



Número: 316/2004

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

DANIELA MARY YAMASHITA

**MOBILIDADE DE ARSÊNIO E METAIS PESADOS EM SOLOS DO VALE DO
RIBEIRA, IPORANGA, SP.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Geociências, Área de Metalogênese.

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

CAMPINAS - SÃO PAULO
Agosto - 2004

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca do Instituto de Geociências/UNICAMP

Y14m Yamashita, Daniela Mary
Mobilidade de arsênio e metais pesados em solos do Vale do Ribeira, Iporanga, S.P. / Daniela Mary Yamashita.- Campinas, S.P.: [s.n.], 2004.

Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo.

Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Arsênio. 2. Metais pesados. 3. Extração seletiva. 4. Vale do Ribeira. 5. Iporanga (SP). I. Figueiredo, Bernardino R. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

AUTORA: Daniela Mary Yamashita

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Aprovada em: ____/____/____

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo _____ **Presidente**

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler – IG/DGRN _____

Prof. Dr. Otávio Camargo - IAC _____

Campinas, de agosto de 2004

Dedico este trabalho à minha mãe Sílvia, meu pai Massao, minha irmã Tita e meu irmão Dudu, pelo apoio e presença constantes e pelo amor profundo, que talvez eu nunca tenha dado o devido valor...eu amo vocês.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que participaram da minha vida durante o mestrado (e antes dele):

- Ao prof. Bernardino Ribeiro de Figueiredo, pela orientação, ajuda e amizade ao longo de todo o curso;
- Às meninas do Instituto Adolfo Lutz: Alice, Isaura, Cristina, Carmem e Franca, pelas análises de ICP-OES e AAS e pelas risadas;
- Ao prof. Rômulo pela ajuda nas análises de DRX e interpretação dos difratogramas, e pela boa vontade em todos os momentos;
- Ao laboratório de Raios X no Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará (técnica Walweire Costa) pela realização das análises de difração de Raios X;
- À Prof^{ra}. Jacinta e prof. Asit pelas relevantes considerações na banca de qualificação;
- Ao Ídio, Antônio, Ângela (CPRM-SP) pela ajuda na parte de geologia e Fernanda Cunha (CPRM-RJ) pela ajuda na parte dos métodos;
- Ao João Batista (Iporanga) pelo alto astral e boa vontade na coleta das amostras e principalmente pelas refeições ao final do dia;
- Ao Márcio “Varvito” e ao José Maria Filippini pela contribuição com alguns mapas e pela ajuda durante todo o trabalho;
- À Lúcia pela ajuda no laboratório e às longas conversas...;
- Aos funcionários: Valdirene e Ednalva (sempre prestativas), Ângela, Helena, Eliana e o pessoal da biblioteca, Juarez, Maurícia, Élcio, Rinaldo, Laércio, Aparecida, Daílto, Paulo, Ricardo, seu Aníbal e Irani;
- À prof^{ra} Margaret pela orientação no PED e pelo aprendizado que adquiri com a sua convivência;
- Ao namorado Daniel, que me deu todo o apoio durante essa fase final e principalmente pelo amor e carinho;
- Aos amigos: Fá, Helga, Allan Patrick (Calcinha), Pri, Elisa, Ticiane, Valquíria, Fabiana, Jack, Marli, Wally, Emanuel, Maristela, Rosângela (Rô) e Sandra;

- À Valdiane, Ariana, Mônica e Nayara pela “estadia”, pelos momentos muito felizes e principalmente pela amizade (que espero nunca acabe);
- Ao Rodrigo, que foi muito importante na minha vida, e toda sua família que sempre me acolheu e me quis bem. Um agradecimento especial à Ana, que vai estar sempre no meu coração;
- Aos amigos do IG: Jimena, Maira, Shirley, Alexandre, Rogério Silva, Ricardo Rossin, Sérgio, Juliano, Wenissa, Márcio Batista, Marinaldo, Diego e Fernanda, William, Solange e Barata, Érica e Ticiano (e Tales), Maya, Cris e Alejandro, Isbelet, Bienvenido, Ermelinda, Sandra, Flávio, José Carlos “Zé Granola”, Cleyton, Anne Yuri, Carlos, Mônica, Virgínia, César, Adalberto, Josiane, Jonas, Wagney, Rodrigo (Cazuza), Juliana, Juliane, Paulo Aguiar e Paulo Costa;
- Agradeço finalmente à CNPq pela ajuda financeira durante o curso e à FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto “Paisagens geoquímicas e Ambientais do Vale do Ribeira: avaliação e prevenção de riscos para o meio físico e saúde humana relacionados à exposição ao arsênio e metais pesados” no qual o presente trabalho está inserido.

Índice

Dedicatória.....	iv
Agradecimentos.....	v
Índice.....	vii
Lista de figuras.....	ix
Lista de tabelas.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiv
<i>1. Introdução.....</i>	<i>1</i>
1.1 Arsênio e metais pesados: mobilidade em solos e toxicidade.....	2
1.2 Área de estudo: localização e acesso.....	7
1.3 Geologia e solos locais.....	9
1.4 Objetivos.....	16
<i>2. Material e Métodos.....</i>	<i>17</i>
2.1 Material.....	17
2.2 Determinação do pH.....	20
2.3 Fluorescência de Raios X (FRX).....	21
2.4 Difração de Raios X (DRX).....	21
2.5 Estimativa do teor de carbono orgânico.....	22
2.6 Extração seletiva.....	22
2.6.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.....	23

2.6.2	<i>Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)</i>	26
3.	<i>Resultados e Discussões</i>	28
3.1	Estudos químicos.....	28
3.2	Estudos mineralógicos.....	37
3.3	Discussões.....	40
4.	<i>Conclusões</i>	44
5.	<i>Referências Bibliográficas</i>	45
	<i>Anexos</i>	49

Lista de figuras

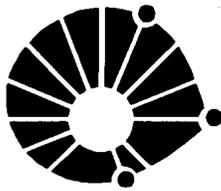
Figura 1.1 <i>Formas químicas do arsênio e suas transformações em solos (traduzido de Nriagu, 1994).</i>	3
Figura 1.2 <i>Mapa de localização da área de estudo.</i>	8
Figura 1.3 <i>Mapa geológico (Perrota, 1996).</i>	10
Figura 1.4 <i>Representação dos horizontes de um perfil de solo típico (Teixeira et al., 2000).</i>	12
Figura 1.5 <i>Mapa pedológico da faixa Piririca: tipos de solos dominantes no local (Oliveira et al., 1999).</i>	13
Figura 2.1 <i>Localização das áreas de amostragem, próximos à Iporanga. Cena landsat que corresponde à órbita 220 e ao ponto 77 do sensor ETM+ de 26 de Setembro de 1999. Iporanga.</i>	18
Figura 2.2 <i>Mapa de localização das amostras de solo no alvo Piririca.</i>	19
Figura 2.3 <i>Mapa de localização das amostras de solo no alvo Gaspar.</i>	20
Figura 2.4 <i>Reação entre o NaBH_4 em meio ácido e a solução contendo o As(III), produzindo arsina e hidrogênio em excesso.</i>	24
Figura 2.5 <i>Decomposição da arsina em As elementar. A reação ocorre em temperatura de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$.</i>	24
Figura 3.1 <i>Distribuição das concentrações dos elementos As, Pb, Cr, Cu e Zn nos solos do transecto 1– Piririca. *V.A.: Valores de alerta.</i>	32
Figura 3.2 <i>Distribuição das concentrações dos elementos As, Pb, Cr, Cu e Zn nos solos do transecto 2 – Gaspar. *V.A. : Valores de alerta.</i>	33
Figura 3.3 <i>Diagramas de correlação entre As e metais pesados em solos dos transectos Piririca e Gaspar.</i>	35
Figura 3.4 <i>Difratogramas de Raios X em lâminas orientadas das amostras A_b, B_{1b} e B_{2b}.</i>	37
Figura 3.5 <i>Difratogramas de Raios X da amostra A_b orientada, glicolada e aquecida.</i>	38

Figura 3.6 *Difratogramas de Raios X em lâmina orientada das amostras MA02 a 08 e seus principais picos.....39*

Figura 3.7 *Difratogramas de Raios X em lâmina orientada das amostras MA09 a 14 e seus principais picos.....40*

Lista de tabelas

Tabela 1.1	<i>Exemplo de extração seqüencial (Bombach et al., 1994).....</i>	<i>15</i>
Tabela 2.1	<i>Técnicas utilizadas para análise de As e metais pesados no líquido obtido da extração seletiva, e seus respectivos limites de detecção.....</i>	<i>23</i>
Tabela 3.1	<i>Conteúdos de As e metais nas amostras do perfil MA01 – A_b, B_{1b} e B_{2b} (em mg.kg⁻¹) com indicações de profundidades, pH do solo e teor estimado de carbono orgânico.....</i>	<i>28</i>
Tabela 3.2	<i>Conteúdos de As e metais na fração solúvel das amostras do perfil MA01 - A_b, B_{1b} e B_{2b} em µg.L⁻¹ (solução) e mg.kg⁻¹ (relativa à massa original da amostra, entre parênteses).....</i>	<i>29</i>
Tabela 3.3	<i>Concentrações totais de As e metais nas amostras MA01 a MA07 do transecto 1 (em mg.kg⁻¹) com indicações dos valores de pH em solo, teor estimado de carbono orgânico e valores orientadores para solos segundo Casarini et al. (2001).....</i>	<i>30</i>
Tabela 3.4	<i>Concentrações totais de As e metais nas amostras MA08 a MA14 do transecto 2 (em mg.kg⁻¹) com indicações dos valores de pH em solo, teor estimado de carbono orgânico.....</i>	<i>30</i>
Tabela 3.5	<i>Conteúdos de As e metais na fração solúvel das amostras do transecto 1 em µg.L⁻¹ (solução) e mg.kg⁻¹ (relativa à massa original da amostra, entre parênteses). Os valores padrões do material certificado de referência e de leitura são indicados.....</i>	<i>36</i>
Tabela 3.6	<i>Conteúdos de As e metais na fração solúvel das amostras do transecto 2 em µg.L⁻¹ (solução) e mg.kg⁻¹ (relativa à massa original da amostra, entre parênteses). Os valores de potabilidade de água são indicados em µg.L⁻¹.....</i>	<i>36</i>
Tabela 1	<i>Composição química da amostra MA01 (sub-amostras A_b, B_{1b} e B_{2b}).....</i>	<i>50</i>
Tabela 2	<i>Composição química das amostras MA02, MA03 e MA04.....</i>	<i>51</i>
Tabela 3	<i>Composição química das amostras MA05, MA06 e MA07.....</i>	<i>52</i>
Tabela 4	<i>Composição química das amostras MA08, MA09 e MA10.....</i>	<i>53</i>
Tabela 5	<i>Composição química das amostras MA11, MA12, MA13 e MA14.....</i>	<i>54</i>



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**MOBILIDADE DE AS E METAIS PESADOS EM SOLOS DO VALE
DO RIBEIRA, IPORANGA, S.P.**

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Daniela Mary Yamashita

O trabalho teve como objetivo analisar a mobilidade de arsênio e metais pesados em solos da Faixa Piririca, Vale do Ribeira, S.P. A área escolhida exhibe solos ricos em As e metais pesados, derivados do intemperismo de rochas metassedimentares e metabásicas hospedeiras de mineralizações de ouro e sulfetos. As amostras de solo foram coletadas ao longo de dois transectos às zonas mineralizadas, com profundidade de até 30 cm. Em uma localidade foi realizada amostragem ao longo de um perfil vertical. Verificou-se nesse perfil que os teores totais de As, Cr, Cu, Pb e Zn aumentam com a profundidade, revelando que a composição do solo reflete a composição do substrato rochoso. Foram determinados o pH (CaCl₂) bem como estimados os teores de carbono orgânico em todas as amostras de solo. As concentrações totais de óxidos maiores e elementos traços foram determinadas por FRX. As amostras de solo apresentam concentrações médias muito altas de As, elevadas para Cr, Cu e Pb e moderada de Zn, quando comparadas com valores orientadores para solos. Os resultados obtidos por DRX revelaram a presença de quartzo, caulinita, goethita e menores quantidades de hematita e muscovita. Foram realizados testes de extração seletiva, que consistiram de ataque fraco, com água deionizada, simulando uma lixiviação com água de chuva. As frações líquidas obtidas da extração com água foram analisadas por uma

variedade de métodos espectrométricos baseados em AAS e ICP-OES de maior sensibilidade para os diversos analitos. Os resultados mostraram que os elementos Zn, Pb e As estão presentes no estrato aquoso em concentrações proporcionais às suas concentrações nos solos, enquanto que as concentrações de Cu e o Cr foram inferiores aos limites de detecção das técnicas utilizadas. Foi obtida a seguinte ordem crescente de mobilidade: $Cu=Cr < As < Pb < Zn$. Nas condições de pH ácido desses solos, a baixa mobilidade do Cu pode ser explicada pela forte adsorção deste elemento em goethita, enquanto que o Cr, provavelmente na forma trivalente, predominante em solos superficiais, é relativamente insolúvel e imóvel. Os dados de extração seletiva, obtidos neste estudo, sugerem que apenas a determinação das concentrações totais de As e metais em solos não são suficientes para o gerenciamento de áreas contaminadas. Apesar de trabalhos anteriores terem mostrado que, nas presentes condições, as águas dos rios locais não estão contaminadas, recomenda-se que essas áreas de solos ricos em As e Pb não sejam usadas para abertura de poços artesianos, para o plantio de frutas, verduras ou criação de animais, para consumo humano.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**MOBILITY OF ARSENIC AND HEAVY METALS IN SOILS IN THE
RIBEIRA VALLEY, IPORANGA, SÃO PAULO, BRAZIL**

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

Daniela Mary Yamashita

The purpose of this study was to access the relative mobility of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soils of the Piririca Belt, Ribeira Valley, Southeastern Brazil. Arsenic and heavy metal-rich soils occur in this area and, since the metal contents in these soils increase with depth, they may originate from chemical weathering of underneath meta-sedimentary and basic sub-volcanic rocks which host gold-sulfide vein zones. Soils were sampled at depths of 0-30 cm along two cross transects in mineralized zones. Those samples were used for pH (CaCl₂) and organic carbon determinations. Their major oxides and trace elements contents were determined by XRF. According to reference values for soils, adopted in the State of São Paulo, these soils present very high As contents, elevated Cr, Cu and Pb contents and moderate concentrations of Zn. XRD analyses revealed the occurrence of quartz, kaolinite, goethite and minor hematite and muscovite in these soils. In addition, these soil samples were submitted to selective extraction tests using de-ionized water attempting to simulate rainwater attack. The resulting liquid fractions were analyzed by several AAS and ICP-OES based techniques optimized for the different elements. Zinc, lead and arsenic were present in the aqueous solutions at different concentrations levels as a function of their total

contents in the soil samples whereas the concentrations of copper and chromium lied below the detection limit of analytical methods. A mobility trend was obtained as follow: $Cu=Cr<As<Pb<Zn$. At the present acidic conditions, the low mobility of Cu can be explained by its strong adsorption capacity onto goethite, whereas chromium, probably occurring as Cr(III), commonly found in organic rich soils, is very insoluble and immobile. The results obtained in the present study bring into discussion whether reference values only based on total metal concentrations in soils are sufficient for classification of contaminated areas. Although previous works indicated that, at the present conditions, the local surface water is not contaminated in the Piririca area, it is suggested to resident population to avoid consuming groundwater from wells and to be caution about food cultivated in the area.

1. Introdução

A pesquisa consistiu no estudo de solos ricos em arsênio e metais pesados (cobre, cromo, chumbo e zinco) avaliando-se os teores destes elementos, constituição mineralógica e a mobilidade dos mesmos, utilizando-se um método de extração seletiva. O local escolhido para a coleta de amostras foi a faixa Piririca, unidade geológica situada no Vale do Ribeira (sudeste do estado de São Paulo).

O Alto Vale do Ribeira foi palco de intensa mineração de Pb, Cu e Zn durante muitas décadas, fato que instigou pesquisadores a realizarem alguns trabalhos na região. Os primeiros resultados obtidos de pesquisas geoquímicas (década de 1980) revelaram a existência de teores elevados de vários metais pesados em sedimentos de corrente, tais como Fe, Cu, Zn e Pb, ao longo de toda a bacia do Rio Ribeira de Iguape (Tessler *et al.*, 1987; Eysink *et al.*, 1987 e 1988).

