

# ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E SISTEMAS AQUÁTICOS

Luiz Roberto Guimarães Guilherme<sup>(1)</sup>, João José Marques<sup>(1)</sup>,  
Maria Aparecida Pereira Pierangeli<sup>(2)</sup>, Daniela Queiroz  
Zuliani<sup>(3)</sup>, Mari Lúcia Campos<sup>(4)</sup> & Giuliano Marchi<sup>(3)</sup>

Introdução .....	345
A Evolução da Pesquisa dos Elementos-Traço Através do Tempo .....	349
Fontes de Elementos-Traço em Solos e Sistemas Aquáticos .....	352
Elementos-Traço em Solos .....	357
Elementos-Traço em Sedimentos e Águas Superficiais .....	368
Considerações Finais .....	382
Literatura Citada .....	382

## INTRODUÇÃO

O termo *elemento-traço* tem sido usado para definir metais catiônicos e oxianions presentes em baixas concentrações (usualmente  $< 0,1 \text{ dag kg}^{-1}$ ) em solos e plantas (Pierzynski et al., 1994; Sparks, 1995; Essington, 2004), muito embora Al, Fe e Ti, os quais ocorrem em concentrações mais elevadas na litosfera (principalmente em ecossistemas tropicais), também sejam

---

<sup>(1)</sup> Professor do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 3037, CEP 37200-000 Lavras (MG). E-mails: guilherm@ufla.br; jmarques@ufla.br

<sup>(2)</sup> Professora da Universidade do Estado de Mato Grosso – UNEMAT. Caixa Postal 92, CEP 78250-000 Pontes e Lacerda (MT). E-mail: mapp@unemat.br

<sup>(3)</sup> Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas (PPGSNP), Universidade Federal de Lavras – UFLA. E-mails: dani\_qz@yahoo.com.br; giuliano\_marchi@yahoo.com

<sup>(4)</sup> Professora da Escola Agrotécnica Federal de Rio do Sul – EAFRS. Estrada do Redentor, 5665, Canta Galo, CEP 89160-000 Rio do Sul (SC). E-mail: campos\_ml@yahoo.com.br

tratados como elementos-traço por alguns autores (McBride, 1994; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Este termo tem sido preferido em diversas publicações recentes que tratam desse assunto (McBride, 1994; Sparks, 1995; Stumm & Morgan, 1996; Hayes & Traina, 1998; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Essington, 2004), em detrimento da expressão *metal pesado*, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química (p.e., IUPAC), tendo se tornado, por isso, sem sentido (Duffus, 2001).

Alguns elementos-traço são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. Entretanto, mesmo aqueles essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes de solo e água<sup>(5)</sup>. Para elementos que possuem a característica de causar danos (fator intrínseco que representa o perigo da substância), a redução da exposição é a única maneira efetiva de se diminuir o risco ambiental e à saúde humana<sup>(6)</sup> (Quadro 1).

A poluição dos sistemas aquáticos por elementos-traço é um importante fator que afeta tanto o ciclo geoquímico desses elementos quanto a qualidade ambiental (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Entretanto, nos últimos anos, especialmente na década de 1990, a poluição<sup>(7)</sup> do solo por esses elementos tem merecido especial atenção, sendo mundialmente reconhecida como um problema que pode representar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do meio ambiente. Os solos possuem características únicas quando comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), pois se apresentam não apenas como um dreno para

---

<sup>(5)</sup> O termo *poluente* define uma substância química ou material fora do seu local de origem, em concentração acima do normal, que causa efeitos adversos em um organismo qualquer, diferindo do termo *contaminante*, pelo fato de este último não implicar, necessariamente, a existência de efeitos adversos (Pierzynski et al., 1994).

<sup>(6)</sup> A capacidade do poluente de causar efeitos adversos é uma característica intrínseca e representa um *risco potencial* ou *perigo*, que, em conjunto com a *exposição* do indivíduo ou órgão ao poluente, resulta no *risco* propriamente dito. Assim, a conjugação de *perigo* mais *exposição* ao contaminante origina o *risco ambiental* ou *à saúde humana* (Guilherme, 2004).

<sup>(7)</sup> A poluição é geralmente classificada em função de suas fontes, que podem ser *pontuais* e *não pontuais*. A *poluição pontual* advém de fontes que podem ser identificadas, como uma indústria, uma fossa séptica ou uma estação de tratamento de água. *Fontes de poluição não pontuais* são aquelas advindas de emissões que se propagam por uma extensa área e se originam de atividades agrícolas, humanas, florestais, urbanas, de construção e mineração, além de deposição atmosférica (Pierzynski et al., 1994; Sparks, 1995).

**Quadro 1. Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns elementos-traço importantes**

Elemento	Função biológica	Toxicidade relativa <sup>(1)</sup>		Classificação de risco <sup>(3)</sup>	
		Plantas <sup>(2)</sup>	Mamíferos	2001	2003
		mg kg <sup>-1</sup>		— mg kg <sup>-1</sup> —	
Ag	Nenhuma conhecida.	A (5-10)	A	207	218
Al	Pode ativar a desidrogenase succínica.	M (50-200)	B	186	194
As	Nenhuma conhecida em animais. Constituinte de fosfolipídios em algas e fungos.	MA (5-20)	A	1	1
B	Essencial para as plantas. Constituinte do fosfogluconato.	M (50-200)	B	-	-
Ba	Nenhuma conhecida.	B (500)	A (formas solúveis)	102	110
Be	Nenhuma conhecida.	MA (10-50)	A	38	38
Cd	Nenhuma conhecida.	MA (5-30)	A (acumulativo)	7	7
Co	Essencial para mamíferos. Co-fator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica de N <sub>2</sub> .	MA (15-50)	M	49	49
Cr	Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos.	MA (5-30)	Cr <sup>6+</sup> : A Cr <sup>3+</sup> : M	18 76	17 76
Cu	Essencial para todos os organismos. Co-fator em enzimas redox e no transporte de O <sub>2</sub> .	MA (20-100)	M	129	141
F	Fortalece os dentes em mamíferos.	BM (50-500)	M	261	269
Fe	Essencial para todos os organismos. Co-fator em muitas enzimas e proteínas heme.	B (> 1.000)	B	-	-
Hg	Nenhuma conhecida.	A (1-3)	A (acumulativo)	3	3
Mn	Essencial para todos os organismos. Co-fator em muitas enzimas. Envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese.	BM (300-500)	M	138	131
Mo	Essencial para quase todos os organismos. Co-fator enzimático na fixação de N <sub>2</sub> e na redução do NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .	M (10-50)	M	-	-
Ni	Nenhuma conhecida em mamíferos. Parece ser essencial para plantas. Encontrado na enzima urease.	MA (10-100)	M	53	51
Pb	Nenhuma conhecida.	M (30-300)	A (acumulativo)	2	2
Sb	Nenhuma conhecida.	M (150)	A	222	230
Se	Essencial para mamíferos e algumas plantas.	MA (5-30)	A	144	147
Tl	Nenhuma conhecida.	MA (20)	A	-	-
V	Requerido pelas algas verdes. Parece estar envolvido na fixação de N <sub>2</sub> . Constituinte da porfirina e da proteína heme.	A (5-10)	A	197	203
Zn	Essencial para todos os organismos. Co-fator em muitas enzimas.	BM (100-400)	BM	73	73

<sup>(1)</sup> Letras classificam a toxicidade como baixa (B), moderada (M) e alta (A). <sup>(2)</sup> Números entre parênteses denotam a concentração do elemento no tecido foliar (base seca) que indica toxicidade em plantas que não são nem altamente sensíveis nem tolerantes. <sup>(3)</sup> Elementos não classificados não se enquadram na lista de 275 poluentes prioritários ([www.atsdr.cdc.gov/clist.html#list](http://www.atsdr.cdc.gov/clist.html#list))

Fonte: dados referentes à função biológica e toxicidade para plantas e animais compilados de McBride (1994); dados referentes à classificação de risco à saúde humana provenientes de levantamento de risco realizado bianualmente por USEPA e ATSDR (ATSDR, 2005).

contaminantes<sup>(8)</sup>, mas também como tampões naturais que controlam o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Casos já conhecidos e de conseqüências catastróficas envolvendo a exposição de seres humanos a elementos-traço incluem a intoxicação por Hg derivado de efluentes da indústria de cloro-soda, na Baía de Minamata, conhecido como o Mal de Minamata (Takizawa, 2000), e a *Doença de Itai Itai*, devido à intoxicação pelo Cd advindo de rejeitos de mineração que contaminaram campos de arroz (Kasuya, 2000), ambos ocorridos no Japão. Ainda, como interessante registro histórico, ressaltam-se as recentes investigações acerca da morte de Ludwig van Beethoven, que estaria relacionada à sua intoxicação por Pb (Claiborne, 2000), e o possível envenenamento de Napoleão Bonaparte por As (Cnn.com, 2001).

