0,5	<0,05	0,9 ± 0,2	<0,05	2,3 ± 1	NA	<0,05	0,9 ± 0,3
Resíduo	6,0 ± 1,0	1,6 ± 0,2	13 ± 4	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,02	5,9 ± 2,5	1,6 ± 0,1	NA	0,8 ± 0,2	3,8 ± 0,5

Quadro 1, continuação

PONTOS	Zn solúvel ^A	Zn trocável	Zn carbonato	Zn óxidos	Zn residual	Zn solúvel ^B	Zn trocável	Zn carbonato	Zn óxidos	Zn residual
P ₁ (0-20)	17 ± 2	110 ± 5	84 ± 9	337 ± 20	287 ± 32	17 ± 3	127 ± 8	NA	625 ± 50	294 ± 40
P ₁ (20-40)	16 ± 1	100 ± 8	239 ± 35	250 ± 15	876 ± 315	10 ± 1	104 ± 6	NA	695 ± 100	1317 ± 480
P ₁ (40-60)	18 ± 3	72 ± 0,9	180 ± 22	120 ± 10	1288 ± 269	11 ± 2	76 ± 2	NA	340 ± 30	1901 ± 375
P ₂ (0-20)	36 ± 5	101 ± 2	6,1 ± 0,8	47 ± 5	154 ± 17	40 ± 2	103 ± 5	NA	75 ± 10	165 ± 4
P ₂ (20-40)	35 ± 9	55 ± 1	4,4 ± 0,2	19 ± 3	109 ± 11	41 ± 5	92 ± 2	NA	29 ± 2	105 ± 5
P ₂ (40-60)	31 ± 2	68 ± 2	10 ± 1	17 ± 5	177 ± 12	32 ± 4	97 ± 5	NA	32 ± 5	163 ± 6
P ₃ (0-20)	10 ± 1	13 ± 1	7,2 ± 0,2	16 ± 2	143 ± 24	10 ± 1	45 ± 3	NA	32 ± 6	143 ± 9
P ₃ (20-40)	3,5 ± 0,1	8,4 ± 0,9	2,2 ± 0,1	12 ± 3	104 ± 19	3,5 ± 0,2	11 ± 0,6	NA	20 ± 4	101 ± 5
P ₃ (40-60)	1,6 ± 0,3	6,5 ± 0,1	4,5 ± 0,3	11 ± 1	202 ± 23	2,0 ± 0,0	11 ± 0,5	NA	20 ± 3	278 ± 18
P ₄ (0-20)	14 ± 2	130 ± 3	56 ± 5	468 ± 50	224 ± 25	15 ± 1	132 ± 12	NA	600 ± 50	273 ± 15
P ₄ (20-40)	10 ± 1	84 ± 5	180 ± 10	500 ± 100	683 ± 96	9 ± 0,8	85 ± 4	NA	825 ± 100	950 ± 52
P ₄ (40-60)	11 ± 1	114 ± 8	120 ± 15	687 ± 150	576 ± 85	8,5 ± 0,4	113 ± 5	NA	700 ± 160	750 ± 43
P ₅ (0-20)	1,7 ± 1	6,0 ± 2	2,1 ± 0,08	16 ± 5	171 ± 21	3,0 ± 0,7	15 ± 1	NA	19 ± 3	142 ± 5
P ₅ (20-40)	1,4 ± 0,9	4,8 ± 0,3	8,4 ± 0,2	16 ± 3	167 ± 9	1,5 ± 0,6	9,2 ± 0,7	NA	17 ± 2	163 ± 7
P ₅ (40-60)	1,3 ± 0,5	5,3 ± 0,1	3,1 ± 0,5	13 ± 2	180 ± 2	1,6 ± 0,3	7,6 ± 0,2	NA	15 ± 1	169 ± 5
P ₆ (0-20)	3,7 ± 0,8	13 ± 0,2	1,8 ± 0,2	16 ± 4	129 ± 7	5,5 ± 0,5	29 ± 3	NA	27 ± 5	131 ± 8
P ₆ (20-40)	2,9 ± 0,3	9,4 ± 0,5	3,7 ± 0,7	17 ± 5	116 ± 5	3,7 ± 0,2	16 ± 1	NA	17 ± 3	113 ± 12
P ₆ (40-60)	1,6 ± 0,2	5,6 ± 0,1	2,4 ± 0,5	15 ± 2	113 ± 12	2,0 ± 0,3	16 ± 2	NA	16 ± 2	141 ± 18
P ₇ (0-20)	36 ± 10	60 ± 8	58 ± 6	275 ± 55	251 ± 18	49 ± 4	65 ± 5	NA	425 ± 40	260 ± 30
P ₇ (20-40)	45 ± 3	425 ± 20	107 ± 10	575 ± 100	343 ± 65	50 ± 2	450 ± 28	NA	625 ± 450	372 ± 65
P ₇ (40-60)	56 ± 10	430 ± 21	148 ± 12	340 ± 85	376 ± 23	60 ± 7	460 ± 30	NA	350 ± 200	357 ± 55
P ₈ (0-20)	5,3 ± 1,5	4,0 ± 0,08	1,4 ± 0,2	15 ± 5	102 ± 5	7,8 ± 1,2	23 ± 5	NA	17 ± 4	102 ± 9
P ₈ (20-40)	1,5 ± 0,3	5,6 ± 0,4	2,9 ± 0,2	9,0 ± 1	105 ± 6	3,3 ± 0,8	11 ± 4	NA	10 ± 2	95 ± 5
P ₈ (40-60)	2,4 ± 0,4	7,5 ± 1	2,7 ± 0,5	12 ± 0,5	95 ± 9	3,6 ± 0,9	12 ± 3	NA	13 ± 1	98 ± 8
P ₉ (0-20)	6,6 ± 2	35 ± 4	3,2 ± 0,1	21 ± 3	200 ± 5	9,5 ± 3	36 ± 5	NA	27 ± 5	195 ± 7
P ₉ (20-40)	0,9 ± 0,3	13 ± 2	2,5 ± 0,3	18 ± 4	194 ± 3	1,5 ± 0,1	17 ± 0,9	NA	19 ± 1	250 ± 30
P ₉ (40-60)	0,9 ± 0,3	5,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	10 ± 2	165 ± 5	1,4 ± 0,3	9,3 ± 0,4	NA	15 ± 3	172 ± 14
P ₁₀ (0-20)	5,4 ± 0,1	19 ± 3	3,4 ± 0,4	27 ± 8	219 ± 13	6,8 ± 0,5	43 ± 8	NA	37 ± 10	265 ± 40
P ₁₀ (20-40)	1,9 ± 0,5	9,6 ± 1	3,7 ± 0,4	23 ± 5	245 ± 10	2,6 ± 0,2	20 ± 4	NA	32 ± 5	222 ± 30
P ₁₀ (40-60)	1,2 ± 0,08	9,8 ± 2	2,1 ± 0,3	14 ± 2	186 ± 10	1,2 ± 0,1	15 ± 6	NA	25 ± 6	213 ± 40
T (0-20)	0,8 ± 0,2	2,5 ± 0,4	0,8 ± 0,5	2,3 ± 0,3	82 ± 2	0,7 ± 0,3	2,6 ± 1	NA	2,5 ± 0,2	84 ± 12
T (20-40)	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2	2,5 ± 0,5	76 ± 3	0,5 ± 0,2	2,5 ± 0,3	NA	3,0 ± 0,8	81 ± 20
T (40-60)	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,2	3,0 ± 0,3	82 ± 14	0,6 ± 0,2	3,0 ± 0,2	NA	3,1 ± 0,3	82 ± 15
Resíduo	31 ± 0,7	114 ± 15	130 ± 15	2800 ± 400	349 ± 15	34 ± 0,5	152 ± 13	NA	6700 ± 500	642 ± 120

Quadro 1, continuação

PONTOS	Zn solúvel ^A	Zn trocável	Zn carbonato	Zn óxidos	Zn residual	Zn solúvel ^B	Zn trocável	Zn carbonato	Zn óxidos	Zn residual
P ₁ (0-20)	17 ± 2	110 ± 5	84 ± 9	337 ± 20	287 ± 32	17 ± 3	127 ± 8	NA	625 ± 50	294 ± 40
P ₁ (20-40)	16 ± 1	100 ± 8	239 ± 35	250 ± 15	876 ± 315	10 ± 1	104 ± 6	NA	695 ± 100	1317 ± 480
P ₁ (40-60)	18 ± 3	72 ± 0,9	180 ± 22	120 ± 10	1288 ± 269	11 ± 2	76 ± 2	NA	340 ± 30	1901 ± 375
P ₂ (0-20)	36 ± 5	101 ± 2	6,1 ± 0,8	47 ± 5	154 ± 17	40 ± 2	103 ± 5	NA	75 ± 10	165 ± 4
P ₂ (20-40)	35 ± 9	55 ± 1	4,4 ± 0,2	19 ± 3	109 ± 11	41 ± 5	92 ± 2	NA	29 ± 2	105 ± 5
P ₂ (40-60)	31 ± 2	68 ± 2	10 ± 1	17 ± 5	177 ± 12	32 ± 4	97 ± 5	NA	32 ± 5	163 ± 6
P ₃ (0-20)	10 ± 1	13 ± 1	7,2 ± 0,2	16 ± 2	143 ± 24	10 ± 1	45 ± 3	NA	32 ± 6	143 ± 9
P ₃ (20-40)	3,5 ± 0,1	8,4 ± 0,9	2,2 ± 0,1	12 ± 3	104 ± 19	3,5 ± 0,2	11 ± 0,6	NA	20 ± 4	101 ± 5
P ₃ (40-60)	1,6 ± 0,3	6,5 ± 0,1	4,5 ± 0,3	11 ± 1	202 ± 23	2,0 ± 0,0	11 ± 0,5	NA	20 ± 3	278 ± 18
P ₄ (0-20)	14 ± 2	130 ± 3	56 ± 5	468 ± 50	224 ± 25	15 ± 1	132 ± 12	NA	600 ± 50	273 ± 15
P ₄ (20-40)	10 ± 1	84 ± 5	180 ± 10	500 ± 100	683 ± 96	9 ± 0,8	85 ± 4	NA	825 ± 100	950 ± 52
P ₄ (40-60)	11 ± 1	114 ± 8	120 ± 15	687 ± 150	576 ± 85	8,5 ± 0,4	113 ± 5	NA	700 ± 160	750 ± 43
P ₅ (0-20)	1,7 ± 1	6,0 ± 2	2,1 ± 0,08	16 ± 5	171 ± 21	3,0 ± 0,7	15 ± 1	NA	19 ± 3	142 ± 5
P ₅ (20-40)	1,4 ± 0,9	4,8 ± 0,3	8,4 ± 0,2	16 ± 3	167 ± 9	1,5 ± 0,6	9,2 ± 0,7	NA	17 ± 2	163 ± 7
P ₅ (40-60)	1,3 ± 0,5	5,3 ± 0,1	3,1 ± 0,5	13 ± 2	180 ± 2	1,6 ± 0,3	7,6 ± 0,2	NA	15 ± 1	169 ± 5
P ₆ (0-20)	3,7 ± 0,8	13 ± 0,2	1,8 ± 0,2	16 ± 4	129 ± 7	5,5 ± 0,5	29 ± 3	NA	27 ± 5	131 ± 8
P ₆ (20-40)	2,9 ± 0,3	9,4 ± 0,5	3,7 ± 0,7	17 ± 5	116 ± 5	3,7 ± 0,2	16 ± 1	NA	17 ± 3	113 ± 12
P ₆ (40-60)	1,6 ± 0,2	5,6 ± 0,1	2,4 ± 0,5	15 ± 2	113 ± 12	2,0 ± 0,3	16 ± 2	NA	16 ± 2	141 ± 18
P ₇ (0-20)	36 ± 10	60 ± 8	58 ± 6	275 ± 55	251 ± 18	49 ± 4	65 ± 5	NA	425 ± 40	260 ± 30
P ₇ (20-40)	45 ± 3	425 ± 20	107 ± 10	575 ± 100	343 ± 65	50 ± 2	450 ± 28	NA	625 ± 450	372 ± 65
P ₇ (40-60)	56 ± 10	430 ± 21	148 ± 12	340 ± 85	376 ± 23	60 ± 7	460 ± 30	NA	350 ± 200	357 ± 55
P ₈ (0-20)	5,3 ± 1,5	4,0 ± 0,08	1,4 ± 0,2	15 ± 5	102 ± 5	7,8 ± 1,2	23 ± 5	NA	17 ± 4	102 ± 9
P ₈ (20-40)	1,5 ± 0,3	5,6 ± 0,4	2,9 ± 0,2	9,0 ± 1	105 ± 6	3,3 ± 0,8	11 ± 4	NA	10 ± 2	95 ± 5
P ₈ (40-60)	2,4 ± 0,4	7,5 ± 1	2,7 ± 0,5	12 ± 0,5	95 ± 9	3,6 ± 0,9	12 ± 3	NA	13 ± 1	98 ± 8
P ₉ (0-20)	6,6 ± 2	35 ± 4	3,2 ± 0,1	21 ± 3	200 ± 5	9,5 ± 3	36 ± 5	NA	27 ± 5	195 ± 7
P ₉ (20-40)	0,9 ± 0,3	13 ± 2	2,5 ± 0,3	18 ± 4	194 ± 3	1,5 ± 0,1	17 ± 0,9	NA	19 ± 1	250 ± 30
P ₉ (40-60)	0,9 ± 0,3	5,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	10 ± 2	165 ± 5	1,4 ± 0,3	9,3 ± 0,4	NA	15 ± 3	172 ± 14
P ₁₀ (0-20)	5,4 ± 0,1	19 ± 3	3,4 ± 0,4	27 ± 8	219 ± 13	6,8 ± 0,5	43 ± 8	NA	37 ± 10	265 ± 40
P ₁₀ (20-40)	1,9 ± 0,5	9,6 ± 1	3,7 ± 0,4	23 ± 5	245 ± 10	2,6 ± 0,2	20 ± 4	NA	32 ± 5	222 ± 30
P ₁₀ (40-60)	1,2 ± 0,08	9,8 ± 2	2,1 ± 0,3	14 ± 2	186 ± 10	1,2 ± 0,1	15 ± 6	NA	25 ± 6	213 ± 40
T (0-20)	0,8 ± 0,2	2,5 ± 0,4	0,8 ± 0,5	2,3 ± 0,3	82 ± 2	0,7 ± 0,3	2,6 ± 1	NA	2,5 ± 0,2	84 ± 12
T (20-40)	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2	2,5 ± 0,5	76 ± 3	0,5 ± 0,2	2,5 ± 0,3	NA	3,0 ± 0,8	81 ± 20
T (40-60)	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,2	3,0 ± 0,3	82 ± 14	0,6 ± 0,2	3,0 ± 0,2	NA	3,1 ± 0,3	82 ± 15
Resíduo	31 ± 0,7	114 ± 15	130 ± 15	2800 ± 400	349 ± 15	34 ± 0,5	152 ± 13	NA	6700 ± 500	642 ± 120

(Shuman, 1985). A maior preocupação com o Cd, em comparação com Fe e Zn, deve-se a sua elevada toxicidade, mesmo em baixas concentrações (Fergusson, 1990).