Em 1991 a CETESB promoveu estudos mais detalhados de sedimentos de corrente, águas e organismos aquáticos. Nas áreas sob influência das minerações, a CETESB evidenciou a coincidência das maiores concentrações de elementos poluentes. Nesse estudo o As esteve presente em 56% das amostras com teores acima de 8 ppm (chegando a 990 ppm no Ribeirão Betari, à juzante da mina Furnas).

Neste mesmo trabalho, percebeu-se que quanto mais se afastava da fonte, os teores dos elementos poluentes diminuía ao longo do percurso do rio, exceto em um trecho entre as cidades de Iporanga e Eldorado, onde houve um aumento nas concentrações de metais pesados e arsênio, justamente o local onde está situada a região aurífera do Piririca. Portanto, além da influência dos resíduos produzidos pela mineração do Alto Vale, os sedimentos fluviais dos rios e córregos da região podem ter sofrido contaminação resultante da erosão natural de solos da faixa Piririca (Toujague, 1999; Braga, 2001).

Devido aos efeitos tóxicos do arsênio e metais pesados para humanos, animais e plantas faz-se necessários estudos sobre o comportamento geoquímico destes elementos em solos tropicais e sobre a sua mobilidade para as águas subterrâneas e superficiais.

1.1 Arsênio e metais pesados: mobilidade em solos e toxicidade

Este trabalho trata de solos enriquecidos em arsênio e metais pesados, cujos altos teores provêm de rochas ricas nestes elementos, e os efeitos tóxicos destas substâncias serão discutidos mais a diante.

Para este trabalho e para a análise do comportamento de arsênio e metais pesados, em geral, faz-se necessário o conhecimento do termo mobilidade de metais pesados, o qual se refere a processos químicos que incluem interações químicas com o ambiente superficial ou próximo à superfície, e à capacidade de movimento em fluídos após dissolução. A mobilidade também engloba características físico-químicas e especiação de elementos em sistemas aquosos (Smith & Huyck, 2001).

A mobilidade de metais em solo ocorre em função de vários parâmetros, e os principais são os seguintes: pH, Eh (potencial redox), potencial iônico (carga / raio iônico), presença de óxidos de Fe-Mn, presença de matéria orgânica e argilas. A variação no pH e no Eh pode fazer com que os óxidos de Fe-Mn fiquem aptos a capturar ou adsorver elementos com os quais entrem em contato. As argilas realizam troca iônica e esta capacidade está relacionada com a solubilidade de elementos em solução e o pH do meio. A matéria orgânica pode formar complexos organometálicos e quelatos solúveis com metais e arsênio. Elementos com potencial iônico baixo são solúveis como simples cátions. No entanto, os elementos com potenciais iônicos muito elevados atraem o oxigênio e formam oxiânions solúveis (Licht, 1998).

Arsênio

O teor médio de arsênio em solos não contaminados é de 6 ppm (Bowen, 1979) sendo que na Unidade Piririca, Vale do Ribeira, Braga (2001) encontrou valores de até 2000 ppm.

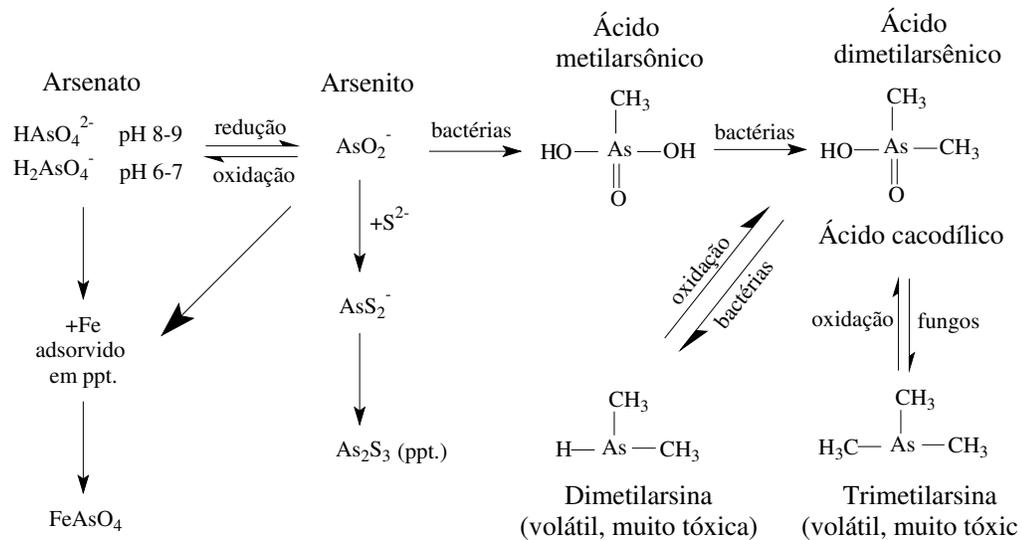
Os estados de oxidação do As mais comumente encontrados no solo são As(III) e As(V), principalmente nas formas inorgânicas (como oxiânions), e estas podem ser convertidas para

formas orgânicas pela ação de microorganismos. Na solução do solo ocorre a seguinte reação de oxidação:



O As(III) é mais móvel, mais tóxico e mais solúvel que o As(V). A maior mobilidade do As(III) pode ser explicada pela natureza da interação desta espécie com a superfície do sólido presente no solo realizando complexação superficial, enquanto que o As(V) faz troca de ligante (Ladeira & Ciminelli, 2000). Em solos ácidos e redutores são mais comuns os óxidos de As^{3+} e sulfetos de arsênio. Em solos alcalinos e bem oxidados o $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ é o mineral de arsênio mais estável seguido do $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$. Quando o arsênio se encontra sob condições moderadamente oxidantes, e ácidas (pH < 3), ele se torna móvel e é pouco móvel em pH > 5. Quando em pH > 5 e em ambientes ricos em partículas contendo ferro, o arsênio fica imóvel. (Nriagu, 1994).

Na Figura 1 encontram-se algumas transformações das formas químicas do arsênio presentes no solo:



ppt.= precipitado

Figura 1.1 - Formas químicas do arsênio e suas transformações em solos (traduzido de Nriagu, 1994).

A exposição aguda ao arsênio pode levar à morte rapidamente, principalmente se o indivíduo teve contato com o gás arsina (AsH_3), que é altamente tóxico. No entanto, a pessoa pode ser exposta a pequenas, mas contínuas doses, de substâncias que contêm arsênio, resultando, portanto, numa contaminação crônica. Esse tipo de contaminação leva a pessoa exposta a apresentar sintomas como: alterações na pele, câncer de pele, doenças cardiovasculares, diabetes, perda de audição, anemia, entre outros (Chappell *et al.*, 1997; Mazumder *et al.*, 1998).

As pessoas que estão mais expostas à contaminação de arsênio são aquelas que trabalham com a produção ou com o uso do elemento, como na fabricação de cerâmica, produtos farmacêuticos, refinaria de minérios metálicos, manufatura de pesticidas, etc. Além disso, existem pessoas que estão em constante contato com o elemento, através da ingestão de água enriquecida de arsênio, consumo de verduras contaminadas, entre outros meios. O enriquecimento de arsênio em águas e solos pode ocorrer naturalmente - devido ao intemperismo das rochas locais que contêm o elemento em abundância - ou devido à ação antrópica - resultado do uso de pesticidas que contêm o elemento, ou da poeira oriunda da queima de combustíveis fósseis e da queima de carvão (Nriagu, 1994).

As formas inorgânicas do elemento são mais tóxicas que suas formas orgânicas ou metiladas (MMA - ácido monometilarsênico e DMA - ácido dimetilarsênico, por exemplo).

Uma possível explicação do efeito tóxico do arsênio pode ser dada pelo seguinte mecanismo: o elemento promove a inibição de várias enzimas mitocondriais e desativação da fosforilação oxidativa, o que causa prejuízos na respiração celular. Grande parte da toxicidade do arsênio resulta da sua capacidade de interagir com os grupos sulfidrilas das proteínas e enzimas, e também da capacidade de substituir o fósforo em várias reações. (Goyer, 1996)

Apesar do seu efeito nocivo, o arsênio é usado em medicamentos veterinários e também usado como agente anticancerígeno no tratamento de leucemia aguda (Rousselot *et al.*, 1999).

Cromo

O Cr(III) e Cr(VI) são as formas mais estáveis do cromo no solo. Entretanto, o Cr(III) é muito menos móvel e é fortemente adsorvido em material particulado, sendo que sua solubilidade diminui acima do pH 4, e acima do pH 5,5 ocorre sua completa precipitação. A concentração média de Cr em solos não contaminados é de 34 mg.kg^{-1} , de acordo com McGrath & Loveland, 1992 apud Alloway (1995). O seu mineral mais importante é a cromita (FeOCr_2O_3).

De acordo com Alloway (1995), citando vários autores, o Cr(VI) consegue oxidar espécies e é reduzido na presença de matéria orgânica a Cr(III). A redução ocorre de forma rápida em solos ácidos e de modo mais lento em solos alcalinos. O Cr(III) é relativamente insolúvel e menos móvel que as outras formas do elemento, e ocorre na maioria dos solos como forma predominante e geralmente como óxidos e hidróxidos insolúveis.

O excesso de cromo em seres humanos pode gerar dermatites e úlceras cutâneas (em exposições ocupacionais a curto prazo), perfuração do septo nasal (em exposições a longo prazo). Já em exposições agudas, por via oral, ocorrem vômitos, diarréias com hemorragia intestinal grave (Larini, 1987). O elemento pode ser introduzido no organismo por via oral, dérmica ou pulmonar e sua absorção depende do estado de oxidação em que se encontra. Por exemplo, a absorção gastrintestinal do Cr^{6+} é maior que a do Cr^{3+} .

Cobre

A faixa de concentração de cobre total nos solos é de 20 a 30 mg.kg^{-1} , e é dito que ele se encontra na forma de íons $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, adsorvidos nas superfícies dos minerais, co-precipitado por argilas silicáticas e não silicáticas e como íons organicamente complexados. Como elemento altamente calcófilo, encontra-se geralmente como sulfetos (principais minerais: bornita e calcopirita), mas ocorre também como elemento nativo associado a outros metais como ouro e prata.

O cobre é considerado, entre os metais pesados, um dos menos móveis, devido a sua alta fixação pela matéria orgânica e óxidos de ferro, alumínio e manganês, além dos argilominerais. É encontrado em solução de solos na forma de íons Cu^{2+} ou complexados (Alloway, 1995)

A intoxicação por cobre pode ocasionar vômitos, dores epigástricas e hemólise.

Chumbo

A quantidade normal de chumbo em solos não contaminados é de cerca de 40 mg.kg^{-1} , de acordo com Davies, 1983 apud Alloway (1995). Em solos ácidos o chumbo é encontrado principalmente na forma catiônica, como Pb^{2+} , e às vezes presente em um complexo orgânico.

O tempo de residência do chumbo em solos é tão grande que pode ser considerado como permanente, entretanto pode ser disponível para absorção por plantas. Sua solubilidade e mobilidade são baixas, no entanto, em muitos ambientes a sua concentração é suficientemente alta para se apresentar como um risco potencial para a saúde (Alloway, 1995).

A intoxicação por chumbo a longo prazo pode levar a manifestações variadas, como por exemplo anorexia, irritabilidade, cefaléia, delírios, convulsões e até coma. Intoxicações agudas causam náuseas, vômitos, dores abdominais, gosto metálico na boca e fezes escuras (Larini, 1987). A principal via de contaminação por chumbo é a poeira e o solo, contaminando principalmente crianças que brincam na terra.

Zinco

A granulometria, o pH, o conteúdo de matéria orgânica e a rocha-mãe são fatores que determinam o conteúdo de zinco nos solos. A intemperização dos minerais primários de zinco, como os sulfetos, silicatos e óxidos, deixa íons de Zn^{2+} livres (móveis) em ambientes ácidos. A

solubilidade do zinco cresce quando valores de pH decrescem no solo. Em ambientes básicos existe uma tendência de formação de uma fase relativamente insolúvel de $ZnCO_3$.

O elemento pode ser considerado como um metal muito móvel e biodisponível – vulnerável à absorção por organismos vivos (Alloway, 1995).

A intoxicação por zinco causa sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômito.

1.2 Área de estudo: localização e acesso

A Faixa Piririca localiza-se no segmento da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape (Vale do Ribeira), compreendido entre as cidades de Iporanga e Eldorado, Estado de São Paulo (Figura 1.2). O acesso até Iporanga (município mais próximo à faixa Piririca) se dá, partindo de São Paulo, pela BR-116 até Jacupiranga, depois pela SP-165 até Iporanga (312 km).

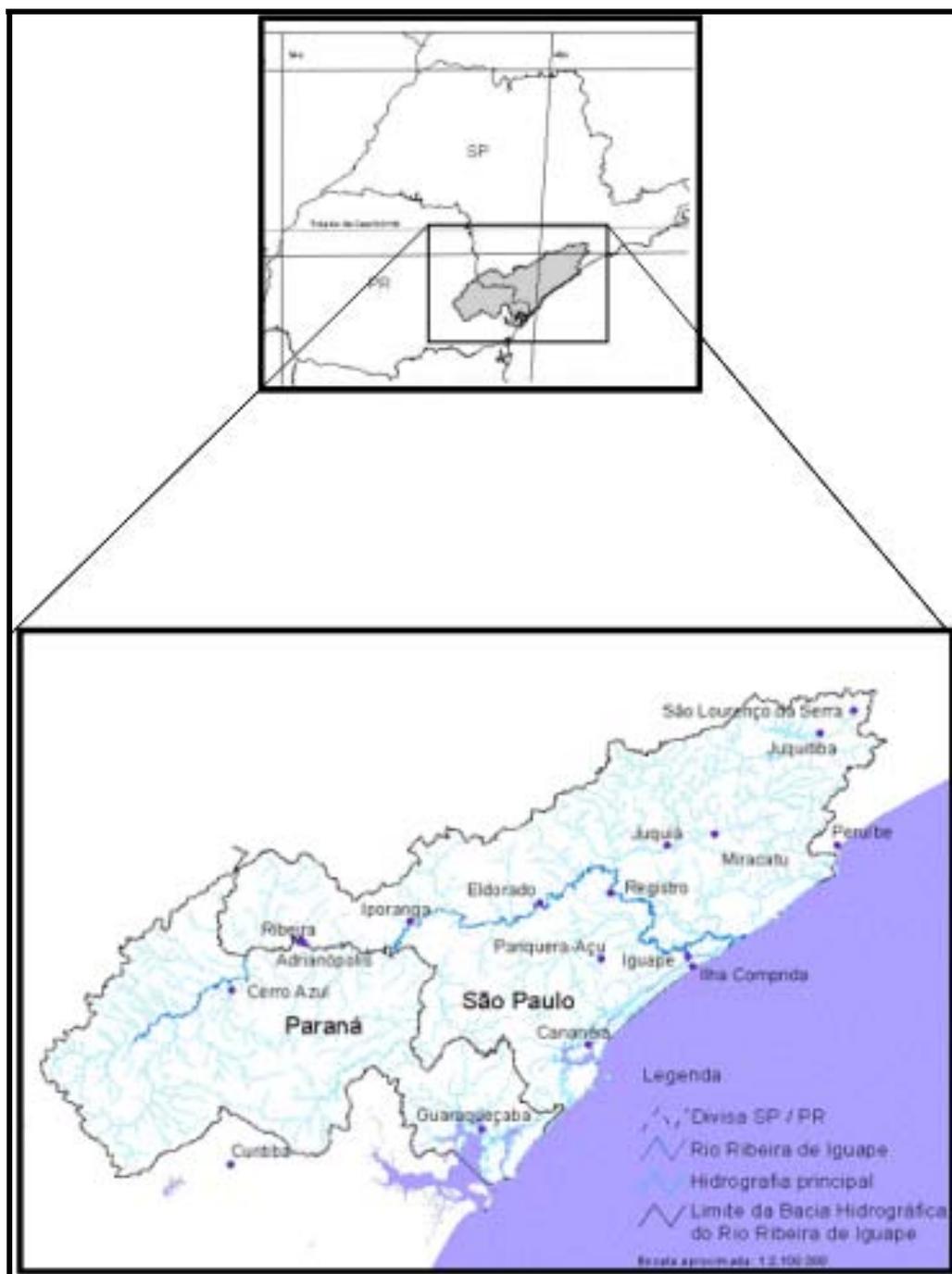


Figura 1.2 - Mapa de localização da área de estudo.