Os estudos envolvendo *análise de risco* para os diferentes elementos-traço no solo e na água representam um grande avanço no que diz respeito à minimização de seus possíveis impactos negativos no ambiente. Nesses estudos, caso sejam identificadas possibilidades de exposição humana ao poluente, um esforço conjunto deve ser realizado pelos cientistas que estudam solos e sistemas aquáticos e toxicologistas ambientais, a fim de definir normas de segurança de modo que o risco seja mínimo e a presença de contaminantes no ambiente esteja sempre em níveis mais baixos que os valores máximos permitidos pelos testes toxicológicos.

O presente trabalho objetiva discutir alguns aspectos relevantes do estudo de elementos-traço no solo e em sistemas aquáticos, com ênfase para a sua dinâmica e as principais fontes de contaminação (aspectos estes essenciais para se avaliar uma possível exposição ambiental), procurando ainda agrupar informações consideradas de grande utilidade para aqueles leitores que desejam se aprofundar no assunto.

---

<sup>(8)</sup> Knox et al. (1999) referem-se a *solo contaminado* como aquele cuja composição química difere da original, mas que não apresenta efeito detrimental sobre os organismos. Por outro lado, a *poluição do solo* ocorre quando um elemento ou substância está presente em concentração maior que a natural, como resultado da atividade humana, o que causa efeito detrimental no ambiente e seus componentes. Esses autores mencionam ainda que, do ponto de vista da saúde humana, das plantas e animais, um solo não é considerado poluído a não ser que uma concentração-limite seja atingida, a partir da qual os processos biológicos passam a ser afetados.

## A EVOLUÇÃO DA PESQUISA DOS ELEMENTOS-TRAÇO ATRAVÉS DO TEMPO

A pesquisa sobre os elementos-traço se iniciou por trabalhos que tinham por objetivos a produção de técnicas analíticas e o entendimento da gênese do solo e da nutrição mineral de plantas. Alguns exemplos dessas pesquisas são os artigos “The determination of exchangeable bases by the Lundegardh spectrographic method” (Ells & Marshall, 1939), publicado pelo Soil Science Society American Journal (SSSAJ); “Probable influence of anions on aluminium solubility in soils” (Joffe & McLean, 1927), publicado nos anais do Primeiro Congresso Internacional de Ciência do Solo, realizado em Washington D.C. (Figura 1); e “The availability, to crop plants, of different forms of selenium in the soil” (Olson & Moxon, 1939), publicado na Soil Science. Essa tendência em estudar elementos-traço de forma direcionada para aquelas áreas continuou até os anos setenta.

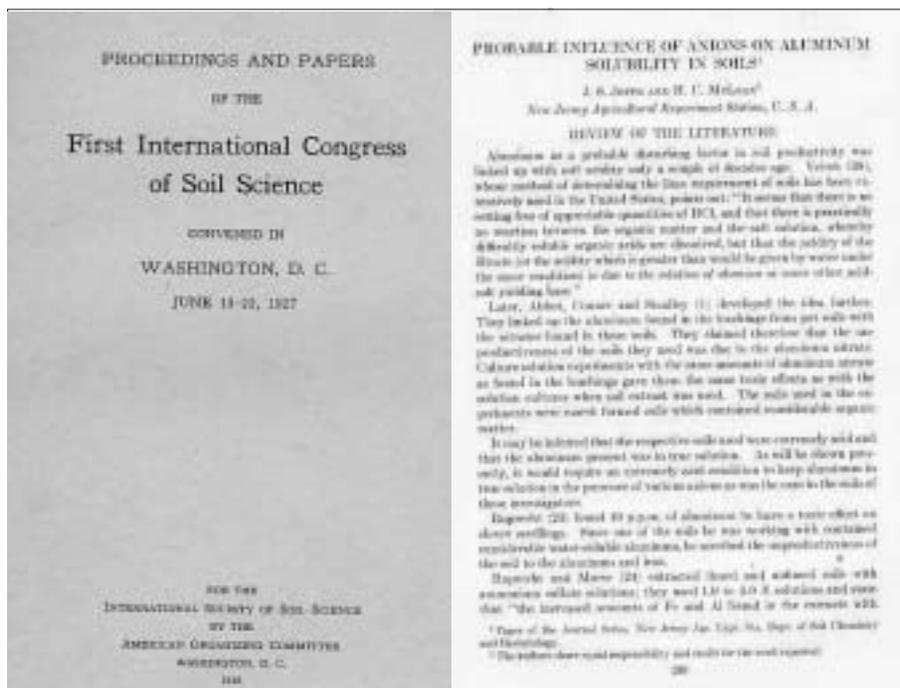


Figura 1. Capa e primeira página de um resumo publicado nos anais do Primeiro Congresso Internacional de Ciência do Solo.

O primeiro artigo publicado que menciona elementos-traço data de 1939 e enfoca a determinação de Ag, Au, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Ru, Sr e Tl pelo método de espectrografia de Lundegardh (Ells & Marshall, 1939). Entretanto, esse artigo tem por objetivo somente a determinação de elementos pertencentes aos metais alcalinos e alcalinos terrosos que possuem importância na nutrição animal e de plantas, não enfocando contaminação ambiental. Rogers (1947), assim como Ells & Marshall (1939), menciona elementos-traço em seu artigo “Determination of exchangeable bases with the air-acetylene flame and quartz photoelectric spectrophotometer”, mas também direciona seu estudo para elementos catiônicos essenciais às plantas. Nessa mesma linha de pesquisa segue o artigo publicado em 1956 por Butler & Bray, que avaliam a absorção de quelatos EDTA-Zn por plantas (Butler & Bray, 1956).

O primeiro trabalho publicado pelo Soil Science Society of American Journal (SSSAJ) que visava apresentar uma técnica para determinação de elementos-traço no solo foi o de Pratt & Bradford (1958), o qual trata da separação e determinação da concentração total de Cu e Zn em solos. Nesse artigo, os autores citam dois trabalhos que também tratam de técnicas de determinação de elementos-traço no solo, sendo o primeiro publicado por Holmes em 1945 na Soil Science e o segundo por Kallman & Chu, editado pela revista Analytical Chemistry em 1956. Nessa mesma época, Millman, em 1957, publicou um artigo que abordava a biogeoquímica do Cu, Sn, Pb e Ag em áreas de mineração de Cu e Sn no sudoeste da Inglaterra, na revista Geochimica et Cosmochimica Acta, sendo esse um dos poucos trabalhos publicados entre 1940 e 1970 que abordaram o estudo de elementos-traço em áreas contaminadas (Millman, 1957).

Além desses estudos, em 1956, o periódico SSSAJ publicou um dos primeiros trabalhos relacionados à química de sorção de elementos-traço em argilossilicatos (DeMumbrum & Jackson, 1956). A partir de então, Nalovic & Pinta (1969) publicaram, na revista Geoderma, um estudo sobre a distribuição de elementos-traço em solos de Madagascar. Esse estudo tinha por objetivo indicar as relações existentes entre a distribuição dos elementos-traço no solo, o material de origem, a pedogênese e outros fatores.