A possibilidade de ocorrer transporte destes elementos para camadas mais profundas diante a adição de corretivos agrícolas como CaSO₄ (gesso), devido à execução do projeto de recuperação da área, também é preocupante. Zhu e Alva (1993) observaram que o uso de gesso aumentou o transporte de metais.

Quadro 2 - Somatório das concentrações de metais: solúvel, trocável, carbonato, óxidos e residual, obtidas após extração sequencial ($\mu\text{g g}^{-1}$)

PONTOS (cm)	Σ_A (com lavagem)			Σ_B (sem lavagem)		
	Fe ^a	Zn	Cd	Fe ^a	Zn	Cd
P ₁ (0-20)	5,6	835	5,2	5,9	1063	6,0
P ₁ (20-40)	5,5	1481	4,9	6,2	2126	5,1
P ₁ (40-60)	2,8	1678	4,6	3,2	2328	5,4
P ₂ (0-20)	2,2	344,1	4,8	2,7	323	4,6
P ₂ (20-40)	4,0	222,4	3,5	4,6	267	3,9
P ₂ (40-60)	4,5	303	4,4	5,5	324	4,1
P ₃ (0-20)	5,1	189,2	5,2	6,2	230	5,5
P ₃ (20-40)	3,6	130,1	4,4	4,3	135,5	4,9
P ₃ (40-60)	7,1	325,6	5,3	7,2	311	7,2
P ₄ (0-20)	7,5	992	6,0	7,3	1020	5,6
P ₄ (20-40)	5,7	1457	5,1	6,3	1869	6,7
P ₄ (40-60)	5,9	1508	5,0	6,2	1571,5	5,7
P ₅ (0-20)	3,6	196,8	4,2	3,4	179	4,4
P ₅ (20-40)	3,2	197,6	4,9	3,9	190,7	5,8
P ₅ (40-60)	3,6	202,7	5,0	3,5	193,2	4,5
P ₆ (0-20)	4,4	163,5	4,3	5,5	192,5	5,4
P ₆ (20-40)	4,2	149	4,0	4,6	149,7	5,0
P ₆ (40-60)	3,0	137,6	3,6	3,4	175	4,0
P ₇ (0-20)	5,3	680	4,9	6,1	799	5,3
P ₇ (20-40)	5,7	1495	5,0	6,5	1497	6,0
P ₇ (40-60)	6,9	1350	4,9	7,4	1227	6,0
P ₈ (0-20)	1,9	127,7	3,4	2,4	149,8	5,5
P ₈ (20-40)	1,5	124	3,8	1,7	119,3	4,1
P ₈ (40-60)	1,7	119,6	3,7	1,6	126,6	5,1
P ₉ (0-20)	4,4	265,8	4,3	5	267,5	5,2
P ₉ (20-40)	3,0	228,4	4,6	3,6	287,5	5,4
P ₉ (40-60)	2,8	183,3	3,7	3,0	197,7	4,8
P ₁₀ (0-20)	4,4	273,8	4,6	5,0	351,8	5,9
P ₁₀ (20-40)	3,7	283,2	4,5	5,0	276,6	5,7
P ₁₀ (40-60)	2,7	213,1	3,5	3,4	254,2	5,2
T (0-20)	1,0	88,4	1,8	1,1	89,8	2,1
T (20-40)	0,8	80,7	1,5	0,9	87	2,0
T (40-60)	0,9	87,3	1,6	0,9	88,7	2,1
Resíduo	1,2	3424	8,8	4,6	7528	8,3

^a Valores expressos em dag kg^{-1} .

Quadro 3 - ANOVA dos metais Fe, Zn e Cd em função da profundidade

Metais obtidos após extração sequencial com e sem lavagem, respectivamente.					
VARIÁVEL	0 – 20 cm	20 – 40 cm	40 – 60 cm	F	P
		com lavagem			
Fe - solúvel	0,75 ± 1,03 ^a	0,68 ± 1,12	0,79 ± 1,20	0,027	ns
Fe - trocável	3,22 ± 1,77	2,64 ± 1,18	3,28 ± 2,12	0,462	ns
Fe - carbonato	2,07 ± 0,93	12,95 ± 25,12	14,23 ± 31,52		s
Fe - óxidos	0,17 ± 0,05	0,25 ± 0,22	0,25 ± 0,25	0,124	ns*
Fe - total	4,25 ± 1,72	3,49 ± 1,44	3,55 ± 2,05	0,632	ns
Zn- solúvel	12,41 ± 12,65	10,78 ± 15,35	11,41 ± 17,68	0,031	ns
Zn - trocável	44,86 ± 47,58	65,1 ± 124,32	65,95 ± 126,55	0,091	ns*
Zn - carbonato	20,36 ± 30,19	50,38 ± 85,55	43,23 ± 69,50	0,076	ns*
Zn - óxidos	112,75 ± 165,15	131,05 ± 213,59	113,18 ± 215,16	0,031	ns
Zn - total	187,45 ± 76,78	274,36 ± 264,95	321,82 ± 352,14	0,370	ns*
Cd - trocável	1,25 ± 0,27	1,20 ± 0,36	1,18 ± 0,36	0,107	ns
Cd - carbonato	1,32 ± 0,36	1,21 ± 0,34	1,17 ± 0,22	0,601	ns
Cd - total	1,86 ± 0,62	1,79 ± 0,55	1,76 ± 0,59	0,085	ns
		sem lavagem			
Fe- solúvel	1,01 ± 1,56	0,75 ± 1,00	0,78 ± 1,03	0,144	ns
Fe - trocável	7,15 ± 4,18	4,56 ± 1,67	5,66 ± 2,76	1,357	ns*
Fe - óxidos	0,28 ± 0,10	0,35 ± 0,27	0,34 ± 0,30	0,071	ns*
Fe - total	4,33 ± 1,84	3,98 ± 1,59	3,77 ± 2,10	0,250	ns
Zn- solúvel	14,94 ± 15,49	11,51 ± 17,19	11,26 ± 18,57	0,158	ns
Zn - trocável	56,42 ± 44,88	74,34 ± 130,19	74,54 ± 133,92	0,262	ns*
Zn - óxidos	171,5 ± 248,57	208,36 ± 328,64	139,30 ± 228	0,179	ns
Zn - total	181,45 ± 77,97	343,55 ± 408,26	393,10 ± 552,90	0,620	ns*
Cd - trocável	1,86 ± 0,35	1,89 ± 0,40	1,89 ± 0,35	0,020	ns
Cd - total	3,18 ± 0,87	3,07 ± 1,06	3,03 ± 1,08	0,068	ns
Somatório da extração sequencial com e sem lavagem, respectivamente					
VARIÁVEL	0 – 20 cm	20 – 40 cm	40 – 60 cm	F	P
		com lavagem			
Fe	4,4 ± 1,77	3,72 ± 1,60	3,81 ± 2,05	0,456	ns
Zn	381 ± 308	534 ± 608	552 ± 623	0,345	ns
Cd	4,43 ± 1,10	4,20 ± 1,03	4,12 ± 1,06	0,249	ns
		sem lavagem			
Fe	4,60 ± 1,92	4,33 ± 1,79	4,12 ± 2,16	0,166	ns
Zn	424 ± 358	637 ± 782	594 ± 706	0,338	ns
Cd	5,04 ± 1,09	4,96 ± 1,27	4,92 ± 1,30	0,031	ns

^a média ± desvio-padrão.

*casos em que as variâncias foram heterogêneas por t-Bartlett a 5%. Usou-se dados log-transformados.

^{ns} não significativo pelo teste F a 5%.

CAPÍTULO 3

APLICAÇÃO DA TEORIA FRACTAL NO ESTUDO CONFORMACIONAL DE ÁCIDOS HÚMICOS

1. INTRODUÇÃO

A matéria orgânica do solo é constituída basicamente por dois tipos de substâncias: as húmicas (SH), como os ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) e humina (H); e as não húmicas (SNH), como proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos orgânicos de baixo peso molecular, ceras e outros (Stevenson, 1994). As SNH têm características físicas e químicas definidas e são geralmente atacadas por microorganismos tendo, normalmente, curto tempo de vida em solos e sedimentos (Rice et al., 1999). Por sua vez, as SH cujas características físicas e químicas ainda não estão bem definidas, são os maiores constituintes do solo e sedimentos tendo longo tempo de permanência, com centenas e até milhares de anos (Mynemi et al., 1999).

Os AH por apresentarem baixa mobilidade, maior concentração na superfície do solo (Lobartini et al., 1991), e dada a sua facilidade de extração, constituem uma das frações húmicas mais estudadas (Hatcher, et al., 1985), sobretudo em solos tropicais (Camargo, et al., 1999). Estes ácidos, de natureza complexa, são caracterizados por ausência de repetição estrutural e desordem molecular (Hayes et al., 1989), apresentando processos de agregação e dispersão em meio aquoso complexos que induzem a frequentes mudanças conformacionais (Swift, 1989). Essa variedade na sua estrutura macromolecular, que vai do formato esferoidal a filamentoso, depende das condições do meio como concentração da amostra, pH e força iônica (Ghosh e Schnitzer, 1980).

Atualmente já existem vários trabalhos aplicando a teoria fractal no estudo conformacional de ácidos húmicos (Mynemi et al., 1999; Rice et al., 1999). Sua primeira aplicação em ciência do solo foi realizada por Burrough (1983). O fundamento da aplicação de fractais em AH, consiste em caracterizar, por meio de um valor (D), sua superfície rugosa, distorcida e desordenada (Senesi, 1994). Experimentos têm demonstrado que estas características evidenciam a natureza fractal dos AH, isto é,

podem ser descritos como sistemas fractais (Rice et al., 1999), tanto no estado sólido ou dissolvido (Österberg e Mortensen, 1994) quanto no coloidal ou em suspensão (Senesi et al., 1996).

A teoria fractal, por meio da dimensão fractal (D), aparece como uma ferramenta adequada para descrever a conformação destas partículas húmicas. Maiores detalhes sobre esta teoria pode ser visto em anexo. Técnicas complementares, baseadas no monitoramento da luz, como a turbidimetria (τ), apresentam-se como alternativa no estudo de fractais em suspensões diluídas (Horne, 1987). Maiores detalhes sobre a aplicação desta técnica pode ser visto em anexo.

Neste trabalho, pretende-se descrever os procedimentos analíticos necessários para se confirmar a natureza fractal de AH em suspensão, por meio de turbidimetria. Os valores de D serão obtidos, em diferentes valores de pH e tempos de agitação, visando gerar subsídios para a diferenciação da conformação destas partículas húmicas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostra de AH

Foram utilizadas duas amostras: a) AH-solo, amostra de AH extraída e purificada de um Latossolo Vermelho-Amarelo (Mendonça e Rowell, 1996), e b) Humato-Na, amostra de AH na forma de humato de sódio obtida comercialmente da Aldrich S.A., sendo utilizada como adquirida.

O valor da razão entre as absorvâncias a 465 e 665 nm (razão E_4/E_6) foi obtido segundo metodologia descrita por Chen et al. (1977). Os espectros de infravermelho (Perkin Elmer Spectrum 1000) das amostras foram lidos na faixa de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de KBr. Os espectros de RMN ^{13}C das amostras no estado sólido foram obtidos por meio do espectrômetro Varian (Unity 400).

2.2. Suspensões de AH

Suspensões diluídas (30 mg L^{-1}) das amostras de AH-solo e de Humato-Na, foram preparadas em água deionizada, adicionando-se, para AH-solo, alíquotas de

NaOH para facilitar a dissolução. Para evitar o efeito do espalhamento múltiplo e interação entre partículas, o uso de suspensões diluídas é requerido. O pH das suspensões foi ajustado para 3,0; 5,0 e 7,0 pela adição de NaOH e HCl, na mesma força iônica. Todas as suspensões foram equilibradas a temperatura ambiente (25° C) e agitadas por 1, 3, 8, 12 e 24 horas, por meio de agitação magnética. Dada a presença de fungos nas suspensões de Humato-Na não foi possível determinar o valor D no tempo $t = 24$ h.

2.3. Análise por meio de turbidimetria

O uso da turbidimetria requer que a suspensão contenha partículas monodispersas, de tamanho relativamente homogêneo e largas o suficiente para sofrer espalhamento independente (Senesi 1994). A leitura das suspensões foi feita em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U2000) em célula de quartzo de 1 cm de percurso ótico. Para obtenção de β (coeficiente angular), um modelo linear foi ajustado a um conjunto de dados utilizando-se o programa 'Excel 6.0'.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da razão entre as absorvâncias 465 e 665 nm (E_4/E_6), comumente usada como indicativo do grau de humificação (Chen et al., 1977), foi de 3,14 e 3,42 para AH-solo e Humato-Na, respectivamente. Estes valores estão dentro da faixa de AH, que devem ser menores que 5,0. Quanto menor esta razão, maior será o peso molecular do AH e seu grau de condensação dos constituintes aromáticos (Stevenson, 1994).

O peso molecular do AH-solo foi maior comparado ao Humato-Na, além de apresentar caráter mais aromático (maior atividade intempérica). Os espectros no IV de AH-solo e de Humato-Na (Figuras 1a e 1b, respectivamente), revelaram um comportamento diferenciado.

O AH-solo, diferente de Humato-Na, apresentou espectros típicos para AH isto é, fortes bandas na faixa de 3400 cm^{-1} (H ligado a OH^-), 2900 (estiramento C-H alifático), 1720 (estiramento C=O de carboxil), 1610 (C=C aromático), 1460 (deformação C-H de CH_2 e CH_3) e 1250 cm^{-1} (estiramento C-O e deformação OH^- de

carboxil), sendo as de 1720 e 1610 cm^{-1} , de fraca e igual intensidade, as bandas mais características (Stevenson, 1994).

As bandas observadas para AH-solo (Figura 1a) foram: 3422, 2926, 1734, 1636, 1458 e 1237 cm^{-1} . Já as bandas observadas para Humato-Na (Figura 1b) foram: 3422, 2919, 1654, 1458 cm^{-1} . A ausência das bandas 1720 e 1250 cm^{-1} indicam baixa presença de grupos carboxílicos, comprovando a característica do Humato-Na como função sal. Este comportamento foi semelhante ao citado por Stevenson (1994) para sais de AH.