O Vale do Ribeira compreende uma área de 25.000 km² sendo que 61% pertencem ao território paulista. O Vale sustenta grande parte da Mata Atlântica remanescente paulista, e com isso, guarda uma rica variedade de plantas, animais e paisagens exuberantes.

Devido às condições geológicas da região, houve a ocorrência de ouro em certas áreas, em grande quantidade. Muitos mineradores e aventureiros foram atraídos em busca do ouro e da riqueza. Nos séculos XVIII e XIX o metal foi explorado em algumas cidades do Alto Vale como Jacupiranga e principalmente Eldorado.

Já no século XX o alvo de exploração no Alto Vale passou a ser o chumbo, além de outros metais como o cobre, o zinco e a prata. Em 1919, a mina de Furnas teve sua lavra iniciada, e nas décadas seguintes outros depósitos foram revelados, como a mina do Rocha, Pannels, Perau, entre outras. Em 1943, foi instalada no Vale do Ribeira a empresa Plumbum, que passaria a refinar todo o chumbo produzido no Vale.

Quando a Plumbum foi fechada em 1995, os donos das minas de extração e beneficiamento se viram obrigados a fechar seus negócios, e apesar disso, os reflexos da exploração mineira no ambiente ocorrem até os dias de hoje.

1.3 Geologia e solos locais

Litologias

Na Figura 1.3 podem ser observadas as rochas mais antigas do embasamento e aquelas que são de interesse neste trabalho (Unidade Piririca) além de intrusões granitóides neoproterozóicas (Granito Espírito Santo e Granitóide Agudos Grandes) e os aluviões e sedimentos coluviais do período Quaternário.

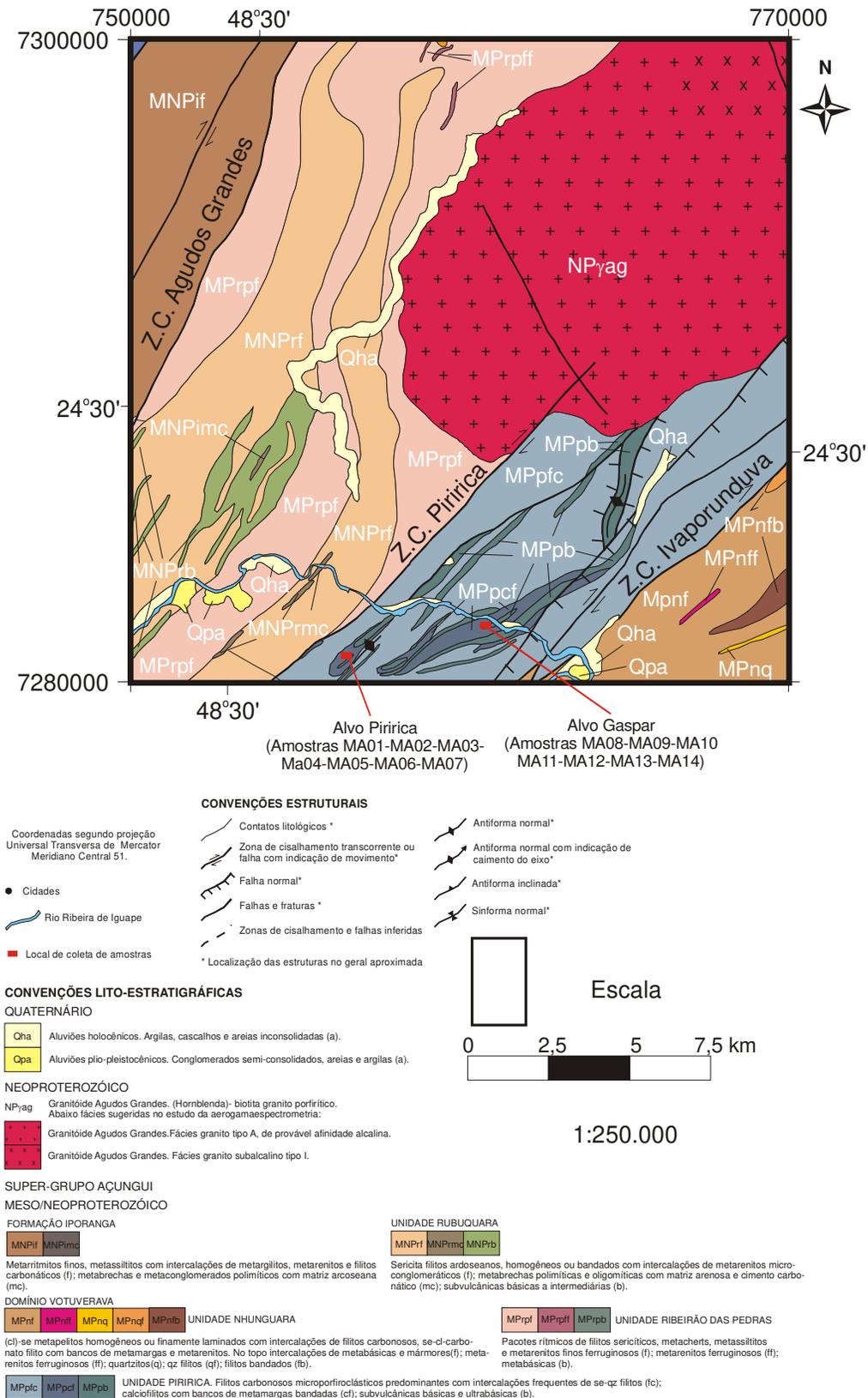


Figura 1.3 - Mapa geológico (Perrota, 1996).

A unidade geológica do Piririca é formada de rochas metapelíticas, intrusivas metabásicas e rochas cataclásticas, pertencentes ao Grupo Açungui, dispostas segundo estruturas de direção NE e intrudidas pelo Granitóide Agudos Grandes. A área foi afetada ainda por processos hidrotermais que deram origem aos filões de quartzo com sulfetos e ouro, descritos pela CPRM (1982). Observa-se que estas mineralizações estão relacionadas preferencialmente às rochas básicas metamorfizadas, nas zonas onde o tectonismo foi mais intenso. Os filões mineralizados (ou veios mineralizados) são enriquecidos em sílica contendo sulfetos, embutidos em zonas de fraqueza.

Litologicamente foram definidos filitos, ardósias, metapelitos carbonáticos com maior ou menor contribuição química, metassiltitos, quartzitos, além de epigabros, epidiabásios e metadoleritos, que se dispõem concordantemente à orientação NE do pacote metassedimentar. Os metapelitos compreendem as variações de ardósias e filitos, que ocupam as posições topográficas mais elevadas na área (CPRM, 1982).

A ação do intemperismo nos depósitos auríferos e, em especial, os processos de oxidação da arsenopirita e pirita arsenífera, presentes nos veios e disseminadas nas rochas encaixantes (Toujague, 1999), conduziram à formação local de solos ricos em arsênio e metais, com teores de até 2000 ppm em alguns perfis de solos próximos às zonas mineralizadas segundo Braga (2001).

Solos

A formação de um perfil de solo depende de vários fatores, tais como o relevo, o tempo (amadurecimento e diferenciação dos horizontes), o clima e principalmente a biosfera. Esta última compreende a fitosfera e a zoosfera. Ambos os representantes da biosfera desempenham papel essencial na síntese e decomposição da matéria orgânica, a qual realiza grande parte da decomposição das rochas (Vieira, 1975).

Um perfil de solo geralmente compreende o horizonte A (possui coloração mais escura devido à grande quantidade de matéria orgânica), em horizonte B (onde pode ocorrer acumulação

de argila, matéria orgânica e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio) e finalmente em horizonte C, horizonte da rocha alterada ou saprolito. Abaixo do horizonte C encontra-se a rocha mãe (Figura 1.4).

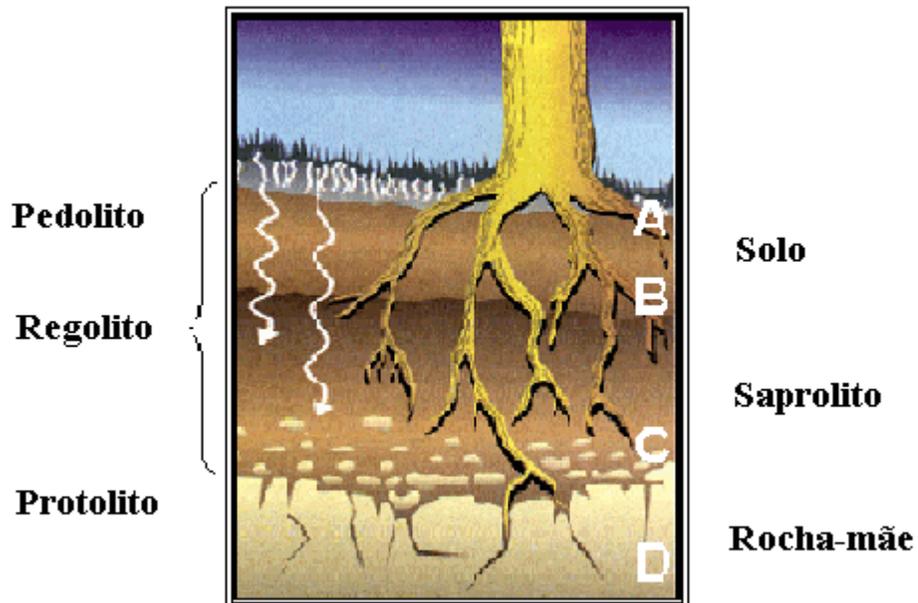


Figura 1.4 - Representação dos horizontes de um perfil de solo típico (Teixeira *et al.*, 2000).

Em regiões tropicais, devido ao alto grau de intemperismo químico (altas temperaturas e alta pluviosidade principalmente), a composição mineralógica dos solos é simples (quartzo, caulinita, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio), as cores predominantes são o vermelho e o amarelo e os horizontes são espessos (bem desenvolvidos) (Teixeira *et al.*, 2000). Como consequência do alto desgaste do solo tropical, este se torna mais pobre em nutrientes, devido à lixiviação dos elementos mais facilmente removidos. Já em regiões sub-tropicais como algumas do Brasil esse desgaste não é tão intenso, fazendo com que em certas regiões o solo não seja tão evoluído.

A Figura 1.5, segundo classificação adotada por Oliveira *et al.* (1999), esboça o mapa pedológico da área de estudo.

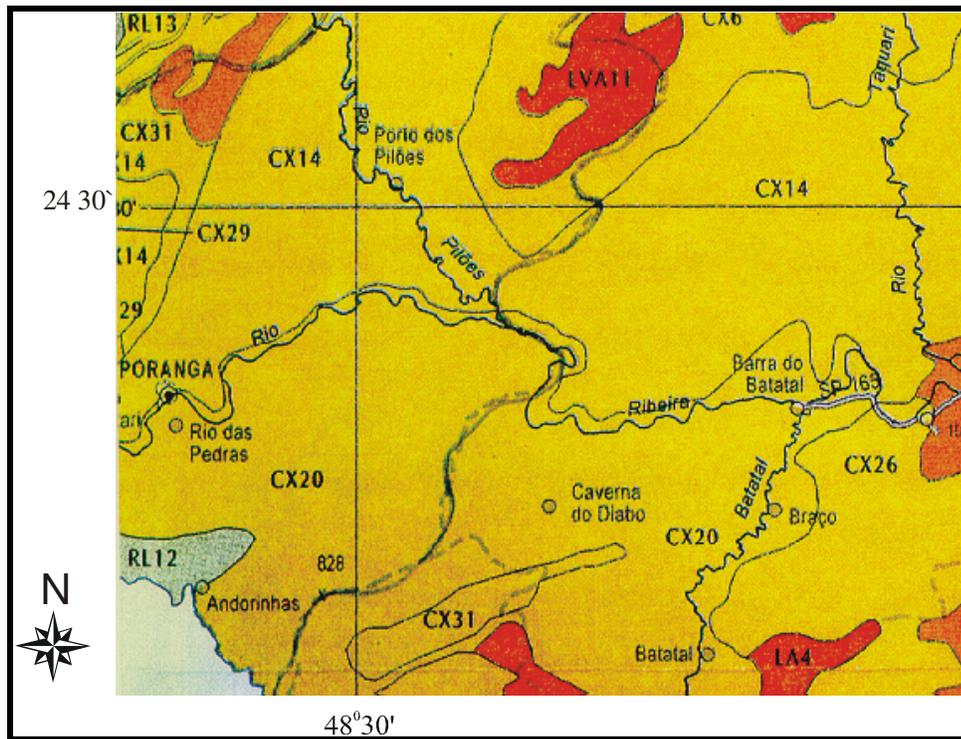


Figura 1.5 - Mapa pedológico da faixa Piririca: tipos de solos dominantes do local (Oliveira *et al.*, 1999).

Entre as cidades de Iporanga e Barra do Batatal (área que abrange os pontos amostrados) o tipo de solo que predomina é o cambissolo háplico, e em alguns pontos o latossolo amarelo e o argissolo vermelho-amarelo (Oliveira *et al.*, 1999).

Pelo atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SBCS), cambissolo são solos pouco desenvolvidos com horizonte B incipiente, enquanto que os latossolos são solos altamente evoluídos, laterizados, ricos em argilominerais 1:1 e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Os argissolos são solos bem evoluídos, argilosos apresentando mobilização de argila da parte mais superficial (Oliveira *et al.*, 1999).

Os cambissolos distintos predominam nas proximidades da cidade de Iporanga. O tipo de solo CX 20A domina ao sul. Apresentam textura argilosa, argissolos vermelho-amarelos distróficos, textura média a argilosa em relevo forte ondulado.

Avaliação da mobilidade de elementos em solos

Nos estudos de solos da área do Piririca, realizados por Braga (2001), foram encontrados teores muito altos de arsênio e metais pesados. Entretanto estas informações não são suficientes para alegar que os solos da região realmente representam fontes de contaminação de águas subterrâneas e superficiais. É necessário um estudo mais aprofundado sobre o comportamento desses elementos no solo. Para tanto são usadas atualmente técnicas de extração seletiva que, também chamadas de dissolução parcial, consiste em dissolver componentes específicos dos produtos do intemperismo (Chao, 1984). Mais precisamente, este procedimento é uma das ferramentas mais úteis disponíveis para o exame de metais associados com vários componentes em solos e sedimentos e serve como controle de dispersão desses metais (Jenne *et al.*, 1974; Gatehouse *et al.*, 1977; Lion *et al.*, 1982).

Existem dois tipos de extrações, a simples e a sequencial e a escolha do melhor método a ser usado vai depender do objetivo da pesquisa que se quer realizar. A extração simples é

constituída de apenas uma etapa, usando-se somente um líquido extrator, o qual pode conter mais de um reagente.

A extração sequencial é usada para fracionar as diferentes fases químicas do metal no material amostrado, utilizando-se, para tanto, de várias etapas. A cada tratamento dado à amostra, o reagente usado é mais agressivo, ou seja, inicialmente são extraídas as fases mais fáceis de serem disponibilizadas (reagente menos agressivo), depois a segunda mais disponível, e assim por diante. Para elucidar melhor o procedimento, será dado um exemplo de uma extração sequencial para arsênio:

Tabela 1.1 - Exemplo de extração sequencial (Bombach *et al.*, 1994).

Etapas	Fase em que o metal está associado	Reagente a ser usado
1^a	Fração solúvel	H ₂ O bidestilada
2^a	Fração trocável	Sais neutros como: CaCl ₂ , MgCl ₂ , NH ₄ Ac, etc
3^a	Carbonatos	Ácido Acético 1 N, acetato de sódio em solução tamponada
4^a	Matéria orgânica	H ₂ O ₂ , NaOCl
5^a	Material residual	HF

Na Tabela 1.1 estão apenas alguns exemplos de fases existentes em amostras de solo e sedimentos e alguns reagentes que podem ser usados para extrair As dessas amostras.

Neste estudo optou-se pela extração simples com água deionizada porque é um método simples e também por ser o ataque menos agressivo ao solo. Desejou-se simular a lixiviação de compostos que ocorre com a água de chuva.

1.4 Objetivo

Com base nas considerações acima, este trabalho foi proposto com objetivo de analisar solos ricos em arsênio e metais pesados na região do Piririca e aplicar teste de extração seletiva que auxiliasse na avaliação da mobilidade potencial destes elementos para as águas superficiais e aquíferos.