Com os problemas ambientais crescentes pela contaminação por elementos-traço, a partir de 1970 começaram a surgir artigos relacionando esses elementos à poluição ambiental, sendo exemplo disso o artigo de Alloway & Davies (1971), publicado pela revista Geoderma, que apresentava o resultado da avaliação de solo de uma área de mineração contaminada

com Pb, Cd, Zn e Cu e que, segundo os autores, era a fonte de intoxicação de animais e plantas. Bingham et al. (1976) publicaram no periódico SSSAJ um artigo sobre a disponibilidade de Cd para cultura do arroz irrigado e a possibilidade de ingresso do Cd na cadeia alimentar. Bingham et al. (1976) apresentaram ainda, em uma revisão de literatura, dois trabalhos publicados em 1975 e 1976, no periódico *Journal of Environmental Quality*, que também enfocam a questão da entrada do Cd na cadeia alimentar. Esses trabalhos surgiram logo após a ocorrência da *Doença de Itai Itai*, que foi um caso grave de intoxicação humana por elementos-traço, conforme já discutido previamente neste texto. Juntamente com essa mudança na filosofia da pesquisa sobre elementos-traço foi criada a USEPA (United States Environmental Protection Agency) em 1970 (USEPA, 2005). Em 1972, ocorreu a reunião de Estocolmo, onde a ecologia foi amplamente discutida e incentivada, sendo a importância do ambiente enfatizada quanto ao uso, à conservação e à preservação de recursos não-renováveis (Tauk-Tornisielo et al., 1995). Na Europa, foi criada a EEA (European Environment Agency), em 1989 (EEA, 2005), assim como no Brasil foi criado o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente) em 1989 e, em 1992, foi realizada a Eco-92, no Rio de Janeiro. Esses fatos são apenas consequência de uma nova ideologia sobre a necessidade mundial de conter a destruição ambiental e dos recursos naturais.

Os primeiros trabalhos sobre a química dos elementos-traço em solos do Brasil começaram a ser publicados no final da década de setenta e início dos anos oitenta. Artigos como o de Fageria et al. (1977), que avaliaram a resposta do arroz irrigado à aplicação de P, Zn e calcário, e o de Camargo et al. (1982), que observaram o efeito do pH e da incubação do solo na extração do Mn, Zn, Cu e Fe, foram alguns dos trabalhos brasileiros pioneiros, sendo exemplos adicionais os trabalhos de Pombo & Klamt (1986) e de Curi & Franzmeier (1987), o primeiro publicado na *Revista Brasileira de Ciência do Solo (RBCS)* e, o segundo, no SSSAJ. Os artigos publicados na RBCS seguiram a mesma tendência ideológica dos internacionais, ou seja, antes dos anos oitenta eles enfocavam a pesquisa de técnicas analíticas, a nutrição mineral de plantas e a gênese do solo, sendo a área ambiental pouco enfatizada até essa época.

Para se compararem resultados estatísticos de pesquisas sobre elementos-traço ao longo do tempo, foi realizada, nas bases de dados de artigos brasileiros, uma busca por artigos que mostra que, entre as décadas de 1940 e 1970, um pequeno número de artigos foi publicado; a grande maioria deles tem sido publicada dos anos oitenta até atualmente. A Web

of Science, que é um sítio de busca de artigos científicos na internet ([www.webofscience.com.br](http://www.webofscience.com.br)), contém 1.891 artigos, publicados no período compreendido entre 1945 e 2004, que contêm as palavras “metal pesado” e “solo”, dos quais 22 foram publicados entre 1945 e 1970 e 888 entre 2000 e 2004. Quando as palavras-chave “Cu”, “Zn” e “solo” foram utilizadas, o resultado foi a obtenção de 2.832 artigos publicados de 1945 a 2004. O maior número de artigos encontrados nesse caso se deve ao fato de o Cu e o Zn serem elementos essenciais à nutrição de plantas, demonstrando que, inicialmente, a pesquisa com elementos-traço priorizava a nutrição de plantas. Uma pesquisa semelhante foi conduzida na base de dados Wilson Web, onde foram, da mesma forma, encontrados 1.629 artigos entre 1950 e 2004, dos quais apenas 16 foram publicados entre 1950 e 1990. O primeiro artigo encontrado nessa base de dados foi “Microbial resistance to heavy metal” (Wood & Wang, 1983), publicado na revista *Environmental Science and Technology*.

Nessa última década, centenas de reuniões, congressos e conferências têm abordado o tema “elementos-traço”, sendo um exemplo disso a série de conferências intitulada “ICOBTE International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements”, promovida pela International Society of Trace Element Biogeochemistry (ISTEB), a qual, na sua sétima versão, realizada em junho de 2003, em Uppsala, Suécia, registrou a presença de 530 participantes, os quais apresentaram mais de 900 trabalhos científicos, desenvolvidos em 70 países do mundo, abordando esse assunto (Lepp & Gobran, 2003). Esse grande número de pesquisas é, certamente, devido à preocupação crescente dos governos e dos pesquisadores com os riscos que a contaminação ambiental por elementos-traço pode representar para a saúde da população e para o meio ambiente.

## FONTES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E SISTEMAS AQUÁTICOS

Os elementos-traço estão presentes naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente, e o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas. Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de elementos-traço nos sistemas aquáticos são o

intemperismo de rochas e a lixiviação no perfil do solo, enquanto as fontes antropogênicas estão associadas, principalmente, a atividades de mineração (carvão e jazidas minerais) e industriais, além da geração de efluentes municipais (Kabata-Pendias & Pendias, 2001) (Quadro 2). As fontes

**Quadro 2. Extração mineral e emissão atmosférica de alguns elementos-traço no mundo**

Elemento	Extração mineral		Emissão atmosférica <sup>(5)</sup>	
	1988	1997	Total	Natural/total
	Gg		Gg ano <sup>-1</sup>	%
Ag (26) <sup>(1)</sup>	14.569	14.542	-	-
Al (2)	17.497	21.804	-	-
As (21)	46	37 [1992]	31	39
Au (32)	1.797	2.222	-	-
Ba (9)	3.357	3.245 [1992]	-	-
Be (28)	9.832	8.452 [1992]	-	-
Bi (31)	3.320	3.398 [1992]	-	-
Bo (11)	2.995	2.608 [1992]	-	-
Br (14)	370	379 [1992]	-	-
Cd (24)	20.800	19.675	8,9	15
Co (22)	43.695	24.800	-	-
Cr (7)	4.438	3.750	74	59
Cu (3)	9.356	11.386	63	44
F (6)	4.929	3.846 [1992]	-	-
Fe (1)	553.463	528.981	-	-
Hg (29)	5.145	3.089	6,1	41
I (27)	12.586	15.354	-	-
Li (30)	4.500 [1979]	4.043 [1995]	-	-
Mn (4)	8.650	6.699	355	89
Mo (16)	108	136	6,3	48
Nb (25)	19.154	15.749	-	-
Ni (13)	8.660	1.022	86	35
Pb (10)	3.285.000	2.817.000	344	4
Sb (18)	81.662	96.000 [1992] <sup>(2)</sup>	5,9	41
Se (33)	1.600 [1986]	70.000 [cp] <sup>(3)</sup>	16	58
Sn (15)	200	216	-	-
Sr (17)	86 [1976]	157	-	-
Ta (34)	490	353	-	-
Ti (8)	4.281	3.472	-	-
To (35)	270 [1977]	13.000 [m.c.] <sup>(4)</sup>	-	-
U (19)	60.860	38.840	-	-
V (23)	36	27	114	25
W (20)	51.244	30.995	-	-
Zn (5)	7.133	7.036	177	34
Zr (12)	929	766 [1992]	-	-

<sup>(1)</sup> Os números entre parênteses são relativos à classificação quanto à quantidade extraída no ano de 1988. <sup>(2)</sup> Os números entre colchetes são relativos a outros anos que não estão citados no cabeçalho. <sup>(3)</sup> [cp] é a capacidade de produção. <sup>(4)</sup> Tório é dado como monazita concentrada [m.c.]. <sup>(5)</sup> Valores medianos.

Fonte: dados de extração mineral compilados de Kabata-Pendias & Pendias (2001); dados de emissões atmosféricas extraídos de Nriagu (1989).

antropogênicas contribuem com cerca de 11 % (no caso do Mn) a 96 % (no caso do Pb) do total das emissões atmosféricas, além de serem responsáveis por adições tão altas quanto 1,16 milhão de toneladas de metais (como no caso do Pb) por ano a ecossistemas terrestres e aquáticos (Nriagu, 1979, 1989; Nriagu & Pacyna, 1988).