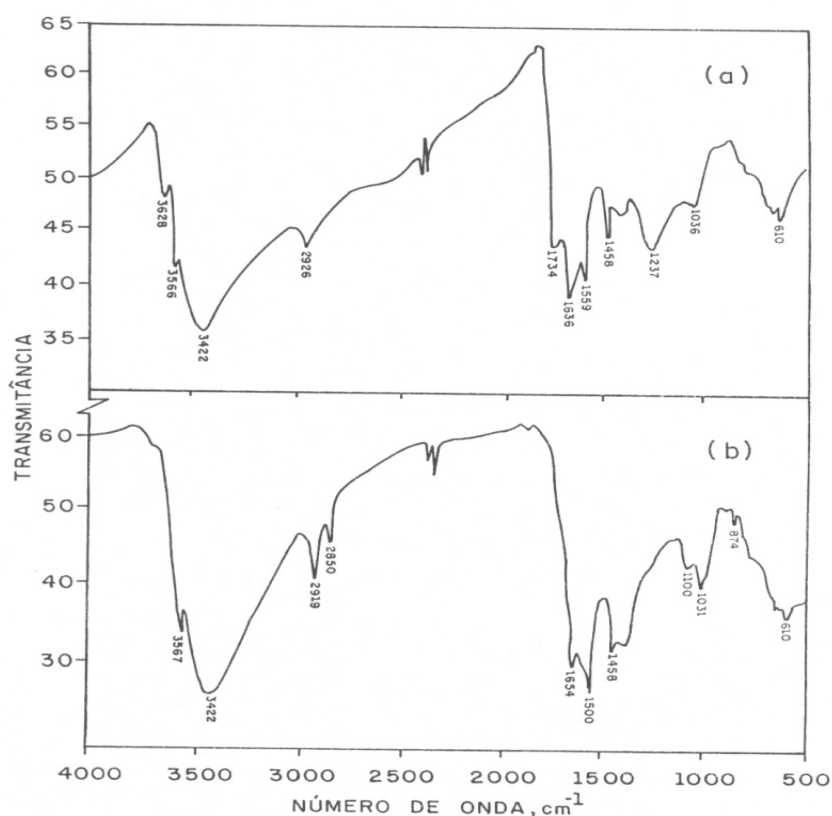


Figura 1 – Espectro de infravermelho de AH-solo (a) e Humato-Na (b).

Em relação aos espectros de RMN ^{13}C de AH-solo e Humato-Na (Figuras 2a e 2b, respectivamente), percebe-se uma feição bastante contrastante, devido serem de diferentes origens (Schnitzer, 1986). O espectro do AH-solo (Figura 2a) apresentou feição similar àqueles obtidos por outros autores para AH extraídos de Latossolo (Martin-Neto et al., 1996). Os sinais de carbono observados são atribuídos aos seguintes grupos: 0-39ppm (alifáticos: alcanos + ácidos graxos) de média intensidade, 40-60 ppm

(proteína e metoxil) de baixa, 61-105ppm (carboidratos) de baixa, 106-165ppm (aromático) de média, 170-190ppm (carboxílico) de baixa e 210-230ppm (cetônico) de baixa intensidade. Já no espectro para Humato-Na (Figura 2b) os sinais indicaram os grupos 0-39ppm (alifáticos: alcanos + ácidos graxos) de altíssima intensidade e 106-165ppm (aromático) de baixíssima intensidade (Schnitzer,1990).

Uma explicação para o Humato-Na (Figura 2b) apresentar um espectro praticamente alifático deve ser devido ao fato desta amostra se enquadrar como função sal (Humato). Materias mais intemperizadas (AH extraídos de um Latossolo) tendem a serem mais aromáticos em comparação aqueles sintetizados.

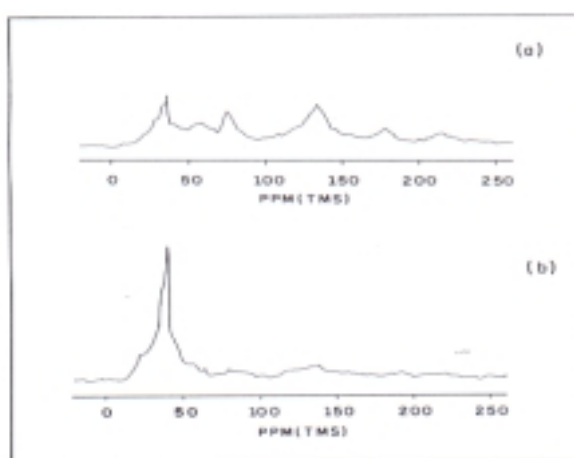


Figura 2 - Espectro de RMN ^{13}C de AH-solo (a) e Humato-Na (b).

As medidas de turbidimetria (τ) em função do comprimento de onda (λ) foram, primeiramente, realizadas de 400 a 800 nm, (Figura 3a). Para o cálculo do logaritmo utilizou-se λ em metros. Dada a falta de linearidade nos pontos para valores de λ acima de 550 nm ($\log\lambda = -6,26\text{m}$), somente a faixa de 400-550 nm foi considerada. A Figura 3b apresenta um exemplo para Humato-Na pH 3,0 após 12h de agitação.

A dependência de τ em função de λ foi confirmada em todas as suspensões com diferentes valores de pH (3,0; 5,0 e 7,0) e tempos de agitação (1, 3, 8, 12 e 24 h), sendo a linearidade considerada satisfatória ($R \geq 0,997$). Assim, as partículas em estudo podem exibir estrutura fractal de massa ou de superfície, e os valores de D_M (quando a massa da estrutura é proporcional à área superficial) e D_S (quando a estrutura consiste de duas

regiões não fractais separadas por uma superfície fractal) podem ser obtidos diretamente de β (Senesi et al., 1997). Como ilustração, apenas os gráficos das suspensões com valores de pH 3,0 e 7,0 são apresentados na Figura 4.

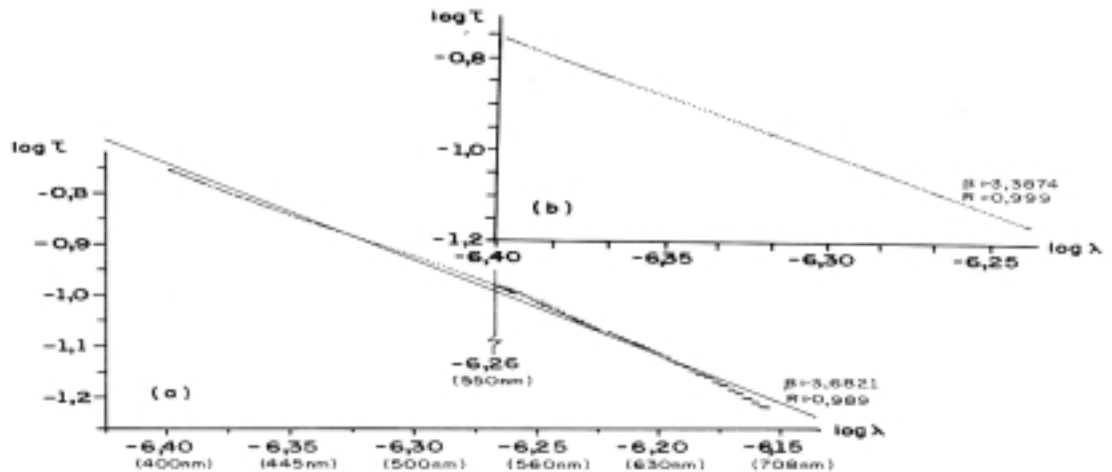


Figura 3 - Comportamento de λ na faixa de 400 – 800nm (a) e 400 – 550nm (b).

Percebe-se uma pequena variação na declividade das retas (β) dependendo do tempo de agitação, e concentração de retas (de acordo com a amostra), a determinados valores de absorção ($\log \tau$).

Rice e Lin (1994) encontraram, por espalhamento de raios-x, valores médios de β de 3,8 e 3,3 em AH extraídos de sedimento de rio e de turfa, respectivamente. A diferença desses resultados em comparação com os da Figura 3 deve-se, possivelmente, à diferença de estado da preparação das amostras, visto que esses pesquisadores usaram AH no estado sólido.

Os valores de D, para AH-solo e Humato -Na, variaram de acordo com o pH, em todas as condições (Quadro 1). Essas variações são devidas a modificações das macromoléculas húmicas no estado coloidal, possivelmente por ionização de grupos ou formação de pontes de hidrogênio, decorrentes, por sua vez, de variações no pH do meio (Swift, 1989).

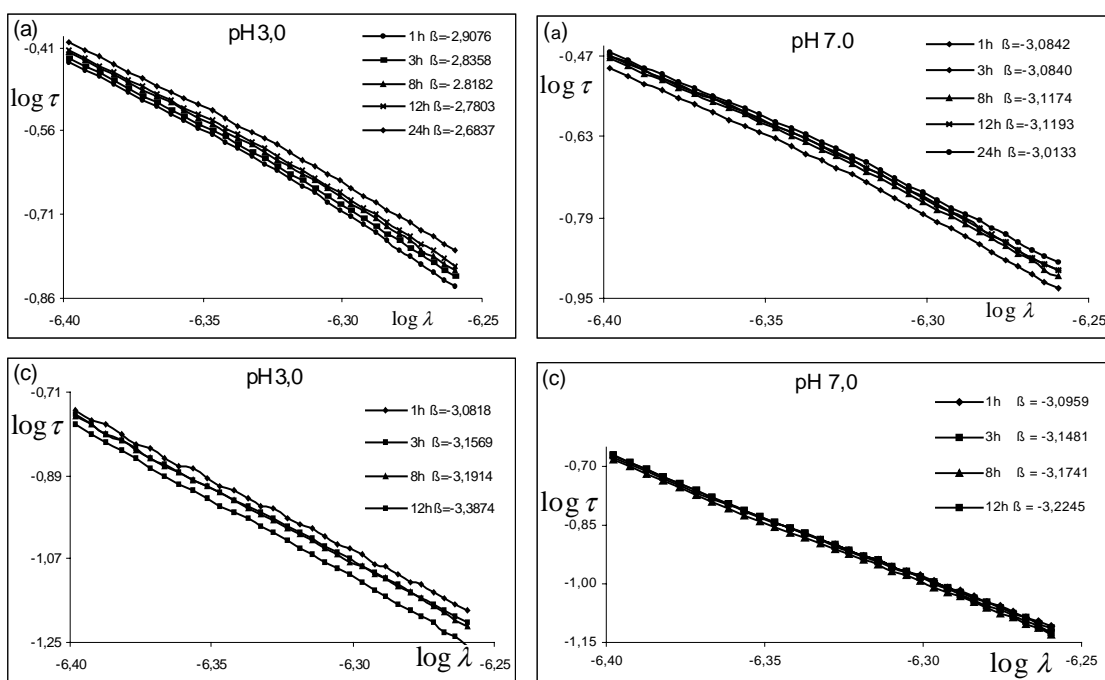


Figura 4 - Gráficos das suspensões de AH-solo (a) e Humato-Na (b), em pH 3,0 e 7,0, e em diferentes tempos de agitação (β = Coeficiente angular).

Embora Senesi et al.(1996) tenham observado diminuição no valor de D com o aumento do pH para amostras de AH comercial da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas(IHSS), essa tendência só foi observada para humato-Na entre o pH 3,0 e 5,0 (Quadro 1). O comportamento diferenciado observado para AH extraído de solo pode ser explicado por diferenças estruturais diante, principalmente a agregação. Em geral, a elevação do pH favorece a expansão das partículas húmicas e, conseqüentemente diminuição de D devido as forças intermoleculares tornarem-se mais fracas com a dissociação de grupos carboxílicos e fenólicos, gerando cargas negativas (Novotny e Martin-Neto, 1999). Entretanto, este comportamento dependerá do tipo de amostra bem como das condições do meio, sendo mais facilmente observado em AH comerciais, por terem menos interferentes. Wershaw (1989), observou três modificações no comportamento morfológico de AH extraídos de solo: *i*- aumento da agregação com $\text{pH} < 3,5$ com pequena desagregação com $\text{pH} > 3,5$; *ii*- desagregação com $\text{pH} \leq 7,0$ e reagregação com $\text{pH} = 7,0$; e *iii*- contínua diminuição da reagregação com o aumento do $\text{pH} \gg 7,0$.

A presença de não-fractais em pH 5,0 e 7,0 após 24 h de agitação (Quadro 1)

indica que, nestas condições, a estrutura das partículas húmicas está mais regular e com superfície lisa (Senesi et al., 1996). A presença de fractais de massa (D_m) observada em pH 3,0 para todos os tempos de agitação (Quadro 1) reflete estruturas desordenadas, cujas escalas de massa e de superfície são semelhantes. Já a presença predominante de fractais de superfície para AH-solo e humato-Na, reflete estruturas desordenadas cuja escala de superfície é a mesma (Quadros 1). Percebe-se tendência de mudança em massa e superfície com o aumento do pH de 3,0 para 5,0.

Quadro 1 - Valores de D obtidos em suspensões de AH-solo e de Humato-Na

Valores de pH	Tempos de agitação				
	1 h	3 h	8 h	12 h	24 h
AH- solo					
3,0	$D_m = 2,91$	$D_m = 2,84$	$D_m = 2,82$	$D_m = 2,78$	$D_m = 2,68$
5,0	$D_s = 2,91$	$D_s = 2,88$	$D_s = 2,87$	$D_s = 2,87$	$D_s = 2,86$
7,0	$D_s = 2,92$	$D_s = 2,92$	$D_s = 2,88$	$D_s = 2,88$	NF
Humato-Na					
3,0	$D_s = 2,92$	$D_s = 2,84$	$D_s = 2,81$	$D_s = 2,61$	NA
5,0	$D_s = 2,91$	$D_s = 2,83$	$D_s = 2,80$	$D_s = 2,60$	NA
7,0	$D_s = 2,90$	$D_s = 2,85$	$D_s = 2,82$	$D_s = 2,77$	NA

D_m = fractal de massa, se $\beta < 3$; nesse caso, $D_m = \beta$

D_s = fractal de superfície, se $3 < \beta \leq 4$, nesse caso $D_s = 6 - \beta$.

NF = não-fractal, se $\beta \cong 3$

NA = não-analisado.

A influência da agitação das suspensões na conformação das partículas húmicas, revelou que a agitação contribuiu para modificação na conformação e, conseqüentemente, no valor D. A explicação pode ser devido a mudanças nos regimes de agregação das partículas em função da agitação (Senesi, 1994). Os resultados obtidos para os diferentes tempos de agitação (exceto AH-comercial no tempo $t = 24h$) foram coerentes com os obtidos por Senesi et al. (1996), em que os valores de D, em geral, diminuíram com o aumento da agitação.

A diminuição nos valores de D_m (Quadro 1) indica a passagem de estruturas compactas, de superfície levemente rugosa, para estruturas mais expandidas/ramificadas e enrugadas. Já a diminuição nos valores de D_s (Quadros 1) sugere a variação na conformação, passando de formas menos alongadas para mais alongadas (Senesi et al., 1997).

A explicação para a mudança na conformação das partículas com o tempo de agitação deve-se, possivelmente, a modificação em suas propriedades viscosimétricas que, por sua vez, estão relacionadas com o tamanho (Clapp et al., 1989). Outra explicação seria devido a ausência ou pouca agitação (1h) favorecer a difusão e com isso, os cristais seriam mais bem formados com pouca irregularidade (maior valor D), além do fato dos AH estarem em baixas concentrações. Com agitação o movimento das partículas aumenta, aumentando a velocidade de agregação e a formação de partículas mais irregulares e menos enovelada (menor valor D).

Comparando a dimensão fractal obtida em diferentes pH e tempos de agitação para as duas amostras (Quadros 1 e 2), percebe-se que os valores de D obtidos para Humato-Na foram menores que os de AH-solo, exceto no tempo de 1h. Estes resultados são coerentes visto que estruturas com predominância de constituintes alifáticos tendem a ser mais abertas/expandidas (menor valor D) em comparação aquelas com predominância aromática, no caso AH-solo.