2. Material e Métodos

2.1 Material

Primeiramente foram coletadas três amostras de um mesmo perfil de solo (amostra MA01) a 30 cm (horizonte A), 60 cm (horizonte B) e a 1,5 m (horizonte B), localizado no alvo Piririca, ao lado de um veio mineralizado.

Em um segundo estágio do trabalho foram coletadas mais treze amostras de solo, mas agora apenas foi retirada a porção mais superficial do perfil, com cerca de 30 cm de profundidade, e a distância entre cada ponto amostrado foi de aproximadamente 50 m. A decisão de restringir a amostragem ao topo do perfil de solo foi devida aos resultados obtidos da primeira coleta de amostras, nos quais foram obtidos valores significativos na extração seletiva apenas no horizonte A. As amostras foram coletadas ao longo de dois transectos, ambos próximos ao rio Ribeira de Iguape e à cidade de Iporanga (Figura 2.1): transecto 1, localizado em uma das áreas mineralizadas do alvo Piririca (Figura 2.2), onde foram retiradas as amostras MA01 a MA07; e o transecto 2, localizado a cerca de 4 km de distância do transecto 1 em uma outra área mineralizada do local de estudo (alvo Gaspar - Figura 2.3). O transecto 2 compreende as amostras MA08 a MA14.

Para todas as amostras foram realizadas determinações de pH, análises de fluorescência de raios X, difração de raios X, extração seletiva e determinação do teor de carbono orgânico. Para todas as análises, exceto a determinação do pH, as amostras foram secas, quarteadas e moídas em moinho de ágata.

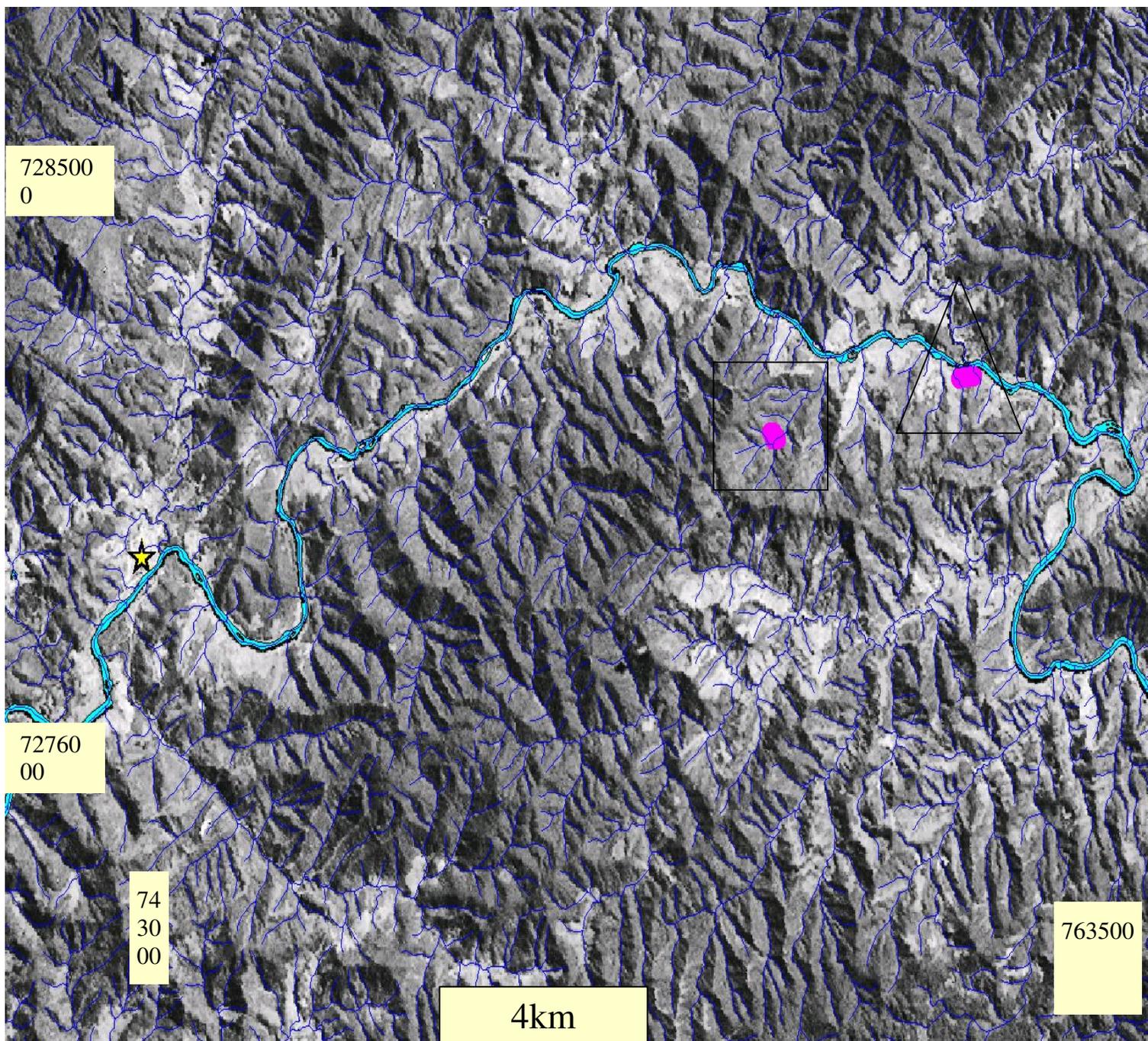


Figura 2.1 - Localização das áreas de amostragem, próximas à Iporanga. Cena Landsat que corresponde à órbita 220 e ao ponto 77 do sensor ETM+ de 26 de setembro de 1999. ★ Iporanga.

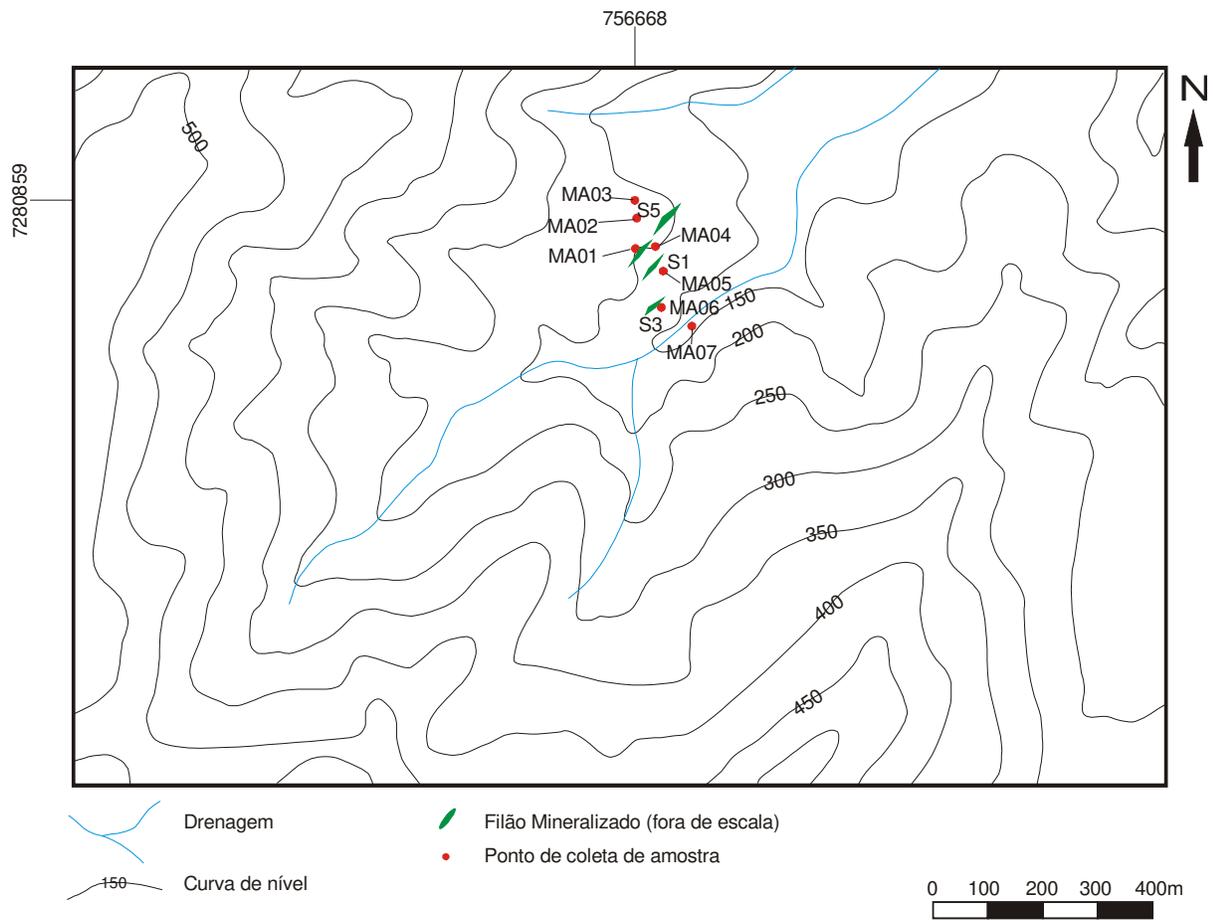


Figura 2.2 - Mapa de localização das amostras de solo no alvo Piririca.

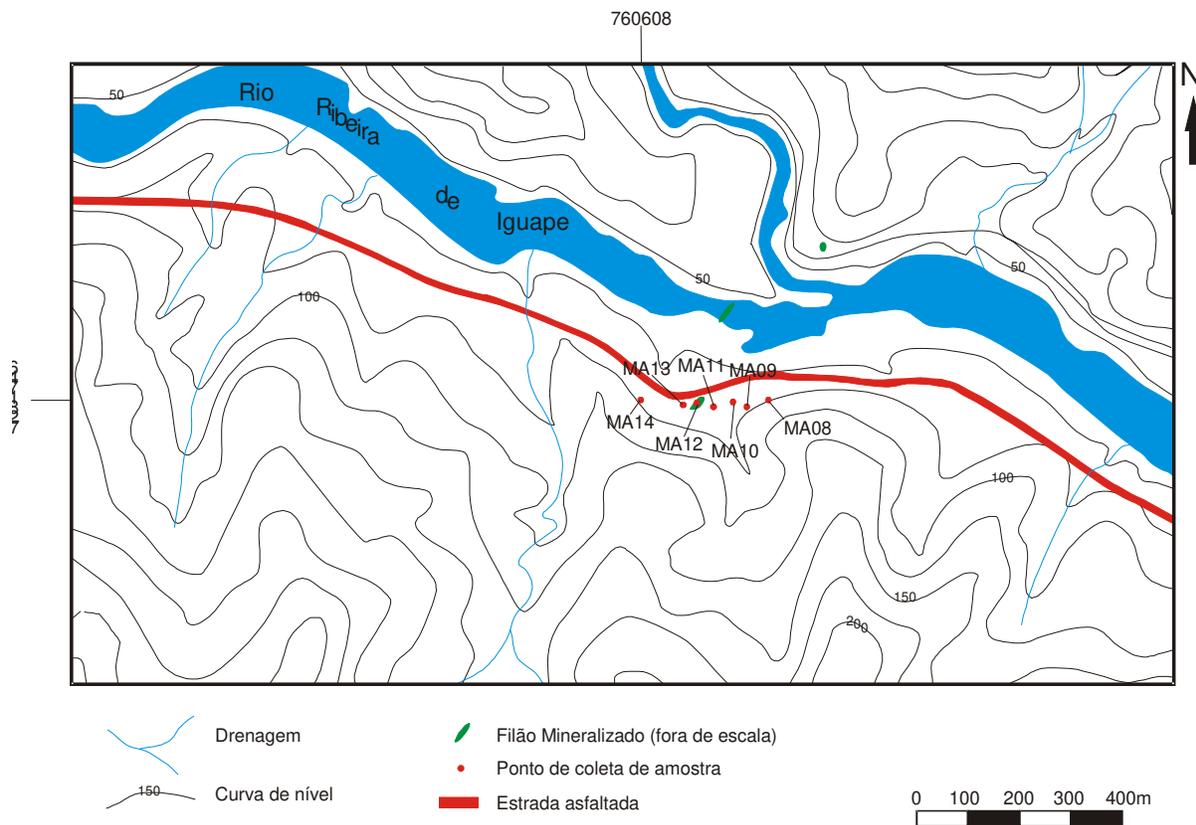


Figura 2.3 - Mapa de localização das amostras de solo no Alvo Gaspar.

2.2 Determinação do pH

As determinações do pH do solo foram feitas utilizando-se amostras frescas e o método usado para as medidas foi o do CaCl_2 (Raij *et al.*, 2001). As medidas foram feitas no pH-metro B374 da Micronal. O pH determinado por este método é mais preciso do que o pH determinado em água, bastante afetado por pequenas quantidades de sais presentes no solo.

A determinação do pH foi feita transferindo-se aproximadamente 10 cm^3 de solo para um frasco plástico (amostras em duplicata). Adicionaram-se 25 mL de uma solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, deixando-se 15 min. em contato. Em seguida, agitou-se a suspensão por 10 min. e

deixou-se decantar por mais 30 min. Passado o tempo estipulado foram feitas as medidas no pHmetro.

2.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Esta técnica foi utilizada com o intuito de analisar a composição química das amostras, tanto para elementos maiores quanto para os traços. O aparelho usado foi um espectrômetro de fluorescência de raios X sequencial (PW2404, Philips), equipado com tubo de ródio. O equipamento é do tipo WDXRF (dispersão de comprimento de onda). O equipamento pertence ao Instituto de Geociências da Unicamp. Foram usadas pastilhas prensadas que continham 9,0 g de amostra moída e 1,5 g de cera.

2.4 Difração de Raios X (DRX)

A técnica em questão foi usada para fornecer dados de composição mineralógica das amostras coletadas. As análises foram feitas no Laboratório de Raios X, Centro de Geociências na Universidade Federal do Pará, UFPA, Belém. O equipamento utilizado foi um Phillips, PW 17-10, com velocidade 2 e 1 grau/minuto. As análises para a amostra MA01 (A_b, B_{1b} e B_{2b}) foram feitas primeiramente em lâminas orientadas, em seguida foram glicoladas, com o intuito de investigar a presença de argilas expansivas. Após a glicolagem foram aquecidas a fim de averiguar a presença de minerais mais resistentes. As análises das amostras seguintes (MA02 a MA14) foram feitas apenas em lâminas orientadas.

2.5 Estimativa do teor de carbono orgânico

O teor de carbono orgânico foi estimado calcinando-se as amostras moídas a 500°C por uma hora, calculando-se em seguida a porcentagem de massa perdida. Deve-se ressaltar que os valores encontrados não são exatamente teores reais de carbono orgânico, pois a essa temperatura pode haver outras perdas, como por exemplo a evaporação da água estrutural de alguns minerais, tais como a goethita, e perda de CaCO₃ possivelmente presente.

2.6 Extração seletiva

Nas amostras coletadas para este trabalho foi feito um teste de extração seletiva usando-se o método de extração de solúveis no extrato aquoso (Embrapa, 1979). Este método consistiu na pesagem de 10 g de amostra seca e moída e adição de 50 mL de água deionizada Milli-Q em erlenmeyer de 125 mL. Agitou-se essa mistura por três vezes durante o dia (cerca de três minutos em agitador magnético para cada agitação), com intervalos de quatro horas entre cada agitação. A mistura permaneceu em repouso durante uma noite e no dia seguinte as amostras foram centrifugadas e filtradas a vácuo em microfibra de vidro borossilicato sem resina ligante, de 47 mm de diâmetro e 0,7 µm de tamanho de poro.

Verificou-se qual a técnica mais adequada para cada elemento a ser analisado na fração líquida obtida das extrações. Para isso foram levadas em conta as técnicas que apresentam melhor sensibilidade e limite de detecção para cada elemento. Na Tabela 2.1 estão os elementos e as respectivas técnicas escolhidas para as análises, assim como seus limites de detecção.

Tabela 2.1 - Técnicas utilizadas para análise de As e metais pesados no líquido obtido da extração seletiva, e seus respectivos limites de detecção.

Elemento	Técnica utilizada	LD* ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
As	Espectrometria de absorção atômica com gerador de hidretos (AAS-HG)	0,3
Cr	Espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES)	1,4
Cu	ICP-OES	5,6
Pb	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (AAS-GF)	0,3
Zn	Espectrometria de absorção atômica com chama (AAS)	3

*Limite de detecção.