As cinzas provenientes da queima de carvão e o descarte de produtos comerciais são as principais fontes de contaminação por elementos-traço em solos (Quadro 3), ao passo que, em ecossistemas aquáticos, as mais importantes incluem os efluentes domésticos (especialmente no caso de As, Cr, Cu, Mn e Ni), a queima de carvão para geração de energia (As, Hg e Se), a fundição de metais não-ferrosos (Cd, Ni, Pb e Se), a fabricação de ferro e aço (Cr, Mo, Sb e Zn), o descarte de lodo de esgoto (As, Mn e Pb) e a deposição atmosférica (Pb e V) (Quadro 4).

Alguns insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura representam também uma possível fonte de contaminação por elementos-traço (Campos et al., 2005). Embora menos importantes do ponto de vista quantitativo, esses insumos (fertilizantes, calcários, esterco e lodos de esgoto) podem se constituir em fontes de poluição não-pontuais de solos e sistemas aquáticos. McBride & Spiers (2001) relatam, entretanto, que um aumento significativo do teor de elementos-traço nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas. Esses autores enfatizam ainda que, quando comparado a fertilizantes e esterco bovinos, o uso de lodo de esgoto poderia resultar em adições muito maiores de elementos-traço ao solo. O quadro 5 traz alguns dados que corroboram essa afirmação, embora deva ser enfatizado que não somente a concentração do elemento-traço no insumo, mas também a dose de insumo aplicada, devem ser levadas em consideração quando se pretende calcular a carga de elementos-traço que está sendo adicionada ao solo. No Brasil, com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção de boas condições ambientais, principalmente dos recursos hídricos, o uso do lodo de esgoto na agricultura tende a aumentar como alternativa para, entre outras, diminuir o volume de aterros sanitários. Além disso, segundo Andreoli e Pegorini (2000), o uso agrícola de lodo viabiliza a reciclagem de nutrientes, promove melhoria física nos solos e se constitui numa solução benéfica para o problema de sua disposição. Apesar disso, com a aplicação crescente de lodo de esgoto ao solo, os teores de elementos-traço aumentarão, uma vez que estes elementos estão, geralmente, presentes em concentrações mais elevadas no lodo que no solo.

Quadro 3. Adições globais de alguns elementos-traço ao solo (Gg ano<sup>-1</sup>)

Fonte	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Gg ano <sup>-1</sup>													
Resíduos agrícolas	0-6,0	0-3,0	4,5-90	3-38	0-1,5	15-112	9-30	6-45	1,5-27	0-9	0-7,5	3-22	12-150
Resíduos animais	1,2-4,4	0,2-1,2	10-60	14-80	0-0,2	50-140	4-24	3-36	3,2-20	0-0,8	0,4-1,4	2-11	150-320
Resíduos de madeira	0-3,3	0-2,2	2,2-18	3,3-52	0-2,2	18-104	0-3,3	2,2-23	6,6-8,2	0-5,5	0-3,3	1,1-9,9	13-65
Rejeitos urbanos	0,09-0,7	0,88-7,5	6,6-33	13-40	0-0,26	7-42	0,22-4,4	2,2-10	18-62	0,22-1,3	0,04-0,62	0-0,4	22-97
Lodo de esgoto municipal	0,01-0,24	0,02-0,34	1,4-11	4,9-21	0,01-0,8	4,4-11	0,08-0,32	5-22	2,8-9,7	0,04-0,2	0,01-0,14	0,22-1,5	18-57
Resíduos orgânicos diversos	0-0,25	0-0,01	0,01-0,48	0,04-0,61	-	0,08-0,63	0,06-0,4	0,17-3,2	0,02-1,6	0-0,11	0-0,08	0,11-0,76	0,13-2,1
Resíduos de manufatura de metais	0,01-0,21	0-0,08	0,65-2,4	0,95-7,6	0-0,08	0,41-4,9	0-0,16	0,84-2,5	4,1-11	0-0,16	0-0,19	0,03-0,22	2,7-19
Cinzas de queima de carvão	6,7-37	1,5-13	149-446	93-335	0,37-4,8	498-1655	15-74	56-279	45-242	2,6-22	4,1-60	11-67	112-484
Fertilizantes	0-0,02	0,03-0,25	0,03-0,38	0,05-0,58	-	0,13-0,83	0-0,02	0,2-0,55	0,42-2,3	-	0,02-0,1	0,03-0,13	0,26-1,1
Turfa (fins agrícolas ou combustíveis)	0,04-0,5	0-0,11	0,04-0,19	0,15-2	0-0,02	5,2-17	0,15-0,75	0,22-3,5	0,45-2,6	0,04-0,45	0-0,41	0,08-1,7	0,15-3,5
Descarte de produtos comerciais	36-41	0,78-1,6	305-610	395-790	0,55-0,82	100-500	0,65-3,2	6,5-32	195-390	0,8-4	0,1-0,2	0,6-2,8	310-620
Deposição atmosférica	8,4-18	2,2-8,4	5,1-38	14-36	0,63-4,3	7,4-46	0,55-4	11-37	202-263	1-3,9	1,3-2,6	3,2-21	49-135
Total (mediana)	52-112 (82)	5,6-38 (22)	484-1.309 (896)	541-1.367 (954)	1,6-15 (8,3)	706-2.633 (1.670)	30-145 (88)	106-544 (325)	479-1.113 (796)	4,7-47 (26)	6-76 (41)	43-222 (132)	689-2.054 (1.372)

Fonte: Adaptado de Nriagu &amp; Pacyna (1988).

Quadro 4. Adições antropogênicas de alguns elementos-traço a ecossistemas aquáticos

Fonte	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Gg ano <sup>-1</sup>													
Efluente doméstico													
- Urbanos	1,8-8,1	0,18-1,8	8,1-36	4,5-18	0-0,18	18-81	0-2,7	9,0-54	0,9-7,2	0-2,7	0-4,5	0-2,7	9,0-45
- Rurais	1,2-7,2	0,3-1,2	6,0-42	4,2-30	0-0,42	30-90	0-1,8	12-48	0,6-4,8	0-1,8	0-3,0	0-1,8	6,0-36
Energia a vapor	2,4-14	0,01-0,24	3,0-8,4	3,6-23	0-3,6	4,8-18	0,1-1,2	3,0-18	0,24-1,2	0-0,36	6,0-30	0-0,6	6,0-30
Mineração e revestimento	0-0,75	0-0,3	0-0,7	0,1-9	0-0,15	0,8-12	0-0,6	0,01-0,5	0,25-2,5	0,04-0,35	0,25-1,0	-	0,02-6
Fundição e refino													
- Ferro e aço						14-36			1,4-2,8				5,6-24
- Metais não-ferrosos	1,0-13	0,01-3,6	3-20	2,4-17	0-0,04	2,0-15	0,01-0,4	2,0-24	1,0-6,0	0,08-7,2	3,0-20	0-1,2	2,0-20
Processos industriais													
- Metais	0,25-1,5	0,5-1,8	15-58	10-38	0-0,75	2,5-20	0,5-5,0	0,2-7,5	2,5-22	2,8-15	0-5,0	0-0,75	25-138
- Produtos químicos	0,6-7,0	0,1-2,5	2,5-24	1,0-18	0,02-1,5	2,0-15	0-3,0	1,0-6,0	0,4-3,0	0,1-0,4	0,02-2,5	0-0,35	0,2-5,0
- Papel e celulose	0,36-4,2	-	0,01-1,5	0,03-0,39	-	0,03-1,5	-	0-0,12	0,01-0,9	0-0,27	0,01-0,9	-	0,09-1,5
- Produtos de petróleo	0-0,06	-	0-0,21	0-0,06	0-0,02	-	-	0-0,06	0-0,12	0-0,03	0-0,09	-	0-0,24
Deposição atmosférica	3,6-7,7	0,9-3,6	2,2-16	6,0-15	0,22-1,8	3,2-20	0,2-1,7	4,6-16	87-113	0,44-1,7	0,54-1,1	1,4-9,1	21-58
Descarga de lodo de esgoto	0,4-6,7	0,08-1,3	5,8-32	2,9-22	0,01-0,31	32-1,06	0,98-4,8	1,3-20	2,9-16	0,18-2,9	0,26-3,8	0,72-4,3	2,6-31
Total (mediana)	12-70 (41)	2,1-17 (9,4)	45-239 (142)	35-190 (112)	0,3-8,8 (4,6)	109-414 (262)	1,8-21 (11)	33-194 (113)	97-180 (138)	3,9-33 (18)	10-72 (41)	2,1-21 (12)	77-375 (226)

Fonte: Adaptado de Nriagu &amp; Pacyna (1988).