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO DA DIMENSÃO FRACTAL DE ÁCIDOS HÚMICOS POR MEIO DE TURBIDIMETRIA

1. INTRODUÇÃO

Como visto no capítulo 3, para determinar a conformação de AH deve-se, primeiramente, levar em consideração que tipo de material está sendo estudado e quais as condições experimentais. Wershaw (1999) comenta que ainda existem controvérsias sobre o assunto devido, principalmente, a complexidade desses ácidos. Tal colocação não deve ser vista no sentido crítico aos pesquisadores, mas sim, no sentido de favorecer maiores informações sobre o tema incentivando novas pesquisas visando gerar dados para que se conheça melhor a propriedade fractal dos AH (Swift, 1999).

Dentre as ferramentas usadas para descrever a estrutura ramificada ou a superfície rugosa e distorcida de AH, a geometria fractal, por meio do valor D, aparece como adequada para explicar as mudanças conformacionais de agregados moleculares. Na geometria fractal, a invariância de escala ou a autossimilaridade é caracterizada por uma lei de potência da forma $p \propto v^Y$, onde p = propriedade, v = variável e Y = expoente, que pode ser relacionado com a dimensão fractal (Senesi, 1994). Essa expressão garante que, sobre uma faixa de valores da escala da variável independente v , de pelo menos uma ordem de grandeza, o expoente Y (e portanto, o valor de D), pode ser calculado diretamente dos dados experimentais a partir da inclinação da reta do gráfico $\log p$ vs $\log v$.

Neste sentido, pretende-se: i) demonstrar os fundamentos e algumas deduções matemáticas da aplicação da teoria fractal ao estudo conformacional de AH por meio de turbidimetria; ii) determinar as dimensões fractais das suspensões de AH, investigando as possíveis mudanças conformacionais destas partículas em função da eficiência da agitação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostras de AH

Foram estudadas, em triplicatas, duas amostras de AH (solo e comercial). As amostras extraídas de solo (AH-solo), foram obtidas de um Espodossolo (camada 0 – 50 cm) coletado em Lavras Novas-MG. O procedimento de extração foi conduzido seguindo as normas da IHSS, Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Swift, 1996). A purificação foi realizada por meio de lavagens sucessivas com solução de HCl-HF a 0,5%. Para o teste da presença de cloretos (Cl^-) utilizou-se solução de AgNO_3 0,1 mol L^{-1} . Após teste negativo os AH foram liofilizados. Já as amostras adquiridas comercialmente (AH-comercial), foram obtidas pela Fukla AG, sendo usadas sem nenhum tratamento prévio.

O conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras foi determinado via analisador de elementos CNHS (Perkin Elmer, PE-2400). O valor da razão E_4/E_6 foi obtido segundo metodologia descrita por Chen et al. (1977). O teor de cinzas foi determinado por calcinação segundo Piccolo (1988). Os difratogramas de raios-x, para AH-comercial e AH-solo, foram obtidos utilizando-se um tubo de radiação de $\text{Cu-}\alpha$ ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$), a 35 kV e 25 mA . Os espectros de infravermelho (Perkin Elmer Spectrum 1000) foram lidos na faixa de 4000 – 500 cm^{-1} em pastilhas de KBr. Os espectros de RMN ^{13}C das amostras, no estado sólido, foram realizados em espectrômetro Varian (Unity 400).

2.2. Suspensões de AH

Suspensões diluídas (30 mg L^{-1}) das duas amostras de AH foram preparadas em água deionizada, adicionando-se, para AH-solo, alíquotas de NaOH visando facilitar a dissolução. O pH das suspensões foi ajustado para 3,0; 5,0 e 7,0 pela adição de NaOH e HCl, na mesma força iônica. Visando conhecer a influência do impacto sobre as partículas, as suspensões foram agitadas, durante 1, 3, 8, 12 e 24 horas, por meio de agitador horizontal, cujo impacto é menor em comparação a agitação magnética utilizada no capítulo 3.

A leitura da turbidez (τ) das suspensões de AH foi medida em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U2000), na faixa de 400-550nm em intervalos de 1 nm (ver capítulo 3). A coleta de dados foi automatizada por meio de um microcomputador 586, com aquisição e gerenciamento feito em um programa desenvolvido em QuickBasic 4.5. Para obtenção de β , os pontos do gráfico $\log\tau$ vs $\log\lambda$ foram ajustados por meio de regressão linear utilizando-se o programa 'Origin 5.0'.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras foi de 50,8%; 3,51% e 1,75%, respectivamente, para amostra de AH-solo e 43,1%, 4,87% e 0,67%, respectivamente, para AH-comercial. A razão N/C obtida (0,035) para AH-solo está coerente com aquelas obtidas por Spark et al. (1997) para AH extraídos de solos. Já a razão N/C (0,015) para AH-comercial enquadrou-se na faixa de AH extraídos de carvão. O valor da razão E_4/E_6 foi de 3,60 e 3,37 para AH-solo e AH-comercial, respectivamente. Esses valores estão dentro da faixa de AH, que devem ser menores que 5,0; sendo que AH-comercial apresentou caráter mais alifático comparado ao AH-solo (Stevenson, 1994). O teor de cinzas foi de 8 e 14%, para AH-solo e AH-comercial, respectivamente. Os espaçamentos interplanares observados pela difração de raios-x (2,5 a 3,8 nm) indicaram, no AH-comercial, somente a presença de halita (NaCl) possivelmente devido aos resquícios de NaOH e HCl deixados após purificação realizada pela Fluka AG, confirmado pelo alto teor de cinzas (14%). Já no AH-solo não foi observada presença nem de Halita e nem de Caulinita, confirmando a eficiência da purificação HCl-HF 0,5%.

O espectro no infravermelho de AH-solo (Figura 1a) demonstrou feição muito similar àqueles obtidos por Benites (1999) para AH extraídos e purificados de horizonte Bhs de um Espodossolo coletado em Araponga-MG, excetuando-se a presença da banda 532 cm^{-1} (deformação angular de O-H em gibbsita ou caulinita). A presença de impurezas é explicada, possivelmente, por diferenças na purificação. O AH-solo, diferente do AH-comercial, apresentou espectros típicos para AH segundo Stevenson (1994). Enfatizando-se as bandas 1720 e 1610 de igual intensidade. (as principais bandas para AH já foram vistas no capítulo 3). Pelo espectro da Figura 1a (AH-solo)

percebe-se que as bandas mais características foram: 3399cm^{-1} , 2900 , 1717 , 1617 , 1419 e 1242 cm^{-1} . Já o espectro de AH-comercial (Figura 1b) demonstrou-se similar ao espectro de Humato-Na (Capítulo 1). Visto que também foi observada a ausência de duas bandas características de AH (1720 e 1250cm^{-1}), indicando baixa presença de grupos carboxílicos. Pelo espectro da Figura 1b percebe-se que as bandas mais características foram: 3422 , 2919 , 1654 , 1458 cm^{-1} .

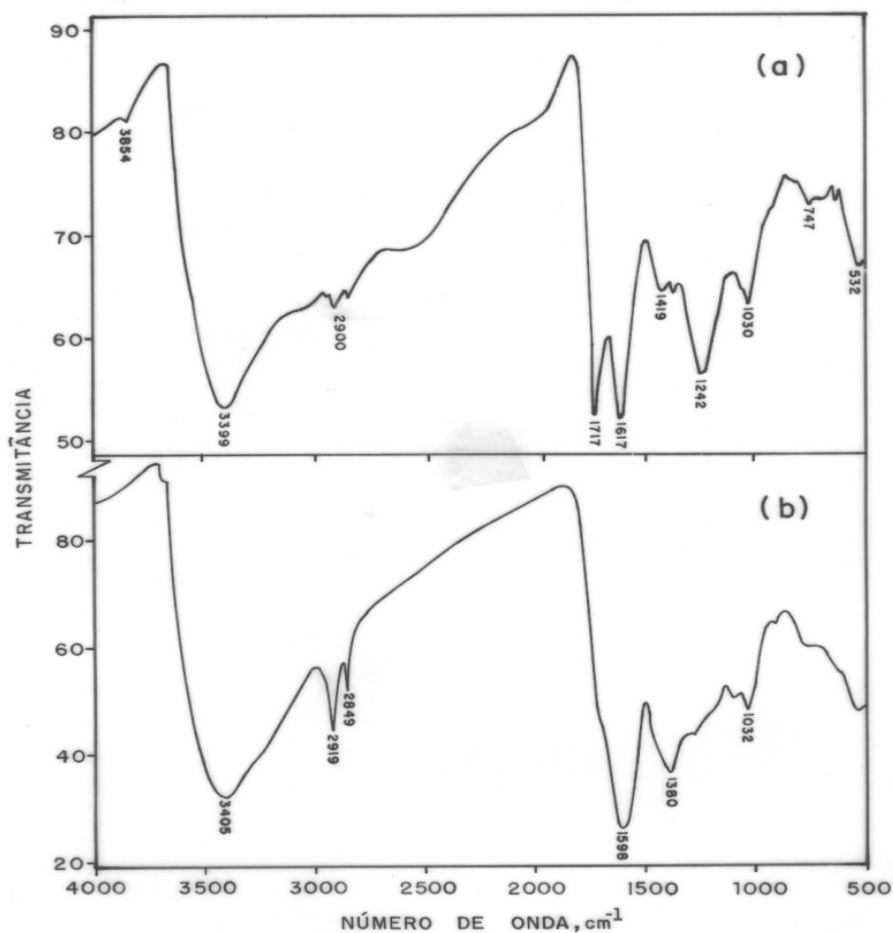


Figura 1 – Espectro de infravermelho de AH-solo (a) e AH-comercial (b).

O espectro de RMN ^{13}C para AH-solo (Figura 2a) apresentou sinais de carbono pertencente aos seguintes grupos: $0\text{-}39\text{ppm}$ (alifáticos: alcanos + ácidos graxos) de alta intensidade, $61\text{-}105\text{ppm}$ (carboidratos) de baixa, $106\text{-}165\text{ppm}$ (aromático) de alta, $170\text{-}190\text{ppm}$ (carboxílico) de baixa e $210\text{-}230\text{ppm}$ (cetônico) de baixíssima intensidade. Já para AH-comercial (Figura 2b) apresentou os seguintes

grupos: 0-39ppm (alifáticos: alcanos + ácidos graxos) de alta intensidade e 106-165ppm (aromático) de baixíssima intensidade (Schnitzer, 1990). Percebe-se pela Figura 2 que o espectro de RMN do AH-solo e AH-comercial apresentaram um comportamento diferenciado, explicado devido serem de diferentes origens. Indicando, para AH-solo uma presença de constituintes mais aromáticos, enquanto para o AH-comercial presença de constituintes, essencialmente alifáticos.

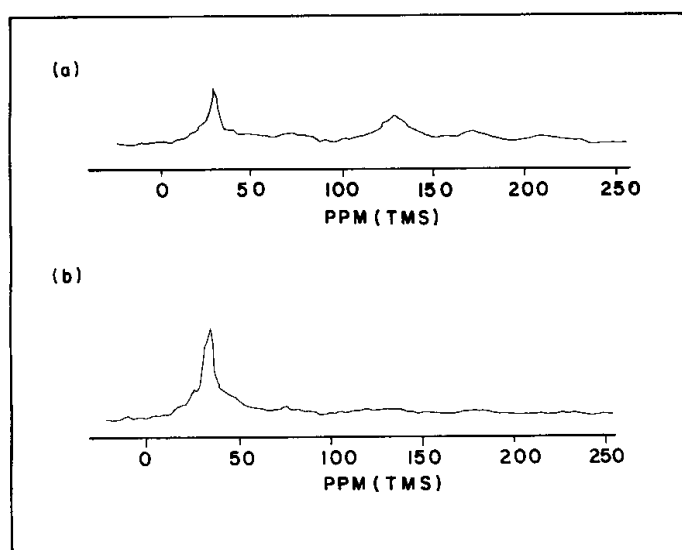


Figura 2 - Espectro de RMN ¹³C de AH-solo (a) e AH-comercial (b).

A dependência em lei de potência de τ em função de λ foi confirmada para todas as suspensões nos diferentes valores de pH e tempos de agitação, sendo a linearidade dos pontos experimentais (observada no gráfico do \log em função do $\log \lambda$) considerada satisfatória ($R \geq 0,996$). Assim, as partículas em estudo podem exibir estrutura fractal de massa ou de superfície, e os valores de D_M e D_S podem ser obtidos diretamente de β (Senesi et al., 1997). Como ilustração, dois exemplos (pH 3,0 em diferentes tempos de agitação, exceto 24h; e tempo de 1h em diferentes valores de pH) são apresentados na figura 3.

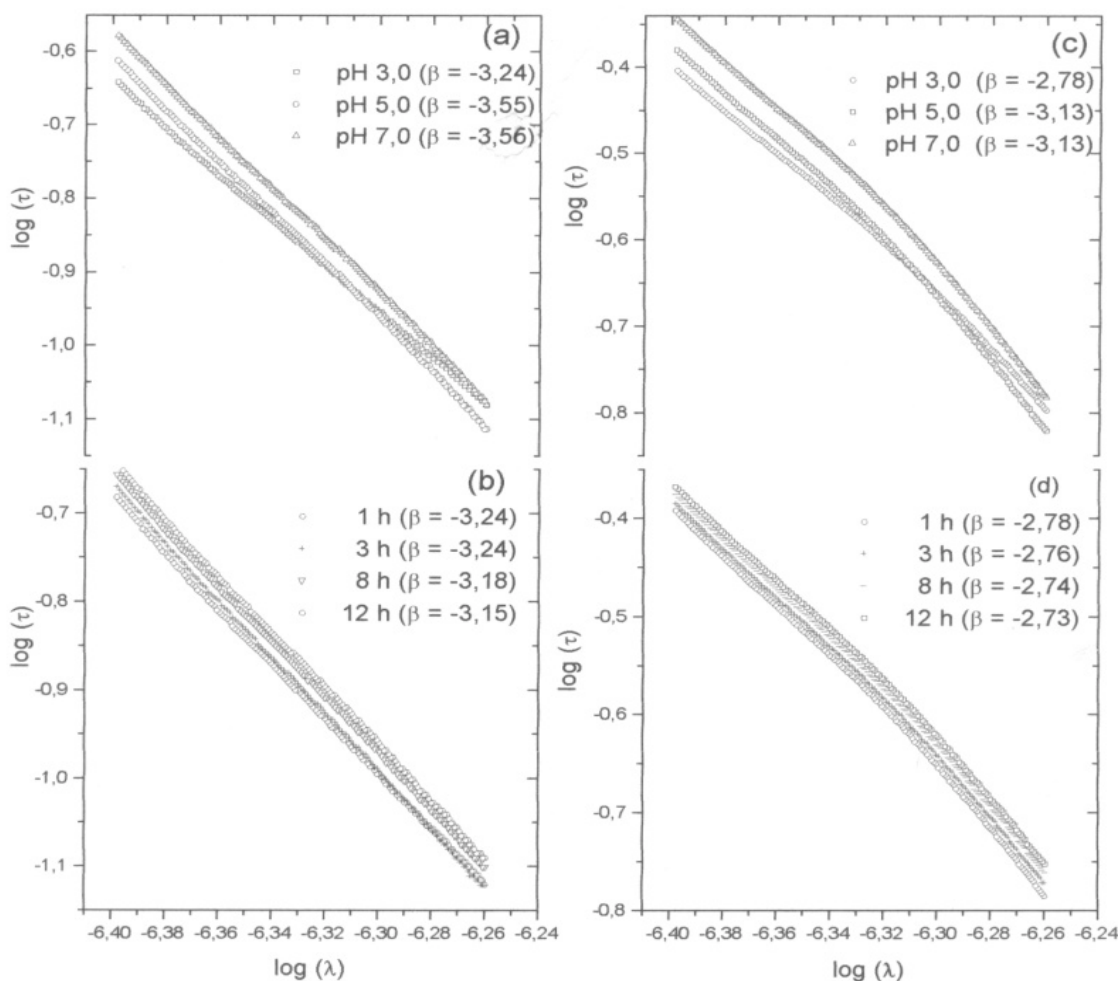


Figura 3 – Comportamento do gráfico $\log\tau$ vs $\log\lambda$ para as suspensões aquosas de AH-comercial, tempo de 1h, em diferentes valores de pH (a); em pH 3,0 para diferentes tempos de agitação (b); de AH-solo, tempo de 1h, em diferentes valores de pH (c); e em pH 3,0 para diferentes tempos de agitação (d).