Os padrões de As, Pb, Cr, Cu e Zn usados para calibração dos seus respectivos métodos de análise foram todos da marca Spex Certiprep, sendo que a concentração das soluções-mãe usadas foram de 1000 mg.L^{-1} . Como material certificado de referência foi usado o SRM 1640 (Trace Elements in Natural Water) da NIST, que foi lido durante as análises das amostras, para todos os elementos.

2.6.1 *Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS)*

O aparelho utilizado para as análises de absorção atômica foi o espectrofotômetro Analyst 100, da Perkin Elmer, pertencente ao Instituto Adolfo Lutz, onde foram realizadas as análises. O princípio da técnica de absorção atômica consiste na aspiração de uma amostra líquida até uma chama, onde ela é atomizada. Uma lâmpada de cátodo oco emite um feixe de luz através desta chama, com comprimento de onda característico do elemento a ser analisado. É analisado apenas um elemento por vez. Depois de passar pela chama, a luz passa por um monocromador e em seguida em um detector, o qual mede a quantidade de luz absorvida pelo elemento na chama (Clesceri *et al.*, 1998).

Antes da leitura das amostras é necessário o uso de padrões com diferentes concentrações (conhecidas) do mesmo elemento a ser analisado, a fim de se construir uma reta, chamada de curva de calibração. Assim, os resultados obtidos têm de estar no intervalo desta reta.

A combinação deste método com um gerador de hidretos faz com que a leitura seja mais sensível para elementos como o arsênio, por exemplo. O gerador de hidretos usado possui sistema FIAS e é da marca Perkin Elmer. Tanto o AAS quanto o HG pertencem ao Instituto Adolfo Lutz. Ao invés da amostra ser aspirada direto para a chama, ela primeiro passa por um capilar que a leva a um compartimento, no qual ela vai reagir com uma solução de borohidreto de sódio (NaBH_4 , usado neste trabalho) em ambiente fortemente ácido. Essa mistura vai transformar todo o As presente na amostra em gás arsina (AsH_3) (Figura 2.4), desde de que ele já esteja na forma de As(III). Esse gás é levado a uma cela de quartzo onde ocorre a atomização do As (Figura 2.5).

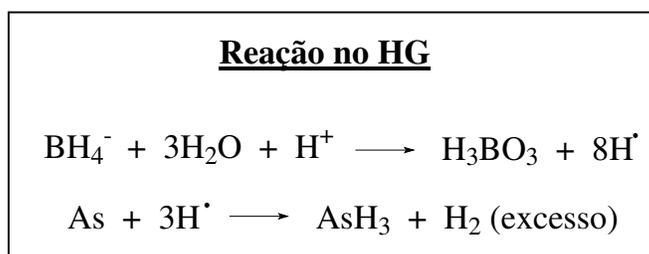


Figura 2.4 - Reação entre o NaBH_4 em meio ácido e a solução contendo o As(III), produzindo arsina e hidrogênio em excesso.

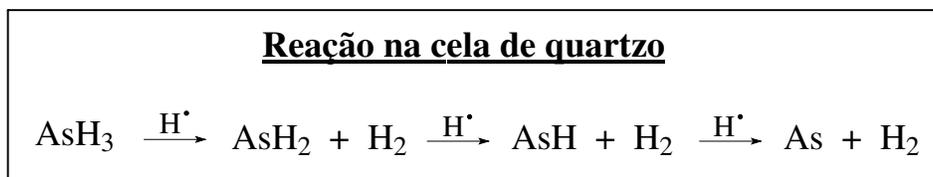


Figura 2.5 - Decomposição da arsina em As elementar. A reação ocorre em temperatura de 800 – 1000°C.

É importante salientar que o arsênio inorgânico gera a arsina, mas se a solução a ser analisada no AAS-HG contiver o elemento na forma metilada, outras substâncias podem ser formadas:

- Ácido monometilarsênico (MMA):



- Ácido dimetilarsênico (DMA):



Para que todo o As presente no gerador de hidretos se transforme em arsina é preciso garantir que ele esteja na forma de As(III), pois a passagem do As(V) para a arsina é um pouco mais lenta do que a do As(III). Para isto, é comumente usado o iodeto de potássio (KI 10%) como agente redutor e ácido ascórbico a 10% em meio ácido (HCl concentrado). Para as análises foram adicionadas quantidades dos reagentes citados acima suficientes para que as soluções finais contivessem 10% de HCl, 0,5% de KI e 0,5% de ácido ascórbico, condições ótimas para a completa pré-redução no aparelho usado.

Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (AAS-GF)

O forno de grafite é usado no lugar do queimador padrão do aparelho de absorção atômica. Ao invés da amostra ser atomizada pela chama, o forno é aquecido por uma resistência elétrica, podendo chegar a temperatura de 3000°C (Willard *et al.*, 1988).

O princípio da técnica, portanto, é o mesmo que a espectrometria de absorção atômica por chama, mas neste caso, não é necessário o uso de grandes quantidades de amostra para as leituras (Clesceri *et al.*, 1998).

Numa análise típica, as determinações são feitas aquecendo-se a amostra em três fases. No primeiro estágio uma corrente baixa aquece o tubo para secar a amostra. No segundo estágio uma temperatura intermediária é capaz de destruir a matéria orgânica e volatilizar outros componentes. Por último o tubo é aquecido numa atmosfera inerte numa temperatura suficientemente alta para atomizar o elemento a ser examinado (Clesceri *et al.*, 1998).

Esta técnica é aplicada à análise de Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Ag e Sn pois possui baixo limite de detecção e alta sensibilidade. A alta sensibilidade pode ser explicada pela produção de átomos livres por um atomizador de grafite, que é maior do que com a chama. Além disso, a técnica evita o desperdício de amostra e reagentes.

O forno de grafite usado para as análises foi um SIMAA 6000 da Perkin Elmer, e pertence ao Instituto Adolfo Lutz.

2.6.2 *Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)*

A principal vantagem desta técnica é a determinação simultânea de vários elementos em uma única amostra e em uma só aspiração. Além disso, possui melhores limites de detecção para a maior parte dos elementos e continua com boa sensibilidade com o aumento da concentração dos elementos a serem analisados nas amostras.

Um fator a ser levado em conta é o preço do aparelho e o custo de sua manutenção, que são relativamente caros em comparação com o custo do espectrômetro de absorção atômica, o qual é mais acessível. Mas ambos os equipamentos não são capazes de distinguir entre estados de oxidação de um dado elemento. Seria desejável, portanto, a disponibilidade de ambas as técnicas num determinado estudo, a fim de se complementar as análises (Willard *et al.*, 1988).

A espectroscopia de emissão usando plasma acoplado indutivamente foi desenvolvida em meados da década de 60 e consiste numa fonte de plasma que é gerada por uma corrente contínua de gás argônio ionizado por um campo elétrico de frequência de aproximadamente 27,1 MHz. O plasma fica confinado numa espécie de tocha de quartzo, a qual é circundada por uma bobina constantemente resfriada com água. Esta bobina faz com que o gás de argônio ionizado fique acoplado indutivamente com o campo elétrico citado neste parágrafo.

Para a análise da solução, a amostra é transformada em aerossol por um nebulizador dentro de uma câmara, e este aerossol é levado até o plasma. As moléculas são dissociadas e em seguida os átomos são ionizados em temperaturas que vão de 6.000 a 10.000 K. Grande parte dos átomos é excitada e estes produzem o espectro de emissão atômica (Clesceri *et al.*, 1998).

O aparelho de emissão atômica com fonte de plasma utilizado nesta etapa foi um Optima 3000 DV da Perkin Elmer, que, da mesma forma que o AAS-HG e o AAS-GF, pertence ao Instituto Adolfo Lutz.

3. Resultados e Discussões

3.1 Estudos químicos

Como mencionado anteriormente, esta pesquisa contemplou inicialmente o exame da composição química de três amostras coletadas a diferentes profundidades no perfil de solo MA01, localizado próximo ao filão de quartzo S5 na área Piririca. As concentrações totais de As, Cr, Cu, Pb e Zn nessas amostras estão indicadas na Tabela 3.1. Para cada amostra são também indicados os valores de pH e os teores estimados de carbono orgânico.

Tabela 3.1 – Conteúdos de As e metais nas amostras do perfil MA01 - A_b, B_{1b} e B_{2b} (em mg.kg⁻¹) com indicações de profundidades, pH do solo e teor estimado de carbono orgânico.

Perfil (MA01)	A _b	B _{1b}	B _{2b}
Profundidade (m)	0,3	0,6	1,5
pH	3,6	3,8	3,7
C _{orgânico} (%)	10,3	7,2	6,0
As _{total}	345 ± 22	424 ± 22	1030 ± 20
Cr _{total}	168 ± 19	173 ± 19	281 ± 31
Cu _{total}	137 ± 5	208 ± 5	300 ± 6
Pb _{total}	303 ± 15	296 ± 15	1010 ± 50
Zn _{total}	196 ± 8	249 ± 11	873 ± 38

Pode-se observar que os valores de pH do perfil não tiveram variações com relação à profundidade das amostras e é possível notar os baixos valores de pH.

Nota-se que os teores de carbono orgânico são mais elevados no horizonte mais superficial e que estes valores diminuem conforme a profundidade, como era de se esperar.

O mesmo não ocorreu com a quantidade total de arsênio e metais pesados, que aumentaram com o aumento da profundidade. Isto revela a relação desse solo com o substrato rochoso do qual deriva. O aumento das concentrações com a profundidade revela que os solos são derivados das rochas enriquecidas nesses elementos pelos processos hidrotermais que afetaram a Faixa do Piririca (Braga, 2001).

Comparando os valores de As e metais totais com teores médios destes elementos em solos, nota-se que todos estão acima da média, lembrando-se que os teores médios em solos não

contaminados são: As – 6 mg.kg⁻¹ (Bowen, 1979), Pb – 40 mg.kg⁻¹ (Davies, 1983 apud Alloway, 1995), Cr – 34 mg.kg⁻¹, Cu – 20 a 30 mg.kg⁻¹, e Zn – 50 mg.kg⁻¹ (Alloway, 1995).

Na Tabela 3.2 são mostrados os resultados das análises da fração solúvel das amostras coletadas a diferentes profundidades no perfil MA01. O termo “solúvel” usado na tabela significa o teor do elemento encontrado na fração líquida obtida da extração seletiva, ou seja, a concentração em solução. O valor entre parênteses diz respeito à quantidade do elemento que foi disponibilizada do total contido na amostra de solo, ou seja, a fração correspondente em massa.

Tabela 3.2 – Conteúdos de As e metais na fração solúvel das amostras do perfil MA01 - A_b, B_{1b} e B_{2b} em µg.L⁻¹ (solução) e mg.kg⁻¹ (relativa à massa original da amostra, entre parênteses).

Perfil MA01	A_b	B_{1b}	B_{2b}
Profundidade (m)	0,3	0,6	1,5
As_{solúvel}	2,2 (0,01)	ND	ND
Cr_{solúvel}	ND	ND	ND
Cu_{solúvel}	ND	ND	ND
Pb_{solúvel}	25,5 (0,12)	4,0 (0,02)	8,0 (0,04)
Zn_{solúvel}	121,4 (0,61)	117,0 (0,59)	92,0 (0,46)

Pode-se notar que os teores de arsênio, chumbo e zinco extraídos das amostras pelo método de extração com água são relativamente altos na amostra A_b quando comparada às amostras do horizonte B. O mesmo comportamento não foi observado para o Cu e o Cr, que não foram detectados nas amostras da extração seletiva.

Em razão desses resultados iniciais, foram coletadas amostras adicionais ao longo de dois transectos transversais às zonas de filões mineralizados do Piririca (MA01-07) e Gaspar (MA08-14) como mencionado anteriormente. Por causa dos resultados obtidos para o perfil MA01, a etapa seguinte foi realizada com a coleta do horizonte mais superficial dos solos.

Todas essas amostras foram analisadas quimicamente por FRX e os resultados encontram-se nas Tabelas 2 a 5 (anexo). As concentrações totais de As e metais nessas amostras são mostradas nas Tabelas 3.3 e 3.4 junto com as indicações dos valores de pH em solo, teor estimado de carbono orgânico e valores orientadores para solos segundo Casarini *et al.* (2001).

Tabela 3.3 – Concentrações totais de As e metais nas amostras MA01 a MA07 do transecto 1 (em mg.kg⁻¹) com indicações dos valores de pH em solo, teor estimado de carbono orgânico e valores orientadores para solos segundo Casarini *et al.* (2001).

Transecto 1	MA01 ⁽¹⁾	MA02	MA03	MA04	MA05	MA06	MA07	Valores orientadores para solos (mg.kg ⁻¹)	
pH	3,6	3,4	3,5	3,6	3,7	3,9	4,0	Referência	Alerta
C_{orgânico} (%)	10,3	6,1	7,2	12,4	11,6	11,4	5,4		
As	345 ± 22	30	34	754 ± 21	482 ± 22	368 ± 21	323 ± 19	3,5	15
Cr	168 ± 19	76 ± 8	104 ± 12	177 ± 20	120 ± 13	113 ± 13	102 ± 11	40	75
Cu	137 ± 5	23 ± 4	43 ± 5	91 ± 5	145 ± 5	144 ± 5	76 ± 5	35	60
Pb	303 ± 15	28 ± 9	23 ± 10	303 ± 15	121 ± 10	85 ± 10	170 ± 9	17	100
Zn	196 ± 8	35 ± 4	39 ± 4	189 ± 7	121 ± 5	92 ± 4	129 ± 4	60	300

(1) A amostra MA01 representa a amostra A_b das tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.4 – Concentrações totais de As e metais nas amostras MA08 a MA14 do transecto 2 (em mg.kg⁻¹) com indicações dos valores de pH em solo e teor estimado de carbono orgânico.

Transecto 2	MA08	MA09	MA10	MA11	MA12	MA13	MA14
pH	3,6	3,9	3,6	3,7	3,7	3,9	6,5
C_{orgânico} (%)	5,8	12,2	5,3	9,5	7,0	6,6	6,6
As	75 ± 21	145 ± 18	161 ± 18	157 ± 20	262 ± 19	376 ± 21	115 ± 20
Cr	116 ± 13	61 ± 7	36 ± 4	70 ± 8	45 ± 5	79 ± 9	170 ± 19
Cu	47 ± 5	50 ± 4	41 ± 4	48 ± 5	67 ± 4	117 ± 5	107 ± 5
Pb	19 ± 10	120 ± 8	67 ± 9	53 ± 9	212 ± 11	253 ± 13	23
Zn	44 ± 5	55 ± 4	31 ± 4	38 ± 4	41 ± 4	59 ± 5	48 ± 5

Pode-se observar os altos valores de As e metais em praticamente todas as amostras, o que era de esperar dada a presença dos veios mineralizados, que geraram solos ricos em metais e As. Por outro lado, além de As e metais base (Pb, Zn e Cu) que são originários do intemperismo das zonas mineralizadas, algumas amostras também apresentam elevadas concentrações de cromo originário do intemperismo das rochas metabásicas (pobres em sílica) que ocorrem intercaladas nas zonas de filões. Particularmente, no transecto 2 (Gaspar), observa-se elevada correlação negativa entre as concentrações de Cr e de SiO₂ nas amostras de solo.

Nota-se que esses solos são ácidos, assim como as amostras do perfil MA01. Os teores de carbono orgânico variaram de amostra para amostra, e isso pode ser explicado pelas diferenças nas paisagens dos pontos amostrados, como a quantidade de vegetação presente nos arredores dos buracos ou perfis aparentes de onde as amostras foram retiradas.

Tanto os valores de referência quanto os de alerta para solos apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4 servem de comparação com os valores obtidos para as amostras analisadas. Mas cada caso deve ser investigado separadamente, levando-se em consideração fatores como o tipo de contaminação, se há população local, a geologia da área de estudo, o relevo, o clima, a vegetação, etc. Por isso estes valores não são conclusivos, e é necessário um estudo minucioso para definir o grau de periculosidade da contaminação. Os resultados das Tabelas 3.3 e 3.4 são apresentados graficamente nos diagramas das Figuras 3.1 e 3.2.