**Quadro 5. Concentração de elementos-traço em alguns insumos agrícolas**

Elemento	Lodo de esgoto	Fertilizante fosfatado	Calcário	Fertilizante nitrogenado	Esterco	Pesticida
		mg kg <sup>-1</sup>				g kg <sup>-1</sup>
As	2-26	2-1.200	0,1-24,0	2-120	3-150	220-600
B	15-1.000	5-115	10	6	0,3-0,6	-
Ba	150-4.000	200	120-250	-	270	-
Be	4-13	-	1	-	-	-
Br	20-165	3-5	-	6-716	16-41	200-850
Cd	2-1.500	0,1-170	0,04-0,1	0,05-8,5	0,3-0,8	-
Ce	20	20	12	-	-	-
Co	2-260	1-12	0,4-3,0	5-12	0,3-24	-
Cr	20-40.600	66-245	10-15	3-19	5,2-55	-
Cu	50-3.300	1-300	2-125	1-15	2-60	120-500
F	2-740	8.500-38.000	300	82-212	7	180-450
Ge	1-10	-	0,2	-	19	-
Hg	0,1-55	0,01-1,2	0,05	0,3-3	0,09-26	8-420
Mn	60-3.900	40-2.000	40-1.200	-	30-550	-
Mo	1-40	0,1-60	0,1-15	1-7	0,05-3	-
Ni	16-5.300	7-38	10-20	7-38	7,8-30	-
Pb	50-3.000	7-225	20-1.250	2-1.450	6,6-3.500	600
Rb	4-95	5	3	2	0,06	-
Sb	-	-	-	2-600	-	-
Sc	0,5-7	7-36	1	-	5	-
Se	2-10	0,5-25	0,08-0,1	-	2,4	-
Sn	40-700	3-19	0,5-4,0	1,4-16	3,8	-
Sr	40-360	25-500	610	100-5.420	80	-
Te	-	20-23	-	-	0,2	-
U	-	30-300	-	-	-	-
V	20-400	2-1.600	20	-	-	450
Zn	700-49.000	50-1.450	10-450	1-42	15-250	13-250
Zr	5-90	50	20	6-61	5,5	-

Fonte: Compilado de Kabata-Pendias & Pendias (2001).

## ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS

Em razão dos possíveis riscos à saúde e ao ambiente que alguns elementos-traço podem causar, muitos esforços têm sido despendidos para evitar a poluição dos solos e dos sistemas aquáticos em diversos países (Quadro 6). No Brasil, muitas ocorrências de contaminação de solos por elementos-traço nas proximidades de áreas industriais ou de mineração têm sido relatadas (Magalhães & Pfeiffer, 1995; Wilcke et al., 1999; Artaxo et al., 2000; Matschullat et al., 2000; Silva et al., 2000a; Magalhães et al., 2001). Há muitos casos preocupantes de exposição humana a elementos-traço ocorridos no Brasil. Por exemplo, no caso de uma indústria química

**Quadro 6. Concentrações máximas permitidas para alguns elementos-traço em solos de regiões agrícolas**

Elemento	Concentração no solo proposta em diferentes países e em diferentes anos										
	Áustria 1977	Polônia 1977 & 1993 <sup>(1)</sup>	Alemanha 1984	Rússia 1988	Reino Unido 1987	EUA 1988	Alemanha 1992 <sup>(2)</sup>	CEE 1988	EUA 1993	EUA 1998	Austrália 1997
As	50	30	20	2	10	14	-	-	-	41	20
B	100	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-
Be	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	5	1-3	3	-	3-15	1,6	1,5	1-3	20	39	1
Co	50	50	-	-	-	20	-	-	-	-	-
Cr	100	50-80	100	0,05 <sup>(3)</sup>	-	120	100	50-150	1.500	1.300	100
Cu	100	30-70	100	23 <sup>(4)</sup>	50	100	60	50-140	750	1.500	100
F	500	-	200	-	-	-	-	-	-	-	-
Hg	5	5	2	2,1	-	0,5	1	1-1,5	8	17	1
Mo	10	10	-	-	-	4	-	-	-	35	-
Ni	100	30-75	50	35	20	32	50	30-75	210	420	60
Pb	100	70-150	100	20	500-2.000	60	100	50-300	150	300	150
Sb	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Se	10	10	10	-	-	1,6	-	-	-	36	5
V	-	150	-	150	-	-	-	-	-	-	-
Zn	300	100-300	300	110	130	220	200	150-300	1.400	2.800	200

<sup>(1)</sup> Faixa para solos arenosos e ácidos e para solos argilosos e alcalinos, respectivamente. <sup>(2)</sup> Limites para pH > 6. <sup>(3)</sup> Valores dados para Cr<sup>6+</sup>. <sup>(4)</sup> Valores dados para a fração solúvel do metal.

Fonte: Dados extraídos de Kabata-Pendias & Pendias (2001), à exceção daqueles referentes a EUA-1998, que são citados por Chaney et al. (1998), e os de Austrália-1997, os quais advêm de NSW EPA (1997).

fabricante de pesticidas no município de Paulínia (SP), de um total de 181 pessoas estudadas, 144 (80 %) apresentaram pelos menos um elemento-traço no sangue em concentração superior aos níveis aceitáveis (Guerreiro & Vassilieff, 2001).

Um estudo recente da Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1999) revelou que a adição anual máxima ao solo (também chamada de carga máxima anual) permitida para elementos-traço provenientes de insumos agrícolas poderia ser superada pelo uso de alguns fertilizantes fornecedores de micronutrientes e subprodutos utilizados como corretivo de acidez. Esse estudo foi baseado em informações sobre concentrações máximas permitidas de elementos-traço em solos agricultáveis tratados com lodo de esgoto, ou que receberam fertilizantes e corretivos que continham elementos-traço em diversos países. Vale ressaltar que esses limites são, em alguns casos, inferiores aos teores nativos de elementos-traço do solo. Esse é o caso em que as normas para implementação de ações de remediação<sup>(9)</sup> de solos deveriam ser reestudadas (p.e., um limite de 12 mg kg<sup>-1</sup> de As no solo, no caso dos EUA, para que se iniciem ações de remediação) (Chen et al., 2001; Davis et al., 2001). Isso enfatiza a importância do conhecimento dos teores nativos de elementos-traço em diferentes solos, para evitar que níveis irrealistas de remediação sejam impostos em áreas contaminadas (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Com finalidade comparativa e até mesmo como sugestão de valores de referência, são apresentadas, no quadro 7, concentrações de elementos-traço na crosta terrestre, em rochas e em solos do mundo, além de valores encontrados para solos de cerrado, no Brasil. Dados adicionais provenientes de um trabalho recente com 19 Latossolos brasileiros (Campos et al., 2003) reportam as seguintes concentrações (média ± desvio-padrão) de elementos-traço, pelo método USEPA-3051A<sup>(10)</sup> (mg kg<sup>-1</sup>): Cd = 0,66 ± 0,19; Cu = 65 ± 74; Ni = 18 ± 12; Pb = 22 ± 9; e Zn = 39 ± 24. Vale ressaltar que os valores encontrados para Pb, por Campos et al. (2003), foram, em média, 29 % maiores que aqueles relatados por Pierangeli et al. (2001b), que trabalharam com solos semelhantes, porém usando água

---

<sup>(9)</sup> Remediação é uma estratégia para a destoxicação de contaminantes no solo ou outros ambientes.