Pode-se observar uma pequena variação da declividade das retas (β) em função do tempo de agitação. No AH-solo, ocorre cruzamento de linhas em torno de $\log \lambda = -6,31$, ou seja, duas inclinações β (e portanto, dois valores distintos de D) uma para $\log \lambda < -6,31$ e outra maior para $\log \lambda > -6,31$. Esse cruzamento pode significar a existência de estruturas distintas nestas duas faixas de escala de comprimento.

Comparando a dimensão fractal entre as duas amostras (Quadro 1) percebe-se que valores de D para AH-solo foram maiores que os de AH-comercial, exceto em pH 3,0 nos tempos 8, 12 e 24 horas. Estes resultados são coerentes pois estruturas com

predominância de constituintes aromáticos (AH-solo) são mais fechadas (maior valor D) em comparação as alifáticas. Embora as macromoléculas húmicas, no estado coloidal sofram modificação (por ionização de grupos ou formação de pontes de hidrogênio) de acordo com o pH do meio (Swift, 1989), não foi observada, entre pH 5,0 e 7,0; variação nos valores de D nos tempos de 1 e 24h, para AH-solo e no tempo de 24h para AH-comercial (Quadro 1).

O aspecto central é que no AH-solo existe uma transição morfológica em sua estrutura que passa de fractal de massa (pH 3,0) para fractal de superfície (pH \geq 5,0). Essa transição sugere que as partículas húmicas do solo, em suspensão, evoluíram de estruturas ramificadas, fragmentadas e menos compactas para estruturas compactas com superfícies irregulares ou rugosas com o aumento do pH. Este comportamento pode estar relacionado com a fragmentação crescente das estruturas ramificadas com a elevação do pH. Fragmentadas, essas partículas seriam menores, quase desprovidas de pontes ou ramos e, portanto, poderiam se agregar num empacotamento mais compacto.

Quadro 1 - Valores de D das suspensões de AH-solo ^a e AH-comercial ^b.

Valor de pH	Tempos de agitação ^c				
	1 h	3 h	8 h	12 h	24 h
AH-solo					
3,0	$D_m = 2,78 \pm 0,01$	$D_m = 2,76 \pm 0,01$	$D_m = 2,74 \pm 0,01$	$D_m = 2,73 \pm 0,01$	$D_m = 2,73 \pm 0,01$
5,0	$D_s = 2,87 \pm 0,02$	$D_s = 2,86 \pm 0,03$	$D_s = 2,87 \pm 0,03$	$D_s = 2,85 \pm 0,04$	$D_s = 2,86 \pm 0,03$
7,0	$D_s = 2,87 \pm 0,03$	$D_s = 2,87 \pm 0,04$	$D_s = 2,88 \pm 0,04$	$D_s = 2,86 \pm 0,03$	$D_s = 2,86 \pm 0,04$
AH-comercial					
3,0	$D_s = 2,76 \pm 0,02$	$D_s = 2,76 \pm 0,01$	$D_s = 2,82 \pm 0,04$	$D_s = 2,85 \pm 0,04$	$D_s = 2,85 \pm 0,02$
5,0	$D_s = 2,45 \pm 0,01$	$D_s = 2,49 \pm 0,01$	$D_s = 2,50 \pm 0,01$	$D_s = 2,50 \pm 0,01$	$D_s = 2,51 \pm 0,05$
7,0	$D_s = 2,44 \pm 0,01$	$D_s = 2,48 \pm 0,02$	$D_s = 2,49 \pm 0,01$	$D_s = 2,51 \pm 0,05$	$D_s = 2,51 \pm 0,03$

^c Médias de três repetições.

Esse comportamento contraria diretamente a tendência de desagregação crescente de AH observada para valores de pH entre 3,5 e 7,0 (Wershaw, 1989). Sendo esse resultado contrário aos observados por Senesi et al. (1996), que utilizaram AH padrões, adquiridos comercialmente pela IHSS (teor de cinzas abaixo de 1%). Esse

comportamento pode estar relacionado com o tipo de amostra de AH-solo, pois é sabido que mudanças conformacionais dependem das características (composição e estrutura) do AH em estudo, e estas, por sua vez, estão diretamente relacionadas a sua origem, processo de extração e condições do meio, ex. força iônica. Wershaw (1999) reforça que a estrutura molecular de AH, bem como seus mecanismos de agregação, podem sofrer variação.

O comportamento do valor de D, em função do pH e do tempo, para cada amostra, foi determinado a partir de um ajuste não-linear (quadrático). As funções encontradas são apresentadas por meio de equação de suas respectivas superfícies de resposta:

$D = 2,4052 + 0,1587^{**} \text{pH} - 0,01282^{**} \text{pH}^2 - 0,0014^{**} T$ ($R^2 = 0,96$), para AH-solo.

$D = 3,8126 - 0,4662^{**} \text{pH} + 0,03875^{**} \text{pH}^2 + 0,0058^{**} T$ ($R^2 = 0,94$), para AH-comercial.

A equação obtida para AH-solo deve ser olhada com cautela, desde que leva em consideração somente o valor da dimensão fractal (D), independentemente de sua natureza, ou seja, de ser D_m ou D_s . Senesi et al.(1996) observaram, em suspensões de AH, diminuição no valor de D com o aumento do pH. Nota-se que esta tendência foi confirmada para o AH-comercial, nos tempos de agitação de 1, 3 e 8h. Para o AH-solo esta tendência não foi confirmada. A explicação desta diferença pode ser devido a natureza das amostras (Wershaw, 1989).

Rice e Lin (1994) demonstraram que os AH podem ser descritos pela geometria fractal, os valores de D encontrados para amostras de sedimento de rio foram 2,2 para AH. Indicando que os AH, nesse caso, apresentam estruturas levemente aplainadas. Österberg e Mortensen (1992) aplicaram, por meio de espalhamento de neutrons, a teoria fractal ao estudo de duas amostras de AH, uma extraída de solo e outra comprada comercialmente (IHSS) obtendo valores de $2,3 \pm 0,1$ para ambas as amostras. Indicando que as partículas de AH estavam mais fechadas

Visando conhecer a contribuição da eficiência da agitação das suspensões na conformação das partículas húmicas, fez-se determinação dos valores de D utilizando agitação horizontal. Cabe ressaltar que na agitação horizontal o choque entre as partículas é menor que na magnética (na mesma velocidade), pois utiliza barras de

teflon que aumentam este choque. Devido a isto, não era esperado grandes modificações nos valores de D em função do tempo de agitação.

Os resultados da influência do tempo (diferente daqueles obtidos no Capítulo 3) não foram coerentes com os obtidos por Senesi et al. (1996), cujos valores de D diminuíram com o aumento da agitação. A explicação foi devido a diferença de contato entre as partículas, pois estes autores utilizaram agitação magnética, que fornece maior velocidade/contato (diminuição da viscosidade) em relação a agitação horizontal (usada neste trabalho). A coerência dos resultados do capítulo 3 deve-se ao fato de ter sido utilizado agitação magnética.

Embora Österberg et al. (1994) tenham usado agitação magnética, devido trabalharam com força iônica maior ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e maior concentração de AH (3 g L^{-1}), seus resultados também diferiram daqueles de Senesi et al. (1996). Segundo Ghosh e Schnitzer (1980) quanto maior a força iônica e a concentração da suspensão, maior a tendência de formação de pontes de hidrogênio logo, mais enovelada estarão as moléculas de AH, induzindo a um aumento no valor de D.

Visando confirmar alterações no comportamento conformacional de AH em função da temperatura (Stevenson, 1994), determinou-se o valor de D das suspensões de AH-solo e AH-comercial (após 24h de agitação), a uma temperatura abaixo da ambiente. Os valores de D obtidos para as suspensões resfriadas a 5°C foram:

- a) AH-solo: $1,94 \pm 0,30$; $1,04 \pm 0,24$ e $1,02 \pm 0,20$ para pH 3,0; 5,0 e 7,0, respectivamente;
- b) AH-comercial foram: $0,72 \pm 0,15$; $1,06 \pm 0,18$ e $1,68 \pm 0,35$ para pH 3,0; 5,0 e 7,0, respectivamente

Percebe-se, comparando esses resultados com aqueles do Quadro 1 (após 24h) uma diminuição nos valores de D, concluindo que o resfriamento das suspensões favoreceu o enovelamento das partículas húmicas. Österberg e Mortensen (1994) também observaram redução nos valores de D com a diminuição da temperatura.

Para melhor compreensão da aplicabilidade do valor D de AH em estudos ambientais, deve-se fazer pesquisas sobre seus processos adsorptivos. Uma possibilidade seria verificar a variação destes valores (D) em função da presença e ausência de interferentes (como cátions metálicos). Com isto, seria possível uma descrição das mudanças conformacionais e de como estas partículas se comportariam na presença destes interferentes.

CAPÍTULO 5

VARIAÇÃO DA DIMENSÃO FRACTAL DE ÁCIDOS HÚMICOS EM FUNÇÃO DA PRESENÇA DE ÍONS Zn^{2+} E Cd^{2+}

1. INTRODUÇÃO

A determinação da forma e estrutura de agregados moleculares oriundos da interação entre AH e íons metálicos é de particular interesse em estudos de adsorção e solubilidade (Spark, et al., 1997). Uma maior ou menor mobilidade acarretará em maior ou menor impacto que o metal pode provocar ao ambiente (Tan, 1993). A interação entre AH e metais, em solução, aumenta com o pH, diminui com a concentração do metal e aumenta com a de AH (Spark, et al., 1997). A dependência com o pH é devido a competição entre os íons metálicos e prótons pelos sítios ativos disponíveis e, em parte, devido ao efeito do pH sobre a molécula de AH (Stevenson, 1994).

De acordo com Aiken (1985), as partículas húmicas apresentam fácil quelação com metais. A capacidade de interagir com íons metálicos para a formação de complexos de diferentes estabilidades deve-se ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxílicos, hidroxilas fenólicas e carbonilas (Stevenson, 1994).

A formação de complexos AH-metal de alta estabilidade e baixa solubilidade favorece a imobilização dos metais minimizando os efeitos maléficos sobre o meio, podendo ser usado como despoluente nos solos (Spark et al., 1997). Já a formação de complexos de alta solubilidade é indesejada, pois pode facilitar o transporte desses metais para outros sistemas como lagos, rios e lençol freático (Tan, 1993). Pesquisadores aplicando AH no controle da poluição ambiental, perceberam uma retenção de 98% para Zn e de 99,7% para Cd, quando AH foram misturados com águas contaminadas com esses metais, e retiveram 98% de Zn e 99,5% de Cd, quando essas águas foram eluídas em colunas contendo 150 g de AH granulados (Gerse et al., 1994).

Estudando a conformação de AH pesquisadores (Rice et al., 1999; Senesi et al., 1997 e Österberg e Mortensen (1994), observaram que os valores de D sofrem variação de acordo com as condições experimentais como pH, tempo de equilíbrio e temperatura.

Entretanto, variações nos valores de D de AH em função da ausência e presença de metais ainda não tem sido relatada na literatura. Acredita-se que mudanças conformacionais de partículas húmicas devem ocorrer quando em contato isoladamente com diferentes íons metálicos e como consequência ocorrerão mudanças nos seus valores D.

Neste sentido, pretende-se conhecer as possíveis modificações conformacionais de partículas húmicas por meio da determinação do valor 'D' em suspensões diluídas diante a adsorção dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} . Tais informações servirão como subsídios para esclarecer a possível eficiência de AH no processo de descontaminação de áreas afetadas pela presença de contaminantes metálicos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Suspensões de AH

Para este trabalho utilizou-se as mesmas suspensões (AH-solo e AH-comercial) do capítulo 4. Foram escolhidas somente aquelas suspensões obtidas após 24h de agitação nos respectivos valores de pH (3,0; 5,0 e 7,0).

2.2. Determinação de metais

A concentração dos metais Zn e Cd nas suspensões de AH-solo e AH-comercial foi determinada diretamente no sobrenadante. Já a concentração nas amostras de AH-solo e AH-comercial foi determinada após digestão: em 50 mg de AH foram adicionados 10 mL de HNO_3 e depois 10 mL da mistura $HNO_3/HClO_4$ (1:1). A concentração de Zn e Cd foi determinada, em triplicatas, por meio de EAA.

2.3. Experimento de adsorção

Devido as suspensões de AH (solo e comercial) apresentarem-se diluídas e em diferentes valores de pH fez-se testes por meio da técnica polarográfica de redissolução anódica, utilizando-se um polarógrafo (384-B da EGΣG PAR), interfaceado a um micro-computador. Entretanto, diante a dificuldade de aquisição de um valor máximo

de complexação de metais (Zn e Cd) com AH (solo e comercial) nas diferentes suspensões, este experimento foi realizado por meio de outra técnica, no caso a espectrofotometria (EAA). Para isto, utilizou-se 10mg de AH-solo e 20 mL de solução (80, 100, 120, 140 160, 180, 200, 220, 240, 260 e 280 mg L⁻¹ para Zn e 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg L⁻¹ para Cd). O pH das misturas foi ajustado para 5,0 com adição de HCl e NaOH, sendo agitadas por 1h com posterior centrifugação. A mistura foi filtrada e o sobrenadante recolhido para posterior determinação dos metais. A concentração de Zn e Cd no AH-solo foi obtida por diferença entre o valor na solução inicial e o valor no sobrenadante.

2.4. Titulação Potenciométrica

As curvas de titulação do AH-solo foram obtidas em um sistema composto por um pHmetro ORION, modelo 901, com eletrodos combinados de vidro e de referência (Ag/AgCl), interfaceado por um programa em visual `Basic`. Amostras de AH de 10 mg a pH 2 foram tituladas com NaOH 0,095 mol L⁻¹, partindo-se de pH 2,0 até atingir 12,0.