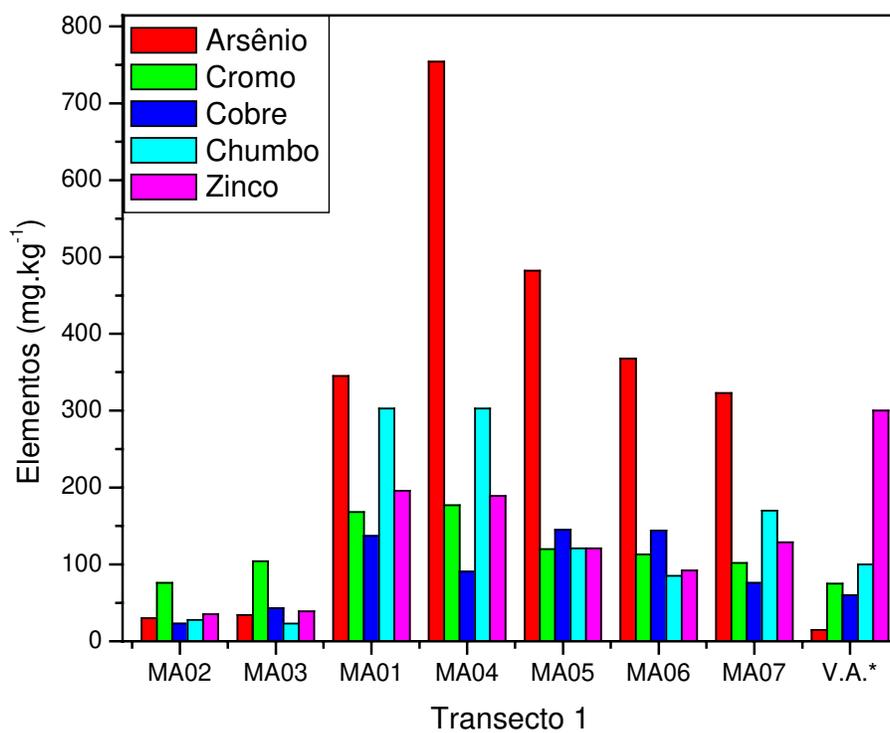


Figura 3.1 – Distribuição das concentrações dos elementos As, Cr, Cu, Pb e Zn nos solos do transecto 1 - Piririca.
*V.A.: Valores de alerta.

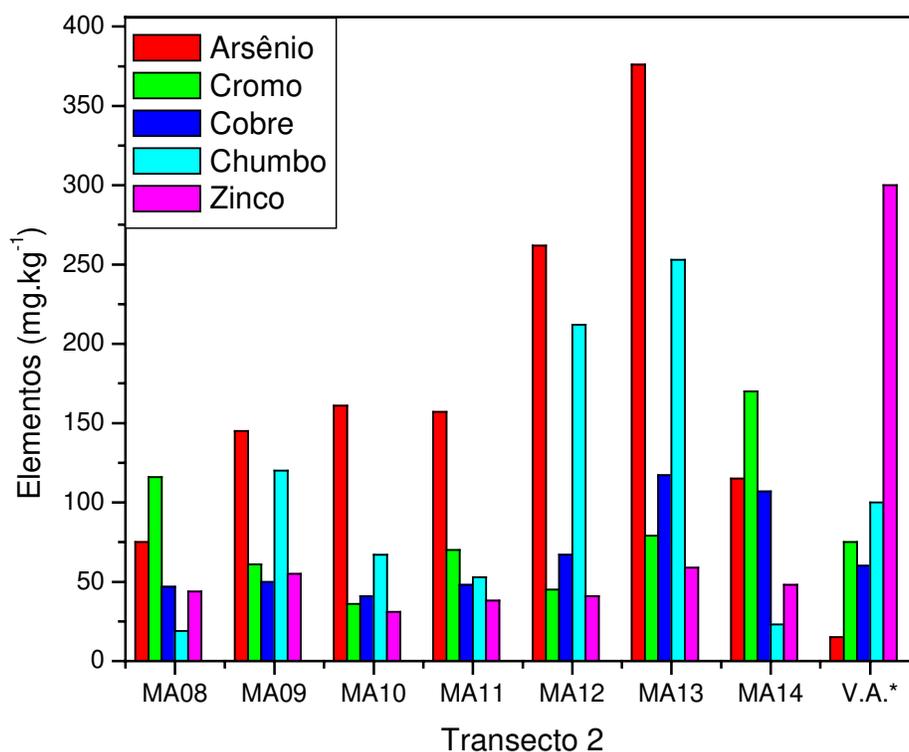


Figura 3.2 – Distribuição das concentrações dos elementos As, Cr, Cu, Pb e Zn nos solos do transecto 2 - Gaspar.
*V.A.: Valores de alerta.

A amostra MA01 na Figura 3.1 está à direita das amostras 02 e 03 para ser coerente com a localização das mesmas (ver Figura 2.2).

Analisando-se esses resultados pode-se observar que todas as concentrações de Zn são inferiores aos valores de alerta. Das quatorze amostras, todas apresentam teores acima dos valores de alerta para As, sete para Pb, nove para Cr e oito para Cu. Embora esses valores de concentrações totais sugiram uma situação de risco, os ensaios de mobilidade química tornam-se necessários para quantificar a fração dessas concentrações que está potencialmente disponível para as águas e a biota.

Pode-se notar ainda nos gráficos das Figuras 3.1 e 3.2 que na maioria das amostras à medida que a concentração de As aumenta, aumenta também a concentração de Pb, Cu, Cr e Zn,

apesar dos teores destes não serem altos como do As. Diante dessa relação foram calculados os coeficientes de correlação entre esses elementos para os dois grupos de amostras.

Para as amostras do transecto 1, as correlações positivas mais altas ocorrem entre As e Pb ($r = 0,73$), entre As e Cr ($r = 0,75$) e entre As e Zn ($r = 0,79$). Entre o As e o Cu não há correlação positiva significativa. Para as amostras do transecto 2 foi observada alta correlação positiva apenas entre o As e o Pb ($r = 0,94$). Essas relações são mostradas graficamente na Figura 3.3.

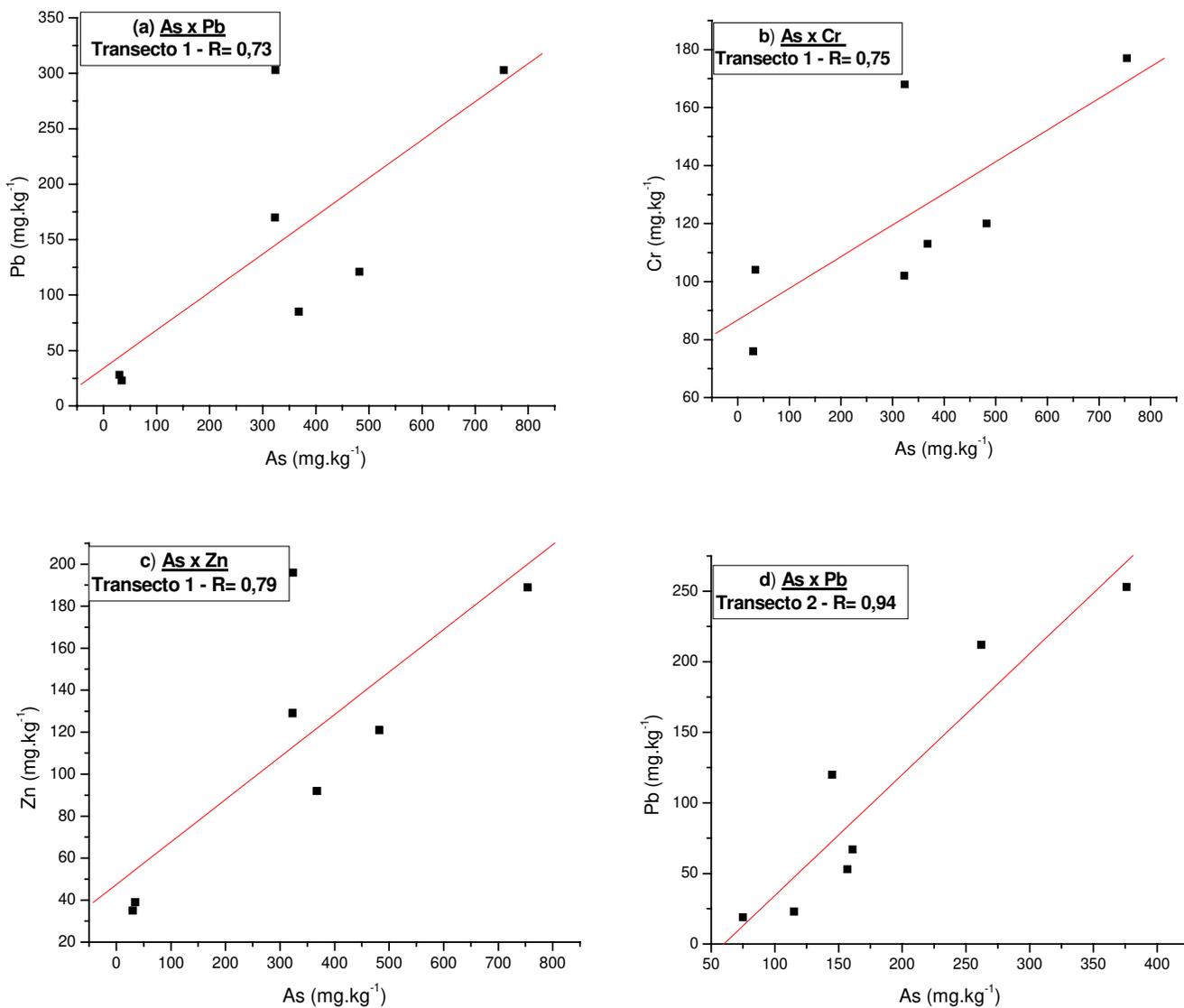


Figura 3.3 – Diagramas de correlação entre As e metais pesados em solos dos transectos Piririca e Gaspar.

Nas Tabelas 3.5 e 3.6 encontram-se as concentrações de As e metais pesados na fração solúvel das amostras de solo dos transectos Piririca e Gaspar. Na Tabela 3.5 estão também os valores padrões e de leitura do material certificado de referência usado em todas as análises (NIST 1640) e na Tabela 3.6 são mostrados os teores máximos de As, Cr, Cu, Pb e Zn permitidos em água para consumo humano segundo a Portaria 1.469 do Ministério da Saúde.

Tabela 3.5 – Conteúdos de As e metais na fração solúvel das amostras do transecto 1 em $\mu\text{g.L}^{-1}$ (solução) e mg.kg^{-1} (relativa à massa original da amostra, entre parênteses). Os valores padrões do material certificado de referência e de leitura são indicados.

Transecto 1	MA01	MA02	MA03	MA04	MA05	MA06	MA07	NIST 1640 (rec.)⁽¹⁾	NIST 1640 (obtido)
As	2,2 (0,01)	ND	ND	23,0 (0,12)	5,4 (0,03)	3,7 (0,02)	8,5 (0,04)	26,7 ± 0,41	28,3
Cr	ND	8,0 (0,04)	ND	ND	ND	ND	ND	38,6 ± 1,6	38,3
Cu	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	85,2 ± 1,2	86,1
Pb	25,5 (0,13)	37,8 (0,19)	9,2 (0,05)	31,8 (0,16)	15,3 (0,08)	2,5 (0,01)	29,3 (0,15)	27,9 ± 0,14	28,7
Zn	121,4 (0,61)	140,3 (0,70)	191,6 (0,96)	90,4 (0,45)	156,5 (0,78)	148,4 (0,74)	109,3 (0,55)	53,2 ± 1,1	55,4

1- Valor recomendado

Tabela 3.6 – Conteúdos de As e metais na fração solúvel das amostras do transecto 2 em $\mu\text{g.L}^{-1}$ (solução) e mg.kg^{-1} (relativa à massa original da amostra, entre parênteses). Os valores de potabilidade de água são indicados em $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Transecto 2	MA08	MA09	MA10	MA11	MA12	MA13	MA14	Valores de alerta
As	ND	15,4 (0,08)	19,4 (0,10)	9,9 (0,05)	24,2 (0,12)	7,4 (0,04)	ND	10 ⁽¹⁾
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	50 ⁽¹⁾
Cu	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2000 ⁽¹⁾
Pb	2,4 (0,01)	10,6 (0,05)	12,5 (0,06)	6,9 (0,03)	12,5 (0,06)	15,8 (0,08)	ND	10 ⁽¹⁾
Zn	148,4 (0,74)	227,8 (1,14)	133,6 (0,67)	180,8 (0,90)	137,6 (0,69)	121,4 (0,61)	21,6 (0,11)	5000 ⁽²⁾

1- Padrão de potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde para substâncias químicas que representam risco à saúde.

2- Padrão de potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde para aceitação de consumo humano.

Analisando-se as Tabelas 3.5 e 3.6, percebe-se que das quatorze amostras, quatro estão acima do valor de alerta para o As e nove para o Pb. Não foram detectados valores para Cu e em apenas uma amostra foi encontrado Cr, mas com um valor abaixo do valor de alerta. Todos os valores encontrados para o Zn estão abaixo dos valores de alerta.

3.2 Estudos Mineralógicos

Todas as amostras de solos foram também analisadas por DRX visando à identificação das fases minerais presentes. Como pode ser observado na Tabela 1 do anexo, os teores mais altos de óxidos de alumínio e de ferro nas amostras do horizonte B são devidos à presença de minerais de argila e de goethita nessas amostras, de acordo com os resultados de DRX (Figura 3.4):

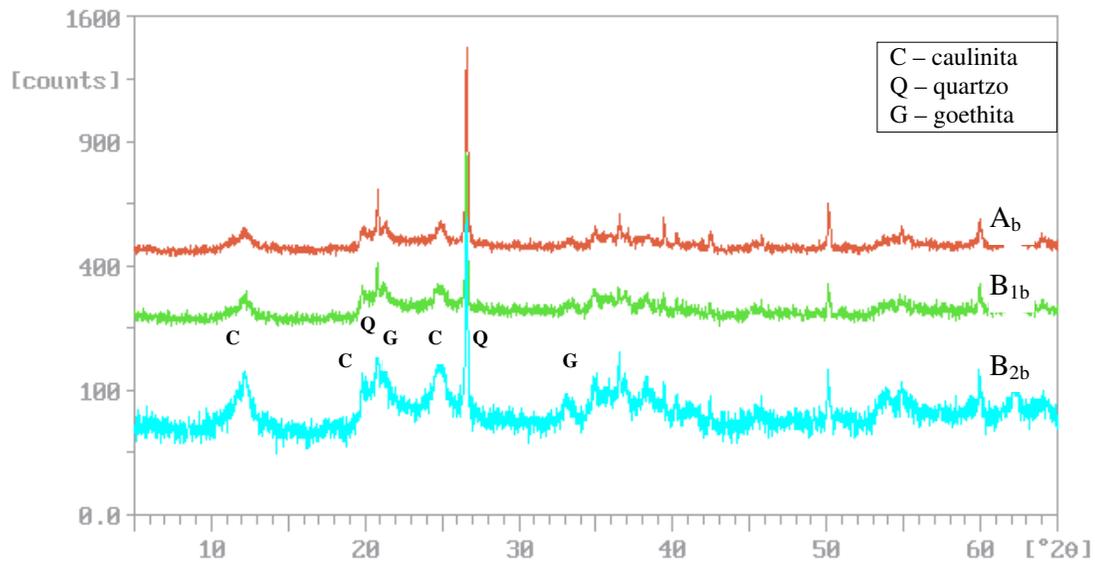


Figura 3.4 – Difratogramas de Raios X em lâminas orientadas das amostras A_b, B_{1b} e B_{2b}.

Nota-se que os picos não são bem resolvidos, e isso ocorre pois trata-se de amostras de solo, onde os minerais não são totalmente cristalizados, além do que, a matéria orgânica presente pode mascarar as medidas.

Em 4,26 e 3,34 Å da amostra orientada (Figura 3.5), notam-se os picos mais intensos, que representam o quartzo. Estão presentes também a caulinita (7,12 e 3,58 Å - picos principais; 4,46 – pico secundário) e a goethita (4,16 Å – pico principal e 2,69 Å – pico secundário).