<sup>(10)</sup> O método de extração 3051A é baseado na extração ácida (HNO<sub>3</sub>) de elementos-traço em solos, sedimentos, biossólidos e óleos com o auxílio de microondas ([www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3015a.pdf](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3015a.pdf)).

régia<sup>(11)</sup> para a digestão de suas amostras. Eventualmente, valores discrepantes na concentração de um determinado elemento-traço podem ser obtidos em uma mesma amostra, devido a diferenças de métodos.

Em um dos primeiros registros sobre análises de As em solos brasileiros, Curi & Franzmeier (1987) detectaram teores de As em Latossolo Roxo (atualmente classificado como Latossolo Vermelho Férrico) variando de 6 a 10 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto para um Latossolo Ferrífero (atualmente classificado como Latossolo Vermelho perférrico) o teor de As foi de 36 mg kg<sup>-1</sup>. Esse estudo revela, uma vez mais, que a preocupação com elementos-traço como o As em solos brasileiros é relativamente recente. Esse fato é devido aos solos brasileiros não apresentarem, normalmente, teores muito elevados desses elementos e possuírem alta capacidade de retenção. Além disso, sintomas de intoxicação humana por esses elementos podem demorar décadas para se manifestar. Conseqüentemente, os casos de intoxicação por elementos-traço de ocorrência natural no Brasil, quando diagnosticados corretamente, são raros. Em um outro estudo mais recente, por meio do uso de uma microsonda de raios X, que é uma técnica semiquantitativa, foram detectados teores de até 38 mg kg<sup>-1</sup> de As em Latossolos sob vegetação de Cerrado (Marques, 2000). Esses valores máximos são semelhantes àquele relatado por Campos (2004) em seu trabalho com 17 amostras de Latossolos de diferentes regiões do Brasil (máximo = 32 mg kg<sup>-1</sup> de As), embora o teor médio para os 17 solos tenha sido de 6 mg kg<sup>-1</sup> de As.

Embora os *teores totais* de elementos-traço nativos no solo sejam reflexo, dentro de certos limites impostos pelo grau de intemperismo e pela intensidade da lixiviação, da composição química do material de origem, a sua determinação não é normalmente de grande utilidade quando se precisa entender a ciclagem e a biodisponibilidade desses elementos (McBride, 1994). Para isso, é necessário compreender os principais processos que controlam a compartimentalização de elementos-traço entre as fases sólida e líquida, quais sejam: *adsorção/dessorção* e *precipitação/dissolução*<sup>(12)</sup> (Barrow, 1989; Hering, 1995). A figura 2 ilustra resumidamente esses e outros processos que controlam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade

---

<sup>(11)</sup> O método água régia é baseado na extração pelos ácidos clorídrico e nítrico na proporção 1,6:1 (v/v).

<sup>(12)</sup> A precipitação de elementos-traço em sólidos, como em carbonatos, óxidos, fosfatos, silicatos, sulfetos ou sólidos misturados, limita a solubilidade desses elementos (Bourg, 1995).

**Quadro 7. Concentrações de alguns elementos-traço na crosta terrestre e em rochas e solos de diferentes regiões do mundo e em solos do cerrado, no Brasil, derivados de diferentes materiais de origem<sup>(1)</sup>**

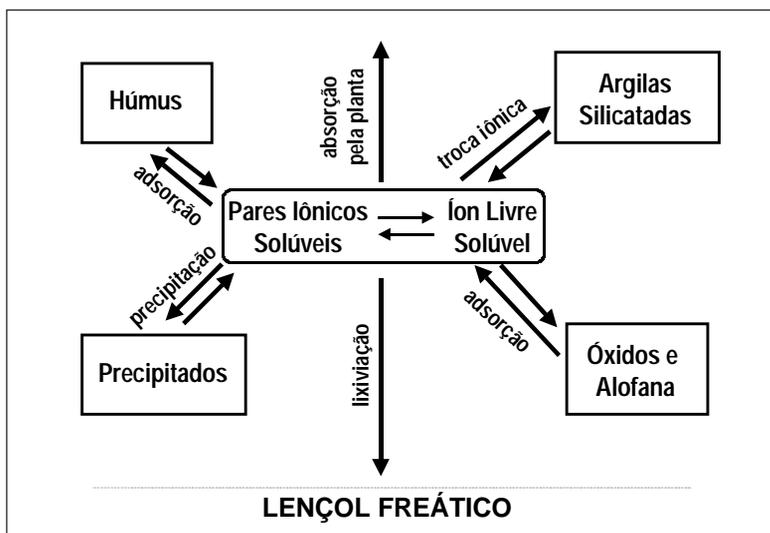
Elemento	Crosta terrestre		Rocha ígnea		Rocha sedimentar			Solo do cerrado (mat. origem) <sup>(2)</sup>			Solos do mundo <sup>(3)</sup>
	Ultramáfica	Máfica	Máfica	Granítica	Calcária	Arenito	Pelítica	Sedimentar	Basalto	Gnaisses	
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-	-	33 ± 38	41 ± 49	299 ± 226	207-527-960
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22	-	-	-	-
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	3 ± 1	8 ± 9	13 ± 8	1,4-10-27
Cr	100	2.980	200	4	11	35	90	118 ± 76	85 ± 41	109 ± 42	12-67-221
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	10 ± 8	159 ± 54	34 ± 15	6-24-80
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	-	-	-	-
Mn	950	1.040	1.500	400	620	460	850	216 ± 131	1.428 ± 292	794 ± 1.032	80-558-1.315
Mo	1,5	0,3	1	2	0,16	0,2	2,5	-	-	-	-
Ni	80	2.000	150	0,5	7	9	68	8 ± 5	38 ± 11	22 ± 13	6-24-92
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	9 ± 6	14 ± 3	134 ± 320	8-29-67
Se	0,05	0,13	0,05	0,05	0,03	0,01	0,5	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	9±8	12 ± 8	13 ± 9	15-190-675
V	160	40	250	72	45	20	130	175 ± 79	802 ± 114	161 ± 78	18-100-220
Zn	75	58	100	52	20	30	120	22 ± 9	79 ± 20	87 ± 130	17-67-236

<sup>(1)</sup> Valores para crosta terrestre e rochas são expressos como médias. <sup>(2)</sup> Valores para solos do cerrado são expressos como média ± desvio-padrão, tendo como base o peso da amostra seca em estufa. <sup>(3)</sup> Valores para solos do mundo são expressos como mínimo-média-máximo.

Fonte: Dados relativos a crosta terrestre e rochas, extraídos de Alloway (1990); dados relativos a solos do mundo, extraídos de Kabata Pendias & Pendias (2001); e dados relativos a solos do cerrado, extraídos de Marques et al. (2004).

de elementos no solo. Esses processos são influenciados por diferentes atributos (Quadro 8), sendo o pH, o potencial redox e a complexação por ligantes (orgânicos e inorgânicos) os mais relevantes (Ure & Davidson, 1995; Kabata-Pendias & Pendias, 2001), pois, além de afetarem diretamente a adsorção/dessorção e a precipitação/dissolução (Harter, 1983; Barrow, 1985; McBride, 1989; Basta & Tabatabai, 1992; Hesterberg, 1998; Pierangeli et al., 2001a, 2005), são também os principais fatores que controlam a especiação<sup>(13)</sup> dos elementos-traço em solução (Quadro 9), afetando, assim, sua reatividade (p.e., solubilidade, biodisponibilidade e mobilidade).

Uma importante reação química a que estão sujeitos determinados elementos-traço em solos é a sua *redução*, sob ambiente de baixo potencial redox (baixo pe, ou alta concentração de elétrons no meio), ou sua *oxidação*, sob ambiente de alto potencial redox (alto pe, ou baixa concentração de elétrons no meio). Em solos, as condições redox são classificadas como óxicas (p.e. > 7, a pH 7,0), subóxicas ( $2 < pe < 7$ , a pH 7,0) e anóxicas ( $pe < 2$ , a pH 7,0) (Sposito, 1984). No quadro 9 são apresentados os



**Figura 2. Processos dinâmicos interativos que governam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade de elementos nos solos.**

Fonte: McBride (1994).