2.5. Infravermelho com reflectância difusa (DRIFT)

O preparo da amostra e ajuste do aparelho (Perkin Elmer Spectrum-1000) foi executado como descrito por Workman e Springstein (1998). Utilizou-se 100mg de AH-solo para 35mL de solução contendo 280 mg L⁻¹ de Zn e 200 mg L⁻¹ de Cd. O pH das misturas foi ajustado para 5,0 com adição de HCl e NaOH, sendo agitadas por 1h com posterior centrifugação (3500 rpm/20min). A mistura foi, então filtrada, o sobrenadante descartado e o AH recolhido para ser liofilizado e posteriormente recolhido para análise.

2.6. Análise turbidimétrica

A determinação do valor D, na ausência e presença de metais (Zn e Cd), foi realizada nas suspensões de AH-solo e AH-comercial. O procedimento de análise, bem como os equipamentos utilizados foi executado como descrito no capítulo 4. As concentrações de metais adicionadas nas suspensões de AH foi de 280 e 200 mg L⁻¹ para Zn e Cd, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de Zn e Cd na suspensão de AH-solo foi, respectivamente, $0,21 \pm 0,01$ e $< 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$, e na amostra sólida foi $7,8 \pm 0,6$ e $< 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Não foram detectados metais na suspensão de AH-comercial ($< 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$). Já na amostra sólida foi $0,08 \mu\text{g g}^{-1}$ e $< 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$, para Zn e Cd, respectivamente.

Visando conhecer o poder adsorativo e os principais grupos funcionais do AH-solo fez-se, respectivamente, testes de adsorção de metais e titulações potenciométricas. Diante a dificuldade de realizar esses testes nas duas amostras de AH, optou-se pelo AH-solo. Embora Spark et al. (1997) tenha relatado que a interação de AH-solo com metais seja maior em comparação a AH comerciais. Outros estudos têm demonstrado semelhanças no processo de interação entre íons metálicos com AH extraídos de solos e com AH comercial (Beveridge e Pickering, 1980).

O Quadro 1 apresenta a capacidade máxima de adsorção e a energia de ligação calculadas após obtenção de isotermas de adsorção ajustadas por meio do modelo de Langmuir. Percebe-se (Quadro 1) que a amostra apresentou maior capacidade de adsorver Cd em comparação com Zn, indicando que o AH-solo é eficiente na imobilização deste metal. A explicação para esta forte adsorção pode ser pela existência de sítios de reação com energias diferentes. Este comportamento também foi observado por Jordão et al. (1993), para AH extraído de solos.

Quadro 1 - Resultados do teste de adsorção de metais em AH no estado sólido

Adsorção de metais (pH 5,0)				
Metais	b (mg g ⁻¹)	a (mg g ⁻¹) ⁻¹	Y = A + BX	r ²
Zn	74	0,026	0,517 + 0,0135X	0,99
Cd	145	0,067	0,103 + 0,0069X	0,99

b = capacidade máxima de adsorção

a = energia de ligação

A Figura 1 apresenta as curvas de titulação (a) e a 1^a e 2^a derivadas (b) obtidas para AH-solo. A forma das curvas é influenciada pela presença de grupamentos carboxílicos e fenólicos com diferentes valores de pK, em adição aos efeitos

eletrostáticos decorrentes do acúmulo de cargas negativas com o aumento do pH (Aleixo et al., 1992). Pelos valores de pK, obtidos neste trabalho, concluiu-se que a maior contribuição no AH-solo foi devido a grupos COOH. Percebe-se, pela Figura 1a, que houve um efeito de deslocamento do volume de base consumida com o aumento na quantidade de metal adicionado, devido ao efeito de hidrólise. Este efeito desloca o equilíbrio da reação no sentido da liberação de íons hidrogênio, provocando aumento no consumo do titulante (Stevenson, 1994).

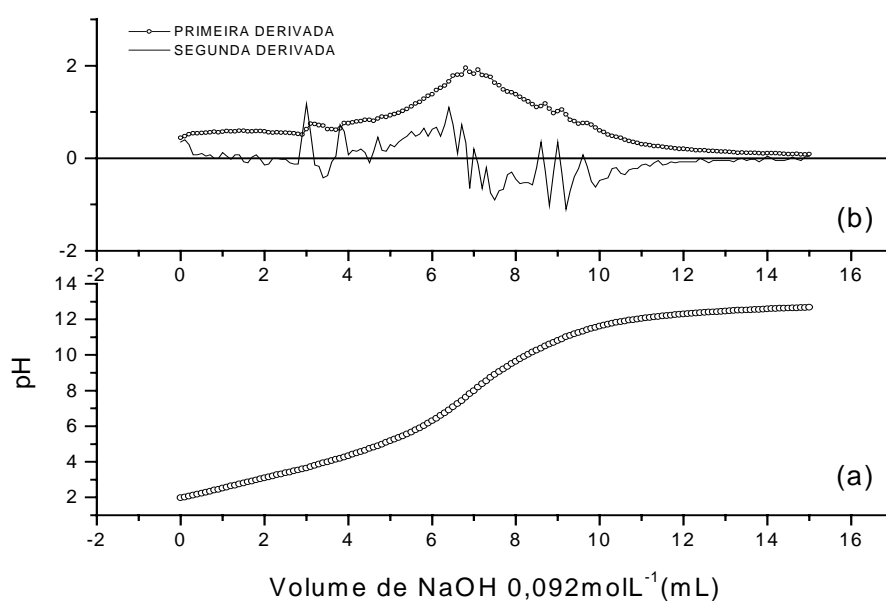


Figura 1 - Curva de titulação potenciométrica de AH-solo e AH-solo na presença de metais (a) e as derivadas da curva do AH-solo na ausência de metais (b)

A Figura 2 apresenta os espectros de DRIFT para amostras de AH-solo na ausência e presença de metais. Esta técnica é mais versátil, comparada ao IV, pois diminui a interferência da banda de água e corrige as distorções espectrais provocadas por reflexão de superfícies anômalas (Workman e Springstein, 1998). Percebe-se, pela Figura 2, que o comportamento das bandas em 1720 (C=O de grupos carboxílicos) e 1600 cm⁻¹ (C=C, aromático) são característicos para AH extraídos de solo (Niemeyer et al., 1992). Em relação a presença dos metais (Zn e Cd) presenciou-se pequena alteração nos espectros em relação ao branco (AH na ausência de metais). Observa-se (Figura 2) deslocamento de bandas na faixa de 2900 cm⁻¹ (C-H, alifático), diminuição em 1720

cm^{-1} e um leve aumento em 1560 cm^{-1} . Este comportamento indica a formação de complexos relativamente fracos, sugerindo interação, preferencialmente, eletrostática (Sposito, 1989). Estudos com a técnica DRIFT tem confirmado a importância de grupos COOH na complexação metálica (Stevenson, 1994). Este autor reforça que na presença de metais ocorre diminuição ou desaparecimento da banda 1720 e aparecimento de bandas na faixa de 1400 cm^{-1} . Comportamento este, confirmado para AH-solo (Figura 2).

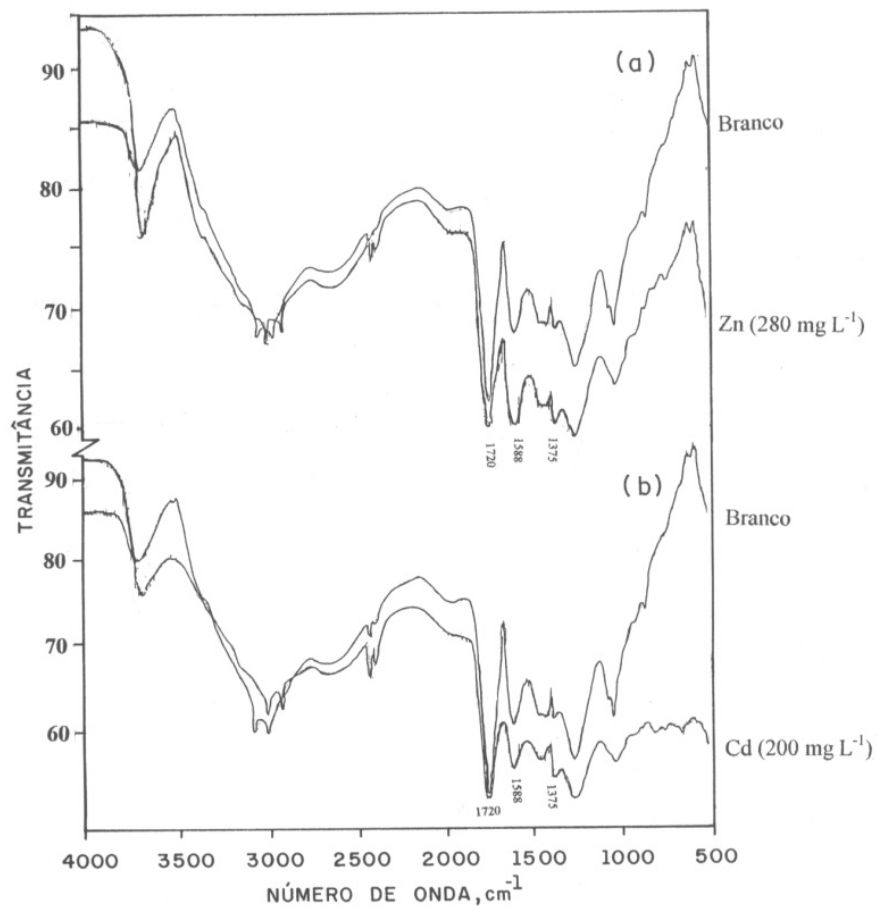


Figura 2 – Espectro de DRIFT da amostra de AH-solo na ausência e presença dos metais Zn (a) e Cd (b).

O Quadro 2 apresenta os valores de D obtidos para as suspensões de AH-solo e AH-comercial após a adição dos metais Zn e Cd. As suspensões estudadas foram as obtidas no capítulo 4 (tempo de agitação $t = 24\text{h}$ e nos valores de pH 3,0; 5,0 e 7,0).

Quadro 2 - Valores de D das suspensões de AH após adição dos metais Zn e Cd

Valores de pH	Zn		Cd	
	AH-solo	AH-comercial	AH-solo	AH-comercial
3,0	$D_m = 2,73 \pm 0,01$	$D_s = 2,86 \pm 0,01$	$D_m = 2,74 \pm 0,01$	$D_s = 2,87 \pm 0,01$
5,0	$D_s = 2,88 \pm 0,02$	$D_s = 2,63 \pm 0,01$	$D_s = 2,88 \pm 0,01$	$D_s = 2,67 \pm 0,02$
7,0	$D_s = 2,87 \pm 0,01$	$D_s = 2,53 \pm 0,02$	$D_s = 2,88 \pm 0,02$	$D_s = 2,54 \pm 0,01$

Percebe-se, pelo Quadro 2, que houve variação nos valores de D de AH obtidos após adição de metais Zn e Cd, em comparação aos valores de D no tempo $t = 24h$, apresentados no Capítulo 4 (Quadro 1). Esta comparação também demonstra que, exceto para o valor D de AH-solo em pH 3,0, todos os outros valores foram maiores quando comparados aqueles sem adição de metais (Capítulo 4). Esta variação nos valores de D na presença e ausência de metais é coerente, pois durante a complexação de metais por AH ocorre mudanças conformacionais na macromolécula (Stevenson, 1994).

Acredita-se que durante a complexação deve existir maior possibilidade de enovelamento da molécula (aumento no valor D) quando em presença significativa de metais. Com isto, os valores de D obtidos pela molécula complexada tendem a ser maiores em comparação com aqueles quando o teor de metais é mínimo.

Este enovelamento da molécula húmica também é percebido quando a concentração de AH é elevada (não é o caso neste trabalho), quando se diminui o pH ou quando se aumenta a força iônica do meio (Ghosh e Schnitzer, 1980). Acredita-se que o aumento da força iônica diminui a repulsão intermolecular favorecendo o enovelamento da molécula (Swift, 1989).

Quando os AH estão em presença significativa de metais ocorre, além do processo de complexação, aumento na força iônica, favorecendo ainda mais este enovelamento. Por isto uma possível explicação para a obtenção de um mesmo valor D na presença e ausência de Zn encontrado no AH-solo (pH 3,0) seria erro no procedimento analítico, ou talvez a escala utilizada para expressar os valores D, pois percebe-se, quando se compara estes valores na presença (Quadro 2) e ausência de

metais (Capítulo 4), que o aumento, em alguns casos, foi de apenas $0,01 \pm 0,01$.

Fazendo outro estudo comparativo percebe-se que a variabilidade entre as triplicatas (desvio-padrão) sofreu diminuição quando na presença de metais, isto é, a adição de metais tornou a suspensão mais estável provocando menor variação conformacional das partículas húmicas.

Percebe-se também, que em meio ácido (pH 3,0) a diferença entre os valores de D obtidos na presença e ausência de metais foi relativamente menor quando comparamos com os valores em pH 5,0 e 7,0. Este comportamento, pode estar relacionado a competição de metais com os íons H^+ dos sítios ativos das macromoléculas húmicas. Com o aumento do pH esta competição vai diminuindo e os metais vão sendo mais retidos (Stevenson, 1994). Quanto mais facilmente retido for o metal pelo AH, maior a tendência de uma conformação enovelada (maior valor de D) e, conseqüentemente, mais sensível será a diferença entre os valores de D obtidos para os AH na presença e ausência de metais.

A maior diferença entre os valores de D obtidos na presença e ausência de metais foi observada para o Cd, provavelmente devido a sua maior interatividade com as partículas húmicas. Este comportamento (afinidade) pode ser comprovado por meio dos resultados das curvas de adsorção apresentados no Quadro 1.

É importante salientar que os resultados aqui obtidos se referem as condições experimentais realizadas. Não se pode afirmar que estas conclusões representem ou possam ser evidenciadas por partículas húmicas encontradas diretamente nos solos. Pode-se, entretanto, fazer extrapolações e inferências sobre como seria o comportamento destas partículas numa condição real do solo.

RESUMO E CONCLUSÕES

O resíduo proveniente do processo de branqueamento do caulim apresenta-se poluído por metais pesados (Fe, Zn e Cd). Por isto seu manejo e disposição devem seguir as normas técnicas estabelecidas pelos órgãos competentes. Análises da água, material particulado, sedimento, vegetação e solo revelaram contaminação, indicando que a área utilizada para disposição de resíduo encontra-se impactada. É esperado, portanto, que repetidos descartes no solo conduzam a aumentos significativos do conteúdo destes metais. Sendo necessário, que se faça monitoramentos permanentes em amostras dos compartimentos bióticos e abióticos daquele ecossistema.