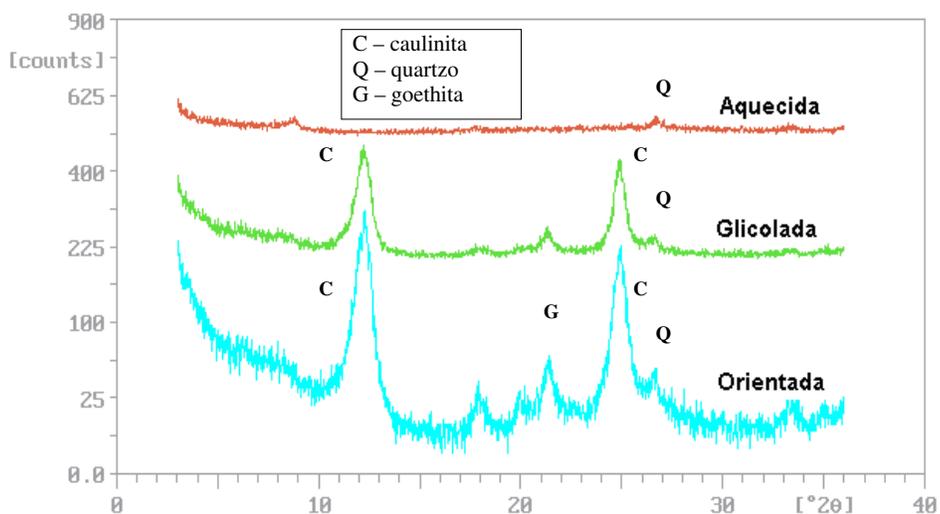


Figura 3.5 – Difratoogramas de Raios X da amostra A_b orientada, glicolada e aquecida.

Na amostra glicolada (Figura 3.5), alguns picos se perderam, exceto os principais da caulinita (7,12 e 3,58 Å) que apenas diminuíram de intensidade, mas não se deslocaram. Isso ocorreu devido ao fato que a caulinita não se expande quando é glicolada, mas é destruída quando aquecida (picos desaparecem). O pico em 3,34 Å do quartzo e o pico em 4,16 Å da goethita também permaneceram na fase de glicolagem mas diminuíram de intensidade.

Quando a amostra foi aquecida, todos os minerais foram destruídos (desaparecimento dos picos), exceto o 3,34 do quartzo, mas este está quase imperceptível. Com a saída dos picos existentes anteriormente, um outro pico se tornou evidente em 10 Å, que representa as micas, resistentes ao calor.

As mesmas ocorrências de minerais apareceram nas outras duas amostras (B_{1b} e B_{2b}), e o mesmo resultado foi obtido quando estas foram glicoladas e aquecidas. Estes resultados mineralógicos condizem com o esperado da literatura, a qual ilustra solos tropicais com composição mineralógica simples.

Os resultados de DRX das amostras MA02 a MA14 não diferiram muito das sub-amostras A_b, B_{1b} e B_{2b}. Além do quartzo, caulinita e goethita, foram observados picos em 10 e ~ 5 Å, que representam a muscovita nas amostras MA02 e MA03. A presença de muscovita pode representar solo imaturo. Um pico em 2,69 Å foi obtido e representa a hematita nas amostras MA04 a MA06, MA08, MA11 a MA14. A presença de hematita sugere o início de laterização.

Os difratogramas das amostras MA02 a 08 são mostrados na Figura 3.6 e as amostras MA09 a 14 estão na Figura 3.7.

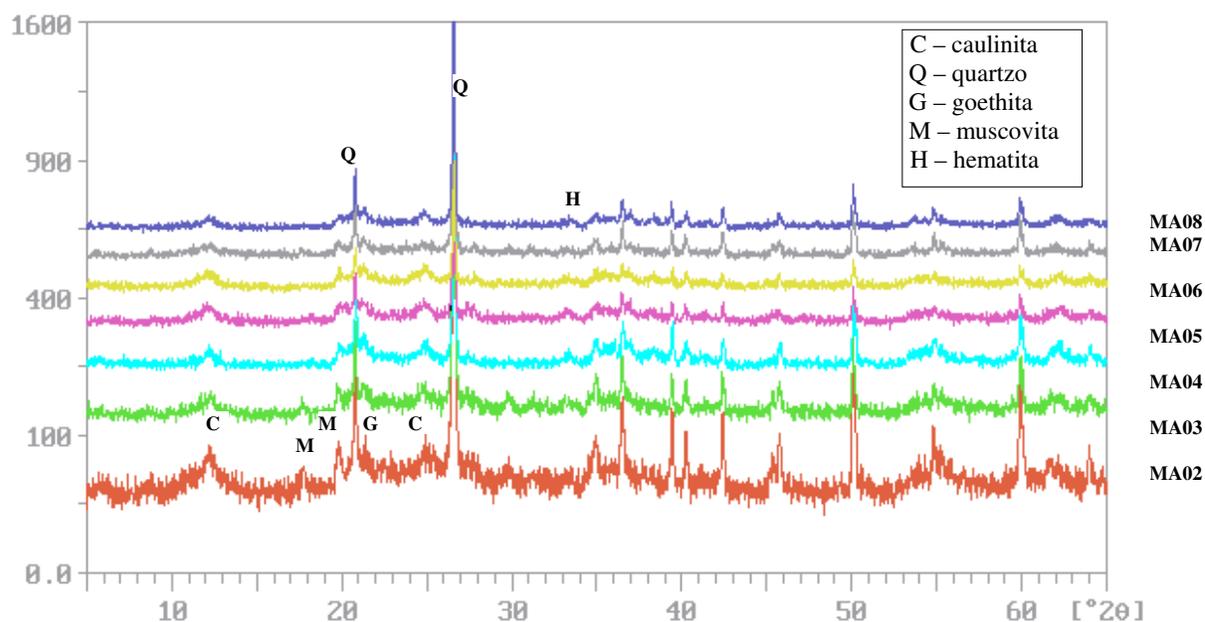


Figura 3.6 – Difratoformas de Raios X em lâmina orientada das amostras MA02 a 08 e seus principais picos.

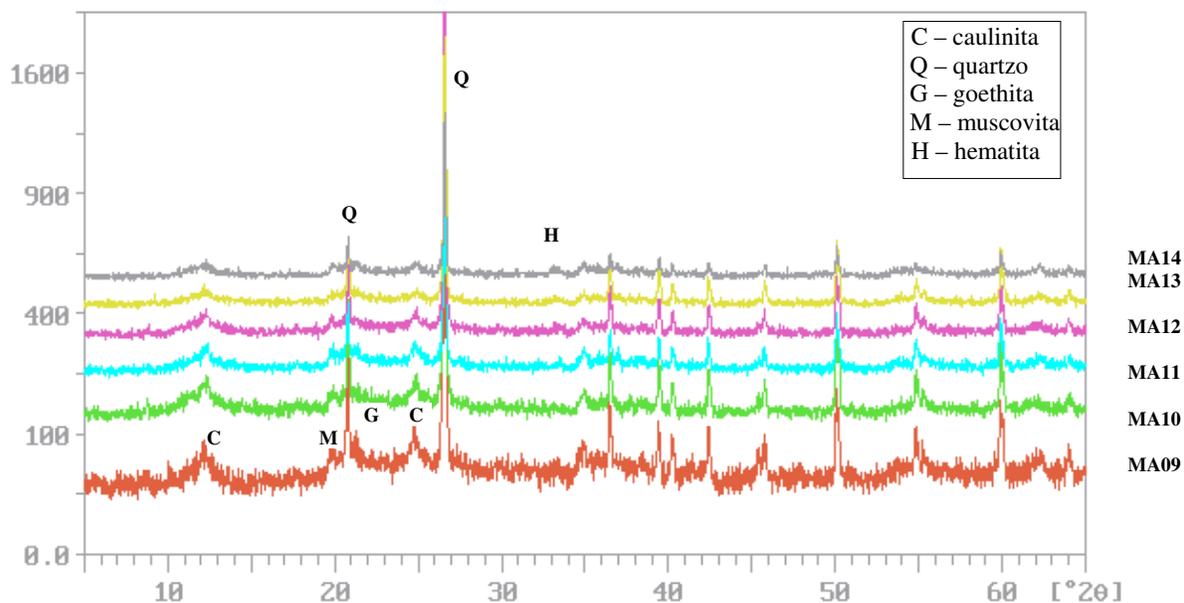


Figura 3.7 – Difratomogramas de DRX em lâmina orientada das amostras MA09 a 14 e seus principais picos.

3.3 Discussões

Pode-se observar pelas Tabelas 3.3 e 3.4 que a maior parte das amostras possuem concentrações de As, Cr, Cu e Pb superiores aos valores de referência e algumas amostras, valores superiores aos de alerta para solos, excetuando-se o Zn. Pode-se antecipar que esses solos representam risco potencial para a população local, caso sejam usados para abertura de poços artesianos, cultivo de frutas, verduras e criação de animais para consumo.

As médias das concentrações totais de As e metais nesses solos não apresentam correlação com os teores de carbono orgânico nem com os valores de pH, este aproximadamente constante para todas as amostras excetuando-se a MA14. As concentrações totais devem guardar relação com o substrato rochoso, metapelitos hidrotermalizados que dão origem a solos ricos em As, Pb, Cu e Zn e, rochas metabásicas intercaladas, das quais se originam solos ricos em Cr.

As concentrações de As na maioria das amostras de solo são muito altas e os valores de pH indicam que o solo é ácido, o que era de se esperar de um solo tropical e de uma região rica em vegetação. Levando-se em consideração que em solos ácidos o As e alguns metais

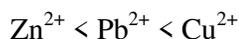
tornam-se mais facilmente mobilizados, pode-se supor que o elemento está provavelmente mais disponível do que em outras condições.

Como observado no perfil de solo MA01, os teores dos óxidos de Fe e Al no horizonte B (sub-amostras B_{1b} e B_{2b}) e de As e metais são mais altos que no horizonte A (sub-amostra A_b) o que pode explicar o fato do arsênio e metais encontrarem-se mais fortemente adsorvidos em óxidos e hidróxidos de Fe e Al dessas amostras. A matéria orgânica, mais abundante no horizonte A, também retém os metais (Giusquiani *et al.*, 1992), formando uma suspensão coloidal em meio aquoso, comportamento típico de solos ricos em matéria orgânica, à qual grande parte dos metais pesados estão associados (Sposito *et al.*, 1982). Nesta suspensão o arsênio e metais são lixiviados, provavelmente na forma de complexos orgânicos solúveis, como observado para os metais pesados por Li & Shuman (1997). A solubilização de As e Pb pode ocorrer com ácidos orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos presentes na solução de solo).

Os resultados obtidos sobre a mobilidade de arsênio e metais onde foram constatados altos valores de As, Pb e Zn podem ser interpretados da seguinte maneira: se o meio é ácido, como foi observado, então os elementos estão sujeitos a ficarem mais disponíveis, pois a concentração de íons H⁺ aumenta e estes “competem” com outros cátions, entrando em sítios disponíveis nas moléculas presentes no solo, deixando os metais “livres” para movimentação na solução de solo.

Para explicar os baixos valores de Cr obtidos da extração com água (Tabelas 3.5 e 3.6), deve-se lembrar que o Cr(VI) é reduzido facilmente a Cr(III) na presença de matéria orgânica, sendo que a forma Cr(III) é predominante no solo e é relativamente insolúvel e menos móvel que as outras formas do elemento, ocorrendo na maioria dos solos como óxidos e hidróxidos insolúveis (Alloway, 1995).

Os estudos de difratometria de raios X indicaram a presença de goethita como o mineral capaz de adsorver As e metais nos solos analisados. De acordo com dados da literatura citados por Licht (1998), a ordem crescente de afinidade relativa de adsorção de metais na goethita é a seguinte:



A alta retenção de cobre em óxi-hidróxidos de ferro pode explicar porque esse elemento não foi detectado nas frações solúveis das amostras. Além disso, Butt & Zeegers relacionaram a adsorção de cátions em goethita em função do pH do meio, e concluíram que, em pH mais baixos (~ 4), o Cu é o primeiro a se adsorver, seguido do Pb (pH entre 4,5 e 5,5) e por último o Zn (pH entre 5 a 8). Esses dados explicam tanto a alta retenção do Cu, como a retenção moderada do Pb e a maior mobilidade do Zn. Conforme citado anteriormente, o zinco pode ser considerado como um metal muito móvel e biodisponível (Alloway, 1995), fato que explica altos valores de zinco nas frações líquidas obtidas.

Os resultados mineralógicos mostram que a retenção dos metais não está relacionada às argilas, pois a caulinita não é argila expansiva e portanto não retém metais com facilidade. A explicação mais provável é que os metais encontram-se adsorvidos em oxi-hidróxidos de ferro, como citado anteriormente, e secundariamente em material orgânico.

A amostra MA14 tem um pH elevado comparado com as outras amostras. Pode elucidar, portanto, o fato de não terem sido obtidos resultados de lixiviação de As, Cu, Cr e Pb, e um valor discreto para o Zn, pois o pH quase neutro dificulta a mobilidade destes elementos em solução de solo.

No presente estudo foram utilizados como referência para as concentrações totais de As e metais em solos os valores orientadores propostos por Casarini *et al.* (2001). Os valores usados por esses autores são derivados de ataque com água régia, portanto não incluem elementos das estruturas dos silicatos. No presente estudo, as concentrações totais foram obtidas por FRX e devem aproximar-se razoavelmente daqueles usados como valores orientadores. As profundidades de amostragem recomendadas por aqueles autores são as mesmas que as realizadas neste estudo.

Apenas com base nas concentrações totais dos elementos analisados em solos poder-se-ia concluir que esses solos apresentam alto risco para uso humano no caso do As, risco moderado para Cr, Cu e Pb e não ofereceriam risco para o Zn. Com os resultados obtidos nos testes de extração seletiva do presente estudo observa-se que o zinco é o metal mais móvel, porém não representa risco, o chumbo e o arsênio são moderadamente móveis e perigosos, e o Cr e Cu encontram-se fortemente retidos nos solos e não representam risco para a população nas condições atuais de uso das terras.

Entre os fatores analisados nesta pesquisa, o pH dos solos é um importante fator, visto que na amostra MA14 (pH = 6,5) nenhum dos elementos analisados estaria representando

risco para a população. Os riscos moderados se restringem ao arsênio no que se refere ao uso prolongado de poços artesianos para consumo de água, e ao chumbo, para o uso eventual desses solos para cultivo de verduras e criação de animais.

4. *Conclusões*

As principais conclusões que podem ser tiradas do trabalho são as seguintes:

1. Os solos da região do Piririca apresentam concentrações elevadas de As e Pb, além de outros metais, e representam fontes potenciais de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, além de contribuírem para os elevados teores de metais encontrados em sedimentos fluviais, derivados da erosão desses solos.
2. Porém a mobilidade de As e Pb, nas atuais condições, não é elevada o que explica as baixas concentrações em água superficial obtidas Takamori (2003), durante campanhas de monitoramento realizadas no período de 2001 a 2003, quando foram encontrados valores de no máximo $9 \mu\text{g.L}^{-1}$ As, $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ Pb, $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cu, $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cr e $8 \mu\text{g.L}^{-1}$ Zn em água, coletada no córrego Piririca que drena a área mineralizada (transecta 1).
3. Os resultados deste trabalho apontam a seguinte ordem de mobilidade decrescente dos elementos analisados em solos: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cu} = \text{Cr}$. Essa mobilidade é função das concentrações totais dos elementos nos solos, pH, presença de oxi-hidróxidos e matéria orgânica.
4. Mudanças no uso das terras e conseqüente elevação da taxa de erosão de solos na Faixa Piririca, eventualmente provocada pelo desmatamento e uso inadequado dos solos, pode vir a representar no futuro uma situação de risco de exposição principalmente ao arsênio e ao chumbo para as populações locais.
5. Para prevenir a exposição excessiva ou crônica ao arsênio e chumbo devem ser evitados o consumo de água de poços artesianos bem como o plantio de frutas e verduras e a criação de animais nessas faixas de solos.
6. A utilização de valores orientadores para avaliar a qualidade de solos, como os propostos em Casarini et al. (2001) mostram-se úteis para efeito de planejamento. Os dados de extração seletiva, obtidos neste estudo, contribuem para um melhor entendimento dos sistemas complexos que os solos representam e revelam que apenas as concentrações totais de As e metais em solos não são suficientes para a formulação de diagnósticos.