<sup>(13)</sup> O termo especiação de um elemento significa que a distribuição de suas espécies químicas em solução é determinada pela composição da solução e outros fatores que podem interferir, como os atributos ambientais (pH, potencial redox, temperatura, luminosidade etc.).

**Quadro 8. Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traço**

Atributo do solo	Base para o impacto	Impacto na mobilidade
Ligantes inorgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Ligantes orgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Baixo pH	Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Aumento na adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn	Diminuição
	Precipitação crescente de oxiânions	Diminuição
Alto pH	Precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos do metal	Diminuição
	Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Complexação crescente de alguns cátions por ligantes dissolvidos	Aumento
	Aumento na adsorção de cátions por material humificado sólido	Diminuição
	Redução na adsorção de ânions	Aumento
Alto conteúdo de argila	Aumento na troca catiônica (em qualquer valor de pH)	Diminuição
Alto conteúdo de húmus	Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Diminuição
Presença de óxidos ou de revestimentos de Fe, Al ou Mn	Aumento na adsorção de cátions com o aumento do pH	Diminuição
	Aumento na adsorção de ânions com o decréscimo de pH	Diminuição
Redox	Diminuição da solubilidade em baixo pe na forma de sulfetos do metal quando na presença de S	Diminuição
	Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais divalentes quando comparados com os trivalentes	Aumento
	Diminuição da complexação em solução para os menores estados de oxidação	Aumento
	Redução na adsorção para os menores estados de oxidação	Aumento

Fonte: Adaptado de Hayes & Traina (1998).

estados de oxidação mais comuns, sob condições de pH ácido ou alcalino, de alguns elementos-traço potencialmente tóxicos, enquanto o quadro 10 traz aqueles mais ativos (excluindo Fe e Mn) em termos de transformações redox, bem como seus possíveis números de oxidação mais estáveis em solos.

**Quadro 9. Estados de oxidação representativos e especiação de elementos-traço na solução do solo<sup>(1)</sup>**

Elemento	Solos ácidos	Solos alcalinos
Ag (I)	Ag <sup>+</sup> , AgCl <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup> , org
As (III)	As(OH) <sub>3</sub>	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
As (V)	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
B (III)	B(OH) <sub>3</sub>	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Ba (II)	Ba <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
Be (II)	Be <sup>2+</sup>	Be(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Be(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cd (II)	Cd <sup>2+</sup> , CdSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , CdCl <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup> , CdCl <sup>+</sup> , CdSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , CdHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Co (II)	Co <sup>2+</sup> , CoSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Co(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>
Cr (III)	Cr(OH) <sup>2+</sup>	Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Cr (VI)	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cu (II)	org, Cu <sup>2+</sup> , CuCl <sup>+</sup>	CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , org, CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Hg (II)	Hg <sup>2+</sup> , Hg(Cl) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , org	Hg(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , org
Mn (II)	Mn <sup>2+</sup> , MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , org	Mn <sup>2+</sup> , MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Mo (V)	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , HMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HmoO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ni (II)	Ni <sup>2+</sup> , NiSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , org	NiCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup>
Pb (II)	Pb <sup>2+</sup> , org, PbSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	PbCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , org, Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , PbOH <sup>+</sup>
Sb (III)	Sb(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Sb(OH) <sub>3</sub>	Sb(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Sb (V)	Sb(OH) <sub>5</sub> <sup>0</sup> , Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>
Se (IV)	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Se (VI)	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
V (IV)	VO <sup>2+</sup>	Oxidado a compostos de V(V)
V (V)	VO <sup>2+</sup> , polivanadatos	VO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , VO <sub>3</sub> (OH) <sup>2-</sup>
Zn (II)	Zn <sup>2+</sup> , ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , org	ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , org, Zn <sup>2+</sup> , ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>

<sup>(1)</sup> "org" indica que o elemento pode estar predominantemente na forma orgânica.

Fonte: Adaptado de Hayes & Traina (1998).

**Quadro 10. Formas redox ativas de elementos-traço na solução do solo**

Elemento	Baixo pe	Alto pe
As (III, V)	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> (AsH <sub>3</sub> (g) ou As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (g))	A <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Co (II, III)	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
Cr (III, VI)	Cr <sup>3+</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Np (IV, V)	NpO <sub>2</sub> (s)	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Pu (III, IV, V, VI)	Pu <sup>3+</sup> , PuO <sub>2</sub> (s)	PuO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , PuO <sup>2+</sup>
Sb (III, V)	Sb(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>
Se (IV, VI)	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
U (IV, VI)	UO <sub>2</sub> (s)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
V (IV, V)	VO <sup>2+</sup>	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>

Fonte: Adaptado de Hayes & Traina (1998).

A concentração de elementos-traço na solução da maioria dos solos é bastante baixa, normalmente na faixa de 1 a 1.000 µg L<sup>-1</sup>, não sendo raros os casos em que esses teores são menores que 1 µg L<sup>-1</sup>, o que normalmente está abaixo do limite de detecção da maioria dos métodos-

padrão de análise (McBride, 1994). Nessas condições, esses elementos tendem a ser retidos no solo via *adsorção*, principalmente na forma não-trocável<sup>(14)</sup> (McBride, 1989). Entretanto, nas situações em que o produto das concentrações (atividade) do elemento-traço e do seu íon acompanhante possa sobrepujar o valor da constante do produto de solubilidade de algumas fases sólidas, as reações de *precipitação-dissolução* passam a ser importantes no controle da solubilidade e de disponibilidade de elementos-traço na solução do solo (Quadro 11).

Muitas das formas tóxicas dos metais catiônicos (p.e.,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) apresentam baixa mobilidade no solo, por formarem complexos de esfera-interna (*adsorção específica*) com os minerais. Esse comportamento é bem conhecido no caso da adsorção de Pb. Uma comparação do comportamento adsorptivo de Cd e Pb em Latossolos brasileiros pode ser vista nos trabalhos de Pierangeli et al. (2001c, 2003). Mediante variação na força iônica da solução, esses autores mostraram que a adsorção de Pb foi predominantemente específica (Pierangeli et al., 2001c) nos Latossolos estudados, ao passo que a adsorção de Cd foi predominantemente

**Quadro 11. Possíveis controladores da solubilidade de elementos-traço na solução do solo**

Elemento	Condições aeróbias	Condições anaeróbias
Ag	$\text{AgCl}$ , $\text{Ag}_2\text{O}$ (alto pH)	$\text{Ag}$ , $\text{Ag}_2\text{S}$
As	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ , $\text{As}_2\text{O}_5$	$\text{As}$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$
B	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$
Ba	$\text{BaSO}_4$ , $\text{BaCO}_3$	$\text{BaSO}_4$ , $\text{BaCO}_3$
Be	$\text{Be}(\text{OH})_2$ , $\text{BeSO}_4$ , $\text{BeO}$	$\text{Be}(\text{OH})_2$
Cd	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ , $\text{CdCO}_3$	$\text{Cd}$ , $\text{CdS}$
Co	$\text{Co}(\text{OH})_2$ , $\text{CoCO}_3$ , $\text{CoSO}_4$	$\text{Co}(\text{OH})_2$ , $\text{CoCO}_3$ , $\text{CoSO}_4$
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (pH baixo a neutro)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
Cu	$\text{CuO}$ , $\text{CuCO}_3$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$	$\text{Cu}$ , $\text{CuS}$ , $\text{Cu}_2\text{S}$
Hg	$\text{HgCl}_2$ , $\text{HgO}$ , $\text{Hg}(\text{OH})_2$	$\text{Hg}$ , $\text{HgS}$
Mn	$\text{MnO}_2$ , $\text{MnOOH}$ , $\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ , $\text{MnCO}_3$ , $\text{MnS}$
Mo	$\text{FeMoO}_4$	$\text{FeMoO}_4$
Ni	$\text{NiO}$ , $\text{NiCO}_3$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}$ , $\text{NiS}$
Pb	$\text{PbO}$ , $\text{PbCO}_3$ , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	$\text{Pb}$ , $\text{PbS}$
Sb	$\text{Sb}_4\text{O}_6$ , $\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{Sb}$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$
Se	Muito solúvel	$\text{Se}$ , $\text{SeO}_2$
Si	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$
Tl	$\text{Tl}(\text{OH})_3$ , $\text{Tl}_2\text{O}_3$	$\text{Tl}_2\text{S}$ , $\text{Tl}_2\text{O}$
V	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{V}_2\text{O}_4$ , $\text{V}_2\text{O}_3$ , $\text{V}(\text{OH})_3$
Zn	$\text{ZnO}$ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , $\text{ZnCO}_3$ , $\text{ZnSO}_4$	$\text{ZnS}$ , $\text{Zn}$

Fonte: Adaptado de Hayes & Traina (1998).