É sabido, que a matéria orgânica do solo (MOS), por meio dos ácidos húmicos (AH) apresenta grande capacidade de adsorção de metais, servindo como agente de despoluição de áreas impactadas por metais. Uma maneira de se conhecer as mudanças conformacionais destas partículas húmicas quando complexadas por metais, é determinando sua dimensão fractal (D). A obtenção do valor D de AH, por meio de turbidimetria, trouxe resultados promissores, indicando que estas partículas em suspensão aquosa e diluída exibem natureza fractal. Apresentando comportamento de fractais de massa e de superfície. Observou-se que os valores de D são dependentes do pH, do tempo de agitação e da eficiência da agitação. Os resultados revelaram que mudanças conformacionais de AH na presença e ausência de metais podem ser evidenciadas por meio de variação nos valores de D. Concluindo que partículas húmicas complexadas com metais tendem a apresentar valores de D menores em relação àqueles na ausência de metais. Evidenciando um enovelamento da partícula (maior valor de D) quando na presença de metais. Estes resultados corroboram para a importância da MOS no controle de áreas contaminadas por metais, pois o enovelamento favorece a imobilização do metal dificultando sua proliferação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, P. C. Deposição de rejeitos de mineração (148-155). In: 2º Seminário Brasileiro sobre Técnicas Exploratórias em Geologia. **Coletânea de trabalhos técnicos sobre controle ambiental na mineração**. Brasília: IBAMA, 1985. 376p.
- AGEMIAN, H., CHAU, A. S. Y. An atomic absorption method for the determination of 20 elements in lake sediments after acid digestion. **Anal. Chim. Acta**, v.80, p.61-66, 1975.
- AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water (1-12). In: AIKEN, G. R., MCKNIGHT, D. M., WERSHAW, R. L. **Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Wiley & Sons, 1985. 692 p.
- ALEIXO, L. M., GODINHO, O. E. S., COSTA, W. F. Potenciometric study of acid-base properties of humic acid using linear functions for treatment of titration data. **Anal. Chim. Acta**, v. 257, p. 35-39, 1992.
- ALLAN, J. E. **Preparation of agricultural samples for analysis by atomic absorption spectrometry**. S.l.;S.I.S.,1969.15p. (Varian Tectron, bulletin 12/69).
- ALLAWAY, W. H. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. **Adv. Agron.**, v.20, p.235-274, 1968.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metal in soils**. John Wiley & Sons, 1990.339p.
- AMPIAM, S. G. **Clays. Bureau of mines, mineral commodity profiles**. Flórida: UTS, 1979. 26p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. **Norma 10004**. Classificação de Resíduos. Brasília: ABNT, 1987. 63p.
- AUMOND, J. J., BALISTIERI, P. R. M., Custos da reabilitação ambiental na mineração de matérias-primas cerâmicas (36-41). In: III SIMPÓSIO NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 1997, Ouro Preto-MG. **Anais...** Ouro Preto: EDUFV, 1997.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R. MARTIN-NETO, L.. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **R. Bras. Ci. Solo**, v.23, p.543-551, 1999.
- BEVERIDGE, A, PICKERING, W. F. Influence of humate-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels. **Water, Air Soil Poll.**, v.14, p.171-185, 1980.

- BURROUGH, P. A. Multiscale source of spacial variation in soil. The application of fractal concepts to nested levels of soil variation. **J. Soil. Sci.**, v.34, p.577-597, 1983.
- BURSZTYN, M. A. A. **Gestão Ambiental: Instrumentos e práticas**. Brasília: Edgard Blücher, 1994. 172p.
- CAMARGO, O A Complexos de metais pesados com substâncias húmicas e matéria orgânica: Estabilidade das ligações (72-73). In: 2^o ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 1997, São Carlos-SP. **Anais...** São Carlos: CNPDIA, 1997.
- CAMARGO, O A., SANTOS, G. A., GUERRA, J. G. M. Macromoléculas e substâncias húmicas (27-39) In: SANTOS, G. A., CAMARGO, F. A. O. (Eds.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Genesis, 1999. 491p.
- CAVALLARO, N., McBRIDE, M. B. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. **Soil Sci. Society Am. J.**, v.42, p.550-556, 1978.
- CHAO, T. T., ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.47, p.225-231, 1983.
- CHEN, Y; SENESI, N., SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.41, p.352-358, 1977.
- CHLOPECKA, A., BACON, J. R., WILSON, M. J. Heavy metals in the environment: forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **J. Environ. Qual.**, v.25, p. 69-79, 1996.
- CLAPP, C. E.; EMERSON, W. W., OLNESS, A. E. Sizes and shapes of humic substances by viscosity measurements. (498-514) In: HAYES, M. H. B.; MaCARTHY, P.; MALCOLM, R. L., SWIFT, R. S. (eds.). **Humic Substance II: In search of structure: setting the scene**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 764 p.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, **Resolução do Conama 1984/91**. 4 ed. rev. Brasília: IBAMA, 1992. 245p.
- D'ALMEIDA, M. L. O. **Metodologias de avaliação de minerais para a indústria de papel**. São Paulo: IPT, 1991. 169p.
- DANTAS, M. O crime não compensa. **Rev. Ecologia e desenvolvimento**. v.7, n.69, p.12-18, 1998.

- DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1981. 17p. (Boletim de extensão 29).
- DE FILIPPO, R. Impactos ambientais sobre os ecossistemas aquáticos. **Informe Agropecuário**. v.21, n.202, p.45-53. 2000.
- EDWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo: Edgard Blücher, 1996. 296p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de Métodos de Análises de Solos**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: EMPRAPA, 1997. 212p.
- EVERITT, B.S., DUNN, S. A. **Applied multivariate data analysis**. London: Edward Arnold, 1991. 304p.
- FERGUSON, J. E. **The Heavy Elements – Chemistry, Impact and health Effects**. 5th ed. New York: Pergamon Press, 1990. 614 p.
- FINCH, C. H. Iron metabolism. In: HEGSTER, D. M. **Present knowledge in nutrition**. 4^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 210p.
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2. ed. New York: Springer-Verlag, 1981. 486p.
- GERSE, J. KRENO, R., CSICSOR, J. Application of humic acids and their derivatives in environmental pollution control (1297-1302). In: SENESI, N., MIANO, T. M. **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. 1368p.
- GHOSH, K., SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. **Soil Sci.**, v.129, p.266-276, 1980.
- GOMES, P. C., FONTES, M. P. F., COSTA, L. M., MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **R. Bras. Ci. Solo**, v.21, p.543-551, 1997.
- GREHS, S. A. Geologia ambiental na mineração (156-164). In: 2^o Seminário Brasileiro sobre Técnicas Exploratórias em Geologia. **Coletânea de trabalhos técnicos sobre controle ambiental na mineração**. Brasília: IBAMA, 1985. 376p.
- GRENDERG, A. E., CLESCRI, L., EATON, A. D. **Standard methods**. V. I. Washington: Board Ed., 1992. 680p.
- GUZMAN.; M., MARTIN, M. A. MORÁN, M. & REYES, M. **Estructuras fractales y sus aplicaciones**. Barcelona: Labor, 1993. 279p.

- HARRISON, A. **Fractals in chemistry**. Oxford: Science Publications, 1992. 90p.
- HARRISON, R. M., LAXEN, D. P. H. Metals in the environment. **Chem. Brit.**, v.16, p.316-320, 1980.
- HATCHER, P. G., BREGER, G. E. M., SZEVERENYI, N. M. Geochemistry of humin. (275-302). In: AIKEN, G. R., MCKNIGHT, D. M., WERSHAW, R. L. **Humic Substances in Soil, Sediment and Water: geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Wiley & Sons, 1985. 692p.
- HAYES, M. H. B., MaCARTHY, P., MALCOLM, R. L. SWIFT, R. S. Structures of humic substances: the emergence of forms (3-31). In: HAYES, M. H. B., MaCARTHY, P.; MALCOLM, R. L. et al. **Humic Substance II: In search of structure: setting the scene**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 764p.
- HERBILLON, A. J. Laterites and laterization process (779-796) In: STUCKI, W., GOODMAN, B. A., SCHWERTMANN, V. **Iron in soils and clay minerals**. New York: John Wiley & Sons, 1988. 893p.
- HORNE, D. S. Determination of the fractal dimension using turbidimetric techniques. **Faraday Discuss. Chem. Soc.**, v.83, p.259-270, 1987.
- HOWARD, J. L., VANDENBRINK, W. J. Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitrilotriacetic acid to counteract desorption. **Environ. Pollut.**, v.106, p.285-292, 1999.
- INYANG, H. I. Waste containment, disposal and recycling (215-238) In: GALVÃO, T. C. B., INYANG, H. I. 5TH International symposium on environmental geotechnology and global sustainable development. Belo Horizonte, 2000. **Proceedings...** Belo Horizonte. FUNDEP, 2000.
- JEPSON, W. B. Structural iron in caolinites and associated ancillary minerals (467-536) In: STUCKI, W., GOODMAN, B. A., SCHWERTMANN, V. **Iron in soils and clay minerals**. New York: John Wiley & Sons, 1988. 893p.
- JORDÃO, C. P., COSTA, E. D., BRUNE, W. Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos extraídos de latossolo. **Quim. Nova**. v.16, n. 6, p.517-520, 1993.
- KABATA-PENDIAS, A., ADRIANO, D. C. Trace elements (139-167) In: REICHCIGL, J. E. **Soil Amendments and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. 504p.
- LAKE, D. J. Sludge disposal to land (92-124) In: LESTER, J. N. **Heavy metals in wastewater and sludge treatment process**. V. 2. CRC Flórida: Press Inc, 1987. 230p.

- LI, Z., SHUMAN, L. M. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract. Redistribution among soil fractions. **Environ. Pollut.**, v.95, p.227-234. 1997.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- LOBARTINI, J. C.; TAN, K. H.; ASMUSSEN, L. Chemical and spectral differences in humic matter from swamps, streams and soils in the southeastern United States. **Geoderma**, v.49, p.241-254, 1991.
- LOPES, R. H. Z. Ações do IBAMA na recuperação de áreas degradadas. (247-251). In: DIAS, L. E. e MELLO, J. W. V. **Recuperação de áreas degradadas**. Viçosa: SBCS, 1998. 251p.
- MAIZ, I., ESNAOLA, V., MILLAN, E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. **The Sci. of the Total Environ.**, v.206, p.107-115. 1997.
- MANDELBROT, B. B. **The fractal geometry of nature – update and augmented**. New York: Freeman, 1983. 568p.
- MANN, S. S., RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. **Aust. J. Soil Res.**, v.31, p.255-270, 1993.
- MARTIN, J. M., MEYBECK, M. Heavy metals in water. **Mar. Chem.**, v.7, p.173-174. 1979.
- MARTIN-NETO, L. M., COLBNALGO L. A., BONAGAMBA, T. J. PANEPUCCI, H. C., VIEIRA, E. M., MIYAZAWA, M.. Uso de ressonância magnética nuclear na caracterização de ácidos húmicos de solos sob diferentes manejos. **Pesquisa em andamento**. n. 8, p.1-5, 1996.
- MELO, W. J., MARQUES, M. O., MELO, V. P. Resíduos industriais e qualidade do ambiente (49-64). In: 3^o ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 1999, Santa Maria-RS. **Anais...** Santa Maria: UFSM, 1999.
- MENDONÇA, E. S., ROWELL, D. L. Mineral and organic fractions of two oxisols and their influence on the effective cation-exchange capacity. **Soil Sci. Soc. Am. Jour.**, v.60, p.1888-1892, 1996.
- MILLER, W. P., MARTENS, D. C., ZELAZNY, L W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.50, p.598-601. 1986.
- MILLER, W. P., McFEE, W. W. Distribution of cadmium, zinc, copper and lead in soils of industrial Northwestern Indiana. **J. Environ. Qual.**, v.12, p.29-33, 1983.

- MYNEMI, S. C., BROWN, J. T., MARTINEZ, G. A. MEYER-ILSE, W. Imaging of humic substances macromolecular structures in water and soils. **Science**, v.386, n.5443, p.1335-1337,1999.
- NAIDU, R., KOOKAWA, R. S., SUMMER, M. E., HARTER, R. D., TILLER, K. D. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A Review. **J. Environ. Qual.**, v.26, n.3, p.602-617, 1997.
- NIEMEYER, J., CHEN, Y., BOLLAG, J. M. Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance fourier-transform infrared spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 56, p. 135-140. 1992.
- NYAMANGARA, J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts. **Agri., ecosys. and environ.**, v.69, n.2, p.135-142.1998.
- NOVOTNY, E. H., MARTIN-NETO, L. Propriedades coloidais da matéria orgânica (41-67) In: SANTOS, G. A., CAMARGO, F. A. O. (Eds.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Genesis, 1999. 491p.
- ÖSTERBERG, R., MORTENSEN, K. Fractal dimension of humic acids. **Eur. Biophys J.**, v.21, p.163-167, 1992.
- ÖSTERBERG, R., MORTENSEN, K. Fractal geometry of humic acids, temperature-dependent restructuring studied by small-angle neutron scattering (127-132). In: SENESI, N., MIANO, T. M. **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. 1368p.
- ÖSTERBERG, R., SZAJADAK, L., MORTENSEN, K. Temperature-dependent restructuring of fractal humic acids: A proton-dependent process. **Environ. Int.**, v.20, p.77-88, 1994.
- PETRUZZELLI, G., LUBRANO, L. & GUIDI, G. Heavy metal extractability. **Biocycle.**, v.26, p.46-49, 1985.
- PICCOLO, A. Characteristics of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCl-HF treatment. **Soil Sci.**, v.146, n.6, p. 418-426, 1988.
- PIRES, A S. T., COSTA, B. V. A, A.. desordem inevitável. **Cie. Hoje**, v.14, p.35-39, 1992.
- RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, v.46, p.449-455, 1998.

- RIBEIRO, A. C., GUIMARÃES, P. T. G., ALVAREZ, V. H. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais 5ª aproximação**. Viçosa: CFEMG, 2000. 359p.
- RICE, J. A., TOMBÁ CZ, E., MALEKANI, K. Applications of light and x-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. **Geoderma**, v.88, p.251-264, 1999.
- RICE, J. A., LIN, J. S. Fractal dimensions of humic materials (115-120). In: SENESI, N., MIANO, T. M. **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. 1368p.
- RICE, J. A., LIN, J. S. Fractal nature of humic materials. **Environ. Sci. Technol.**, v.27, p.413-414, 1993.
- RUDD, T. CAMPBELL, J. A., LESTER, J. N. The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge. **Environ. Pollut.**, v.50, p.225-242, 1988.
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. New York: Springer Publishing, 1984. 349p.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argila**. V.I. 2 Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 861p.
- SCHNITZER, M. Soil organic matter – the next 75 years. **Soil Sci.**, v.151, p.41-58.1991.
- SCHNITZER, M. Selected methods for the characterization of soil humic substances (65-89). In: MACCARTHY, P. et al. (eds). **Humic substances in soil and crop sciences:selected readings**. Madison: American Society of Agronomy, 1990. 823p.
- SCHNITZER, M. Binding of humic substances by soil mineral colloids (77-103). In: HUANG, P. M., SCHNITZER, M. **Interactions of soils minerals with natural organics**. Madison: SSSA, 1986. 606p.
- SCHNITZER, M., KHAN, S. U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978.290p.
- SCHUKIN, E.D.; PERTSON, A. V., AMELINA, E. A. **La Química Coloidal**. Barcelona: Morcú, 1998. 383p.
- SENESE, N.; RIZZI, F. R.; DELLINO, P. ACQUAFREDA, P. Fractal humic acids in aqueous suspensions at various concentrations, ionic strengths, and pH values. **Coll. and Surf.**, v.127, p.57-68, 1997.