5. *Referências Bibliográficas*

- Alloway B.J. 1995. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, London, 368 p.
- Bombach G., Pierra A., Klemm W. 1994. Arsenic in contaminated soil and river sediment. *Journal of Fresenius*, **350**:49-53.
- Bowen H.J.M. 1979. *Elemental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London and New York, pp.60-61.
- Braga P.S. 2001. *Caracterização de fases portadoras de arsênio em zonas oxidadas de jazidas minerais*. Relatório Final de Iniciação Científica, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 66 p.
- Butt C.R.M. & Zeegers H. 1992. *Regolith Exploration Geochemistry in Tropical and Subtropical Terrains – Handbook of Exploration Geochemistry*, vol. 4. Elsevier, Amsterdam, 607 p.
- Casarini D.C.P., Dias C.L, Lemos M.M.G. 2001. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, 73 p.
- CETESB 1991. Indicadores da qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape; Considerações preliminares. Normalização técnica CETESB. São Paulo.
- Chao T.T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.*, **20**:101-135.
- Chappell W., Beck B., Brown K., North D.W., Thornton I., Chaney R., Cothorn C.R., Irgolic K., Tsongas T. 1997. Inorganic Arsenic: A Need and an Opportunity to Improve risk assessment. *Environ Health Perspect*, **105**:1060-1067.
- Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, United Book Press, Inc., Baltimore, Maryland.
- CPRM 1982. *Projeto Eldorado*. Relatório Integrado Final de Pesquisa. Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais. São Paulo. Superintendência Regional, **1**, 220 p.
- Embrapa 1979. *Manual de Métodos de Análises de Solo*. Embrapa, Rio de Janeiro.

- Eysink G.G.J., Padua H.B., Bertolotti S.A.E.P. 1987. Considerações preliminares sobre o nível de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados no complexo estuarino-lagunar Iguape Cananéia e Vale do Ribeira. Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, 1987, Cananéia. São Paulo, ACIESP. *Anais*. **3**:258-266.
- Eysink G.G.J., Padua H.B., Bertolotti S.A.E.P., Martins M.C., Pereira D.N., Roberto S. 1988. Metais Pesados no Vale do Ribeira e Iguape Cananéia – Ambiente. *Revista CETESB de Tecnologia, São Paulo*, **2**:6-13
- Gatehouse S., Russel D.W., Van Moort J.C. 1977. Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, **8**:483-494.
- Giusquiani P.L., Gigliotti G., Businelli D. 1992. Mobility of Heavy Metals in Urban Waste-amended Soils. *J. Environ. Qual.*, **22**:330-335.
- Goyer R.A. 1996. Toxic effects of metals. In: Klaassen CD ed. Cassarett & Doull's Toxicology – The basic Science of Poisons. McGraw Hill. New York, NY. 691-736.
- Jenne E.A., Ball J.W., Simpson C. 1974. Determination of trace elements in sodium dithionite-citrate extracts of soils and sediments by atomic absorption. *J. Environ. Qual.*, **3**:281-287.
- Ladeira AC.Q., Ciminelli V. 2000. Mobility of As(III) and As(V) in soils. In: Courtney Young (ed) Minor elements 2000: processing and environmental aspects of As, Sb, Se, Te and Bi. *Proc Conf Minor elements 2000*, Littleton. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, CO, pp 191-198.
- Larini L. 1987. Toxicologia. Manole, São Paulo, 315 p.
- Li Z. & Shuman L.M. 1997. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extrac. I. Leaching in soils columns. *Environmental Pollution, Elsevier Science, Ltda*, **95**:219-226.
- Licht O.A.B. 1998. *Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos*. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro, 236 p.
- Lion L.W., Altmann R.S., Leckie J.O. 1982. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, **16**:660-666.

- Mazumder D.N., Haque R., Ghosh N., De B.K., Santra A., Chakraborty D., Smith A. 1998. Arsenic Level in Drinking Water and the Prevalence of Skin Lesions in West Bengal, Índia. *Int J Epidemiol* **27**:871-877.
- Nriagu J.O. 1994. *Arsenic in the environment – Part I – Cycling and Characterization*. John Wiley & Sons, Inc, 430 p.
- Oliveira J.B., Camargo M.N., Rossi M, Calderano, B. Filho 1999. *Mapa Pedológico do Estado de São Paulo: Legenda Expandida*. Instituto Agronômico de Campinas; Embrapa – Solos, Rio de Janeiro, 64 p.
- Perrota, M.M. 1996. *Potencial Aurífero de uma Região no Vale do Ribeira, São Paulo, Estimado por Modelagem de Dados Geológicos, Geoquímicos, Geofísicos e de Sensores Remotos num Sistema de Informações Geográficas*. Dissertação de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 149 p.
- Raij B., Andrade J.C., Cantarella H., Quaggio J.A. 2001. *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Instituto Agronômico, Campinas, SP, 284p.
- Rousselot P., Laboume S., Marolleau J.P., Larghero T., Noguera M.L., Brouet J.C., Femand J.P. 1999. Arsenic Trioxide and Melarsoprol Induce Apoptosis in Plasma Cell Lines and in Plasma Cells from Myeloma Patients. *Cancer Res*, **59**:1041-1048.
- Smith K., Huyck H.L.O. 2001. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability and human toxicity of metals. In: Plumlee, G. S. e Logsdon, M. J.. *The environmental geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques and Health Issues, Reviews in Economic Geology*, 29-70.
- Sposito G., Lund L.J., Chang A.C. 1982. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended With Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in Solid Phases. *Soil Sci. Soc. American J.*, **46**:260-264.
- Takamori, A.Y. 2002. Monitoramento da Qualidade de Água do Rio Ribeira de Iguape para Arsênio e Metais Pesados. In: SBG, XLI Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, p. 255.
- Teixeira W, Toledo M.C.M., Fairchild T.R., Taoili F. 2000. *Decifrando a Terra*. Oficina de Textos, São Paulo, 568 p.
- Tessler G.M., Suguio K., Robilotta P.R. 1987. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia Iguape. In:

Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, Cananéia. São Paulo, ACIESP. *Anais*. 2:255-263.

Toujague R. 1999. Arsênio e Metais Associados na Região Aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 56 p.

Vieira L.S. 1975. *Manual da Ciência do Solo*. Ed. Agronômica Ceres, São Paulo, 464 p.

Willard H.H., Merrit L.L., Dean J.A., Settle F.A. 1988. *Instrumental Methods of Analysis*. Wadsworth Publishing Company Belmont, California. A Division of Wadsworth, Inc.

Anexos

Tabela 1 – Composição química da amostra MA01 (sub-amostras A_b, B_{1b} e B_{2b})

Óxidos e elementos	A_b (mg.kg⁻¹)	B_{1b} (mg.kg⁻¹)	B_{2b} (mg.kg⁻¹)
SiO₂	50,4 ± 0,8%	44,9 ± 0,7%	44,3 ± 0,7%
Al₂O₃	20,0 ± 0,5%	22,2 ± 0,5%	22,4 ± 0,5%
Fe₂O₃	12,7 ± 0,3%	15,0 ± 0,3%	18,2 ± 0,3%
TiO₂	1,1 ± 0,1%	1,0 ± 0,05%	0,9 ± 0,05%
K₂O	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1%	0,3 ± 0,03%
MgO	0,4 ± 0,01	0,4 ± 0,01%	0,6 ± 0,02%
As	345 ± 22	424 ± 22	1030 ± 20
Ba	173 ± 53	179 ± 52	96 ± 53
Ca	168 ± 8	159 ± 8	ND
Co	57 ± 10	57 ± 11	118 ± 13
Cr	168 ± 19	173 ± 19	281 ± 31
Cu	137 ± 5	208 ± 5	300 ± 6
Mn	1520 ± 40	948 ± 28	2610 ± 80
Na	185 ± 21	182 ± 22	ND
Ni	71 ± 9	85 ± 9	182 ± 11
P_x	328 ± 8	278 ± 7	504 ± 9
Pb	303 ± 15	296 ± 15	1010 ± 50
Rb	62 ± 5	72 ± 5	22 ± 5
S_x	348 ± 17	413 ± 21	429 ± 21
V	291 ± 15	332 ± 17	358 ± 18
Zn	196 ± 8	249 ± 11	873 ± 38

Tabela 2 – Composição química das amostras MA02, MA03 e MA04

Óxidos e elementos	MA02 (mg.kg⁻¹)	MA03 (mg.kg⁻¹)	MA04 (mg.kg⁻¹)
SiO₂	60,5 ± 0,5%	57,8 ± 0,5%	47,5 ± 0,6%
Al₂O₃	15,9 ± 0,4%	18,0 ± 0,4%	18,2 ± 0,4%
Fe₂O₃	6,3 ± 0,1%	8,4 ± 0,2%	11,7 ± 0,2%
K₂O	2,1 ± 0,1%	2,1 ± 0,1%	0,8 ± 0,1%
TiO₂	0,8 ± 0,04%	1,0 ± 0,05%	1,3 ± 0,06%
MgO	0,3 ± 0,03%	0,1 ± 0,01%	0,1 ± 0,01%
As	30	34	754 ± 21
Ba	298 ± 45	316 ± 48	210 ± 46
Ca	52 ± 6	73 ± 8	107 ± 12
Cl	40 ± 7	45 ± 7	48 ± 7
Co	17 ± 5	18 ± 7	39 ± 8
Cr	76 ± 8	104 ± 12	177 ± 20
Cu	23 ± 4	43 ± 5	91 ± 5
Ga	19 ± 4	24 ± 4	20 ± 4
Mn	347 ± 10	333 ± 10	889 ± 26
Nb	13	13	9
Ni	21	19	42 ± 8
P_x	216 ± 6	328 ± 7	391 ± 7
Pb	28 ± 9	23 ± 10	303 ± 15
Rb	105 ± 5	99 ± 5	50 ± 4
S_x	213 ± 24	258 ± 29	379 ± 42
Sc	11 ± 3	16 ± 3	30 ± 4
Sr	13 ± 4	30 ± 4	18 ± 4
V	114 ± 3	187 ± 4	250 ± 4
Y	25 ± 5	25 ± 6	17 ± 5
Zn	35 ± 4	39 ± 4	189 ± 7
Zr	135 ± 7	144 ± 7	96 ± 5

Tabela 3 – Composição química das amostras MA05, MA06 e MA07

Óxidos e elementos	MA05 (mg.kg⁻¹)	MA06 (mg.kg⁻¹)	MA07 (mg.kg⁻¹)
SiO₂	44,9 ± 0,6%	43,7 ± 0,6%	60,3 ± 0,5%
Al₂O₃	22,4 ± 0,5%	20,3 ± 0,5%	16,2 ± 0,4%
Fe₂O₃	13,0 ± 0,2%	13,9 ± 0,2%	9,2 ± 0,3%
K₂O	0,9 ± 0,1%	0,5 ± 0,05%	2,2 ± 0,1%
TiO₂	1,2 ± 0,05%	1,2 ± 0,05%	0,9 ± 0,05%
MgO	0,1 ± 0,01%	0,3 ± 0,03%	0,5 ± 0,05%
As	482 ± 22	368 ± 21	323 ± 19
Ba	572 ± 50	201 ± 47	337 ± 42
Ca	169 ± 19	232 ± 26	299 ± 33
Cl	39 ± 7	34 ± 7	28 ± 7
Co	44 ± 8	55 ± 9	31 ± 7
Cr	120 ± 13	113 ± 13	102 ± 11
Cu	145 ± 5	144 ± 5	76 ± 5
Ga	25 ± 4	28 ± 4	18 ± 4
Mn	960 ± 28	2290 ± 70	3670 ± 180
Na	3990 ± 60	ND	ND
Ni	48 ± 9	49 ± 9	32 ± 7
P_x	381 ± 7	503 ± 10	518 ± 10
Pb	121 ± 10	85 ± 10	170 ± 9
Rb	55 ± 4	30 ± 4	125 ± 6
S_x	408 ± 45	404 ± 45	266 ± 30
Sb	17 ± 5	16 ± 5	22 ± 11
Sc	39 ± 4	44 ± 4	24 ± 4
Sr	108 ± 5	35 ± 4	13 ± 4
V	301 ± 4	309 ± 4	150 ± 4
Y	16 ± 5	20 ± 5	23 ± 5
Zn	121 ± 5	92 ± 4	129 ± 4
Zr	65 ± 7	97 ± 6	171 ± 9

Tabela 4 - Composição química das amostras MA08, MA09 e MA10

Óxidos e elementos	MA08 (mg.kg⁻¹)	MA09 (mg.kg⁻¹)	MA10 (mg.kg⁻¹)
SiO₂	54,4 ± 0,6%	59,2 ± 0,6%	69,3 ± 0,5%
Al₂O₃	20,4 ± 0,5%	15,8 ± 0,4%	15,6 ± 0,4%
Fe₂O₃	11,2 ± 0,4%	6,3 ± 0,3%	4,3 ± 0,2%
K₂O	0,9 ± 0,04%	1,4 ± 0,06%	1,4 ± 0,06%
TiO₂	1,7 ± 0,06%	1,0 ± 0,05%	0,7 ± 0,04%
MgO	0,3 ± 0,03%	0,5 ± 0,05%	0,3 ± 0,03%
As	75 ± 21	145 ± 18	161 ± 18
Ba	182 ± 47	239 ± 41	172 ± 42
Ca	149 ± 16	690 ± 77	236 ± 26
Cl	46 ± 7	57 ± 7	34 ± 7
Cr	116 ± 13	61 ± 7	36 ± 4
Cu	47 ± 5	50 ± 4	41 ± 4
Ga	28 ± 4	19 ± 4	21 ± 4
Mn	443 ± 22	438 ± 22	259 ± 13
Nb	18 ± 5	14 ± 5	17 ± 5
P_x	580 ± 11	584 ± 11	333 ± 7
Pb	19 ± 10	120 ± 8	67 ± 9
Rb	71 ± 4	108 ± 5	105 ± 5
S_x	288 ± 32	496 ± 55	221 ± 24
Sb	10	10	9
Sc	16 ± 4	7 ± 3	ND
Sr	23 ± 4	25 ± 4	23 ± 4
V	216 ± 5	111 ± 4	77 ± 3
W	ND	23 ± 10	32 ± 9
Y	22 ± 5	19 ± 5	14 ± 5
Zn	44 ± 5	55 ± 4	31 ± 4
Zr	359 ± 18	238 ± 12	214 ± 11

Tabela 5 – Composição química das amostras MA11, MA12, MA13 e MA14

Óxidos e elementos	MA11 (mg.kg⁻¹)	MA12 (mg.kg⁻¹)	MA13 (mg.kg⁻¹)	MA14 (mg.kg⁻¹)
SiO₂	57,6 ± 0,6%	66,4 ± 0,5%	62,5 ± 0,5%	53,1 ± 0,6%
Al₂O₃	20,1 ± 0,4%	15,9 ± 0,4%	17,2 ± 0,4%	20,3 ± 0,5%
Fe₂O₃	7,4 ± 0,3%	5,6 ± 0,3%	8,6 ± 0,3%	14,1 ± 0,4%
K₂O	1,4 ± 0,05%	1,3 ± 0,3%	1,0 ± 0,05%	1,2 ± 0,05%
TiO₂	0,9 ± 0,05%	1,0 ± 0,05%	1,5 ± 0,06%	1,2 ± 0,05%
MgO	0,3 ± 0,03%	0,3 ± 0,02%	0,3 ± 0,03%	0,4 ± 0,04%
As	157 ± 20	262 ± 19	376 ± 21	115 ± 20
Ba	186 ± 45	182 ± 42	184 ± 48	259 ± 44
Ca	380 ± 42	339 ± 38	292 ± 32	77 ± 9
Cl	37 ± 7	46 ± 7	44 ± 8	31 ± 7
Co	ND	12 ± 6	ND	ND
Cr	70 ± 8	45 ± 5	79 ± 9	170 ± 19
Cu	48 ± 5	67 ± 4	117 ± 5	107 ± 5
Ga	27 ± 4	22 ± 4	22 ± 4	25 ± 4
Mn	268 ± 13	239 ± 12	604 ± 30	707 ± 35
Ni	ND	ND	11	40 ± 9
Nb	16 ± 4	19 ± 5	ND	ND
P_x	529 ± 10	404 ± 8	641 ± 12	255 ± 7
Pb	53 ± 9	212 ± 11	253 ± 13	23
Rb	101 ± 5	94 ± 5	75 ± 4	77 ± 4
S_x	374 ± 41	285 ± 32	344 ± 38	127 ± 14
Sc	ND	10 ± 3	ND	37 ± 4
Sr	24 ± 4	24 ± 4	32 ± 4	15 ± 4
V	127 ± 4	102 ± 4	146 ± 4	255 ± 4
W	49 ± 11	67 ± 10	62 ± 12	ND
Y	16 ± 5	17 ± 5	17 ± 5	21 ± 5
Zn	38 ± 4	41 ± 4	59 ± 5	48 ± 5
Zr	238 ± 12	257 ± 13	321 ± 16	161 ± 8