- SENESE, N., RIZZI, F. R., DELLINO, P. et al. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.60, p.1773-1780, 1996
- SENESE, N.; LOURUSOO, G. F.; MIANO, T. M. MAGGIPINTO, G., RIZZI, F. R., CAPOZZI, Z. The fractal dimension of humic substances as function of pH by turbidity measurements (121-126). In: SENESE, N., MIANO, T. M. **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. 1368p.
- SENESE, N. The fractal approach to the study of humic substances (3-41). In: SENESE, N., MIANO, T. M. **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. 1368p.
- SHUMAN, L. M. Fractionation methods for soil microelements. **Soil Sci.**, v.140, n.1, p.11-22, 1985.
- SNEDECOR, G. W., COCHRAN W.G. **Statistical Methods**. 7ed. The Iowa State University Press, Ames, USA, 1980; 507pp.
- SONG, Y., WILSON, M. J., MOON, H. S. BACON, R. J., BAIN, D. C. Chemical and mineralogical forms of Pb, Zn and Cd in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. **Applied Geochem.**, v.14, p.621-633, 1999.
- SPARK, K. M.; WELLS, J. D., JOHNSON, B. B. The interaction of a humic acid with heavy metals. **Aust. J. Soil Res.**, v.35, p.89-101, 1997.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford: University Press, 1989. 277p.
- STEVENSON, J. F. **Humus chemistry – Genesis, composition, reactions**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- STOEPLER, M. Sampling and sample storage. In: STOEPLER, M. **Hazardous metals in the environment**. Netherlands: Elsevier, 1992. 541p.
- SWIFT, R. S. Macromolecular properties of soil humic substances: fact, fiction, and opinion. **Soil Sci.**, v.164, n.11, p.790-802. 1999.
- SWIFT, R. S. Method for extraction of IHSS soil fulvic and humic acids. In: SPARK, K. M.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. (eds.). **Methods of soil analysis**. Madison: SSSA, 1996. 520p.
- SWIFT, R. S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations (449-465). In: HAYES, M. H. B. **Humic Substance II: In search of structure**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 764p.
- TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2^aed. New York: Marcel Dekker, 1993. 362p.

- TANAKA, A., LOE, R., NAVASERO, S. A. Some mechanism involved in the development of iron toxicity in the rice plant. **Soil Sci. Plant Nutr.**, v.12, n.4, p.158-164, 1966.
- TAYLOR, H. E., SHILLER, A. M. Mississippi River methods comparison study: implication for water quality monitoring of dissolved trace elements. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, n.5, p.1313-1317, 1995.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Anal. Chem.**, v.51, n.7, p.844-851. 1979.
- TORRES, J. P. M. **Ocorrência e distribuição de metais pesados no rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992. 114p. Dissertação (Mestrado em Biofísica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.
- VICSEK, T. **Fractal growth phenomena.** 2nd ed. Singapore: World Scientific Publishing, 1992. 488p.
- WERSHAW, R. L. Molecular aggregation of humic substances. **Soil Sci.** v.164, n.11, p.803-813.1999.
- WERSHAW, R. L. Sizes and shapes of humic substances by scattering techniques. (540-591) In: HAYES, M. H. B.; MacCHARTY, P.; MALCOLM, R. L., SWIFT, R. S. (eds.). **Humic Substance II.** New York: John Wiley & Sons, 1989. 823p.
- WILLIAMS, D. D., BUGIN, A., REIS, J. L. B. C. **Manual de recuperação de áreas degradadas pela mineração: Técnicas de revegetação.** Brasília: IBAMA, 1997. 96p.
- WORKMAN, J., SPRINGSTEIN, A. **Applied spectroscopy: a compact references for practioners.** New York: Academic Press, 1998. 539p.
- YANFUL, E. K. A panoramic view on mining, industry and agriculture versus environment – perspectives and challenges for the next century (239-253) In: GALVÃO, T. C. B., INYANG, H. I. 5TH International symposium on environmental geotechnology and global sustainable development. Belo Horizonte, 2000. **Proceedings...** Belo Horizonte. FUNDEP, 2000.
- YEOMANS, J. C., BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v.19, n.3, p.1467-1476, 1988.
- ZHU, B., ALVA, A. K. Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 57, p. 723-727, 1993.

ANEXO

1. Teoria dos fractais

O termo fractal foi introduzido na década de 70 pelo matemático Benoit Mandelbrot para designar objetos e estruturas complexas dotadas da propriedade de autossimilaridade (Guzman et al., 1993). Assim, se uma parte da estrutura for ampliada terá a mesma forma do todo (Mandelbrot, 1983). Como os sistemas formados por partículas húmicas são caracterizados por uma natureza extremamente complexa e irregular, no que tange a sua organização molecular, morfologia, porosidade, superfície exposta e fenômenos de agregação e dispersão (Rice e Lin, 1994), sua descrição com base na geometria euclidiana é inadequada. Sistemas não-fractais são aqueles regulares e cuja dimensão fractal é igual à euclidiana ou topológica (D_{top}). Neste caso, $D_{top}=0$ indica um ponto; $D_{top}=1$ uma curva; $D_{top}=2$ uma superfície; e $D_{top}=3$ um volume. Essa dimensão apresenta sérias limitações para a representação da maioria dos fenômenos naturais, que apresentam comportamentos não-lineares e geram padrões altamente complexos (Pires e Costa, 1992).

Uma alternativa que minimiza as limitações para representar geometricamente os fenômenos irregulares da natureza é a teoria fractal que, ao contrário da euclidiana, não se baseia em objetos regulares, suaves e diferenciáveis (Guzman et al., 1993). A teoria fractal, por meio da dimensão fractal D pode apresentar valores fracionários que dependem do sistema: $1 \leq D \leq 2$ para uma curva, $2 \leq D \leq 3$ para superfície e $2 \leq D \leq 3$ para um 'sólido'. O valor de D para um objeto é uma medida do grau de irregularidade considerada em todas as escalas de observação à medida que a resolução do dispositivo usado na observação do objeto se torna cada vez maior (Vicsek, 1992).

De acordo com Harrison (1992), as estruturas fractais ramificadas (como uma árvore), porosas (como uma esponja) e fragmentadas (como uma rachadura) são ditas fractais de massa (D_m), de poros (D_p) e de superfície (D_s), respectivamente. Em geral, os sistemas formados por partículas húmicas não são considerados estruturas porosas, pois o tamanho desses poros (da ordem de nanômetros) é muito pequeno quando comparado com a escala da superfície dessas partículas. Com isso, as partículas húmicas

apresentam-se como fractais de massa (D_m), nesse caso a massa é proporcional à área superficial; ou como fractais de superfície (D_s), que consiste de duas regiões não fractais separadas por uma superfície fractal (Rice e Lin, 1993).

Na geração de um modelo fractal a auto-similaridade ou invariância de escala, é investigada por meio de uma lei de potência da forma $p \propto v^Y$, onde p = propriedade; v = variável; e Y = expoente, que pode ser relacionado com a dimensão fractal. Uma dessas propriedades é a própria massa do objeto. Para qualquer conjunto de pontos pode-se, a partir de seu centro de massa, traçar círculos sucessivos de raio r (circunferência, para $d = 2$; e esferas, para $d = 3$, sendo 'd' a dimensão euclidiana) e determinar como o número de pontos (a massa) do conjunto contidos nesses círculos varia quando se varia o raio r . Para qualquer conjunto tem-se $M.(r) \propto r^D$ (Vicsek, 1992).

Nos objetos euclidianos (não fractais) encontra-se $D = d$, e portanto, valores inteiros. Já nos conjuntos fractais encontram-se, geralmente, valores fracionários ($D < d$), que podem formar estruturas de natureza ramificada ou porosa. De acordo com Vicsek (1992), as estruturas fractais ramificadas (como uma árvore) e porosas (como uma esponja) são ditas fractais de massa (D_m) e de poros (D_p), respectivamente. Por outro lado, existem conjuntos cujos interiores são compactos ($D = d$ e, portanto, $M \propto r^d$) e apenas suas superfícies são fragmentadas e irregulares, neste caso são ditas fractais de superfície (D_s).

Do ponto de vista experimental a dimensão fractal de sistemas naturais pode ser determinada a partir da análise de imagens, medidas de adsorção de fluídos, espalhamento de luz, etc. Medidas indiretas como turbidimetria (τ) apresenta-se como uma boa alternativa no estudo de fractais em suspensões diluídas (Horne, 1987). Com isto a lei de potência: $\tau \propto \lambda^\beta$ (em que τ é a turbidez, λ é o comprimento de onda e β é um expoente diretamente relacionado com D) é observada em sistemas de partículas em suspensão diluída. Assim, os valores de ' β ', determinados experimentalmente pelo coeficiente angular da reta ($\log\tau$ vs $\log\lambda$), indicarão os valores de ' D ' ($\beta < 3$, implica a existência de D_m , nesse caso $D_m = \beta$; $3 < \beta \leq 4$, implica em D_s , nesse caso $D_s = 6 - \beta$; e $\beta \cong 3$, implica em $D = D_{top}$, não fractal). Os valores de β devem ser expressos na equação sempre em módulo.

2. Teoria turbidimétrica

Os fenômenos do movimento de partículas em suspensão e de dispersão de luz têm sido estudado desde as observações feitas por Robert Brown há quase dois séculos (Schukin, et al., 1998). Medidas de espalhamento da luz são, portanto, de grande valor na determinação do tamanho, forma e interações das partículas (Shaw, 1975).

A turbidimetria (τ) mede a redução na intensidade do feixe de luz, por uma suspensão, resultante da dispersão: $\tau = d \cdot \ln(I_0/I)$, em que d é o caminho ótico, I e I_0 são radiações incidente e transmitida, respectivamente (Edwing, 1996). Nas partículas de massa molecular ' M ', concentração ' c ' e índice de refração ' n ', o valor ' τ ' pode ser aproximado por:

$$\tau = H \cdot c \cdot M \cdot Q \quad \{1\}, \text{ em que: } H \text{ é definido como } H = 32\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / 3N\lambda^4 \quad \{2\},$$

sendo N , o nº de avogrado, dn/dc , o incremento do índice de refração específico, λ , o comprimento de onda; e Q é o resultado da interferência interna de luz espalhada pela partícula em todos os ângulos θ e definido como

$$Q = 3/8 \int_0^\pi P(\theta) \cdot \text{sen}\theta \cdot (1 + \cos^2\theta) \cdot d\theta \quad \{3\}, \text{ sendo } P(\theta) \text{ um fator de forma da}$$

partícula (SENESI et al., 1994). Em partículas esféricas e homogêneas de raio ' r ' e vetor onda ' q ' [$q = (4\pi n/\lambda) \text{sen}\theta/2$], o fator P é dado por

$$P(q, r) = [3/(q \cdot r)^3 \cdot (\text{sen}(q \cdot r) - q \cdot r \cdot \cos(q \cdot r))]^2 \quad \{4\}$$

Em objetos fractais, a função Q deve ser modificada pela introdução do fator de estrutura: $S(q)$ que é o arranjo espacial de monômeros dentro da partícula. Com isto, tem-se

$$Q = 3/8 \int_0^\pi P(Q) \cdot S(q) \cdot \text{sen}\theta \cdot (1 + \cos^2\theta) \cdot d\theta \quad \{5\}. \text{ Introduzindo a função de}$$

distribuição [$g(r)$], tem-se

$$S(q) = 1 + 4\pi\Phi \int_0^\infty [g(r) - 1] \cdot r^2 \cdot \text{sen}(q \cdot r) / q \cdot r \cdot dr \quad \{6\}, \text{ sendo } \Phi \text{ a densidade de}$$

partículas (SENESI, 1994). Introduzindo a função exponencial do ponto de corte [$\exp(-r/\zeta)$] presente na expressão:

$$\Phi |g(r) - 1| = [D/(4\pi a^D)] \cdot r^{D-3} \cdot \exp(-r/\zeta), \text{ em que } a \text{ é o raio do monômero e } \zeta \text{ o}$$

tamanho do agregado. Convertendo na Eq. {6}, tem-se

$$S(q) = 1 + D/a^D \cdot \int_0^\infty r^{(D-1)} \cdot \exp(-r/\zeta) \cdot [\text{sen}(q \cdot r)/q \cdot r] \cdot dr \quad \{7\}.$$

Avaliando esta equação por transformada de Fourier, obtem-se

$$S(q) = 1 + [1/(q \cdot a)^D] \cdot [D \cdot T \cdot (D-1) / (1 + 1/q^2 \cdot \zeta^2)^{(D-1)/2}] \cdot \text{sen}(D-1) \cdot \arctan(q \cdot \zeta) \quad \{8\},$$

em que $T(x)$ é a função gama.

Largos valores de 'q', em que $qa \gg 1$, e $S(q) \cong 1$ indicam que o espalhamento deve ser dominado por partículas individuais, sendo $I(q) \cong \Phi \cdot P(q)$.

Em valores intermediários de 'q', em que $1/\zeta \ll q \ll 1/a$, $P(q) \cong 1$ e $I(q) \cong \Phi \cdot S(q)$, o fator $S(q)$ assume o limite na forma $S(q) \propto (q \cdot a)^{-D}$, segundo:

$$\lim_{\zeta \rightarrow \infty} S(q) = 1 + 1/(q \cdot a)^D \cdot D \cdot T \cdot (D-1) \cdot \text{sen}[(D-1) \cdot \pi/2] = 1 + \text{const}/(q \cdot a)^D \cong (q \cdot a)^{-D} \quad \{9\}$$

A expressão: $[(q \cdot a)^{-D}]$ é a lei de potência, que é um modelo usado para analisar a intensidade de espalhamento por um objeto fractal e, conseqüentemente, para determinar o valor D. Combinações entre as Eqs. {1}, {5} e {8} converterão, por lei de potência, τ como dependente de λ e de um expoente (β), na qual poderá ser diretamente relacionada com D (Horne, 1987). A presença de colinearidade entre τ e λ indicará lei de potência do tipo: $\tau \propto \lambda^\beta$ e, conseqüentemente, presença de estruturas fractais (SENESI et al., 1997). Por meio da derivada da Eq. {2} e por rearranjos das demais equações, obtem-se:

$$-d \log \tau / d \log \lambda = 4 - (d \log Q / d \log \lambda) - 2 \cdot d \log(n \cdot dn/dc) / d \log \lambda \quad \text{e, finalmente, a expressão:}$$

$$\beta = 4 - \gamma + d \log \tau / d \log \lambda \quad \{10\}.$$

O valor -0,2 utilizado para ' γ ', é normalmente aplicado para estudos da dimensão fractal (D) em proteínas (Horne, 1987). Diante a analogia entre o comportamento de proteínas e AH este valor tem sido, também, aplicado na obtenção do valor D em AH (Rice e Lin, 1994), fornecendo a expressão:

$$\beta = 4,2 + d \log \tau / d \log \lambda.$$

A aplicação é justificada pelo fato do incremento do índice de refração específico de AH ser da mesma ordem de magnitude daqueles calculados para proteínas (Senesi et al., 1996). Assim, os valores absolutos de β , obtidos pela Eq. {10} ou experimentalmente pelo coeficiente angular da reta ($\log \tau$ vs $\log \lambda$), indicarão os valores de D ($\beta < 3$ implica a existência de D_m ; nesse caso, $D_m = \beta$; $3 < \beta \leq 4$ implica D_s ; nesse caso, $D_s = 6 - \beta$; e $\beta \cong 3$ implica D_{top} , não-fractal). O valor β é expresso em módulo.