<sup>(14)</sup> A *troca iônica* é característica de cátions metálicos, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ .

*não-específica* (formação de complexos de esfera externa), o que torna esse elemento-traço mais móvel nesses solos (Pierangeli et al., 2003). Casagrande et al. (2004) também notaram decréscimo na adsorção de Zn em solos com carga variável com o aumento da força iônica da solução de equilíbrio, o que caracteriza adsorção predominantemente não-específica.

É interessante ressaltar que essa capacidade de formar complexos de elevada estabilidade apresentada por alguns elementos-traço, a qual geralmente é a responsável pela alta toxicidade destes, permitindo que eles alterem algumas funções metabólicas normais, pode também torná-los menos disponíveis no solo, pois as reações com os minerais passam a prevalecer (Hayes & Traina, 1998). Algumas formas aniônicas tóxicas, que geralmente apresentam maior mobilidade no solo (Quadro 12), podem ser motivo de preocupação, embora algumas condições específicas encontradas em solos tropicais (p.e., altos teores de óxidos de Fe e Al) possam minimizar os possíveis efeitos adversos.

**Quadro 12. Mobilidade relativa de alguns elementos-traço em solos<sup>(1)</sup>**

Elemento	Base para mobilidade	Mobilidade relativa
Ag (I)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos, argila, húmus	B
	Forma sulfetos insolúveis	M
As (III)	Oxiânion é adsorvido mais fracamente que o arsenato em óxidos metálicos e só em pH mais alto	M
As (V)	Oxiânion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos	B
	Forma precipitados relativamente insolúveis com Fe	B
B (III)	Ânion borato não é adsorvido nem complexado fortemente	A
Ba (II)	Cátion é insolúvel como sulfato ou carbonato	B
	Pode ser fixado por sítios de troca em argilas	B
Be (II)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma hidróxidos insolúveis	B
Cd (II)	Cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas	M
	Forma carbonato insolúvel e com sulfeto precipita	B
Co (II)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma sulfetos insolúveis em pH alto	B
Cr (III)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma precipitado insolúvel do óxido do metal	B
Cr (VI)	Oxiânion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos em baixo pH	M
	Adsorção mais fraca em pH alto	A
Cu (II)	Cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas	B
	Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos	B
	Forma complexos solúveis em pH alto	M
Cs (I)	Cátion é adsorvido fracamente em óxidos metálicos e argilas	A
	Fixação por vermiculitas e argilas (micas)	B

Continua...

**Quadro 12. Cont.**

<b>Elemento</b>	<b>Base para mobilidade</b>	<b>Mobilidade relativa</b>
Hg (II)	Cátion é adsorvido moderadamente em óxidos e argilas em pH alto	B
	Solubilidade relativamente alta de hidróxidos; forma compostos orgânicos voláteis	M
Mn (II)	Altamente dependente das condições de pH e pe do solo	B-A
Mo (V)	Oxiânion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos em baixo pH	M
	Solúvel e fracamente adsorvido em outros valores de pH	A
Ni (II)	Cátion se comporta de modo semelhante ao Cu(II)	B
Np (IV)	Forma óxidos muito insolúveis em pH baixo ou neutro	B
	Forma hidróxido solúvel do ânion em pH alto	M
Np (V)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma complexos solúveis na forma de carbonato	M
Pu (III)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos e argilas	B
	É oxidado a óxido insolúvel de Pu(IV)	B
Pu (IV)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma óxidos muito insolúveis	B
	Forma complexos solúveis na forma de hidróxidos e carbonatos	M
Pu (V)	É reduzido para formar óxido insolúvel Pu(IV)	B
	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma complexos orgânicos solúveis	M
Pu (VI)	É reduzido para formar óxido insolúvel Pu(IV)	B
	Forma complexos orgânicos solúveis	M
Pb (II)	Semelhante ao Cu(II)	B
Sb (III)	Semelhante ao As(III)	M
Sb (V)	Semelhante ao As(V)	M
Se (IV)	Oxiânion é adsorvido fracamente em óxidos metálicos	A
Se (VI)	Oxiânion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos	B
	Forma precipitados insolúveis com Fe	B
Sr (II)	É adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas	M
	Forma carbonatos insolúveis	B
Tl (I)	Cátion é adsorvido fracamente em óxidos metálicos e argilas	A
	Fixado por argilas?; forma sulfetos insolúveis	B
Tl (III)	Forma óxidos metálicos insolúveis em qualquer pH	B
U (IV)	Forma óxidos insolúveis em qualquer pH	B
U (VI)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma complexos de carbonato e fluoreto solúveis	M
V (IV)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argila	B
	Cátion fortemente complexado com húmus	B
V (V)	Oxiânion não é adsorvido fortemente em pH neutro ou alto	A
	Pode ser adsorvido moderadamente em pH mais baixo pH; reduzido a V(IV) em baixo pH	M
Zn (II)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas; forma sulfetos insolúveis	B
	Em baixo pH, é adsorvido fracamente; forma complexos solúveis em pH alto	A

<sup>(1)</sup> **Letras indicam mobilidade relativa: B = baixa; M = média; A = alta.**

**Fonte: Adaptado de Hayes & Traina (1998).**

A presença de *ligantes* orgânicos ou inorgânicos (p.e., ânions fosfato), previamente adsorvidos (Guilherme & Anderson, 1998) ou em solução (Ali & Dzombak, 1996), afeta a disponibilidade de elementos-traço no solo (Quadro 8). Ligantes orgânicos podem aumentar ou diminuir a adsorção de elementos-traço em óxidos de Fe e Al (Harter & Naidu, 1995). Uma alta concentração de ligantes em solução tende a suprimir a adsorção de metais catiônicos por efeito de competição ou complexação, ao passo que uma paridade molar ligante:metal favorece a adsorção (McBride, 1994; Ali & Dzombak, 1996), possivelmente pela formação de *complexos ternários* solo-ligante-metal (McBride, 1994). A adsorção prévia de P (1.000 mg kg<sup>-1</sup> de P no solo) em amostras de horizontes A e B de Latossolos brasileiros tem se mostrado efetiva no aumento da adsorção e na diminuição da dessorção de Pb e Cu no solo, sendo, no entanto, menos efetiva no caso do Cd (Guilherme & Anderson, 1998; Pierangeli et al., 2004). A importância dos ligantes na disponibilidade de elementos-traço, com especial ênfase nos oxianions, tem sido evidenciada em vários estudos (Melamed et al., 1995; Manning & Goldberg, 1996; Hiemstra & van Riemsdijk, 1999; Rietra et al., 1999; Gao & Mucci, 2001; Liu et al., 2001).

Felizmente, conforme já evidenciado anteriormente, algumas formas consideradas muito tóxicas de elementos-traço podem não apresentar alta mobilidade em solos, o que realça uma vez mais o importante papel destes como tampões naturais que controlam o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kabata-Pendias & Pendias, 2001) (Quadro 12). Em se tratando de elementos-traço em ecossistemas tropicais, esses tampões são especialmente importantes no caso de solos que apresentam alto teor de óxidos, os quais tendem a interagir muito fortemente com oxianions e metais catiônicos, como Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, reduzindo, com isso, o impacto desses elementos no ambiente. Essa interação tende a se tornar cada vez mais forte com o passar do tempo, tornando a biodisponibilidade desses elementos-traço cada vez menor.

## ELEMENTOS-TRAÇO EM SEDIMENTOS E ÁGUAS SUPERFICIAIS

A composição natural dos sistemas aquáticos é altamente complexa, visto que a maioria deles, se não todos, contém os elementos da tabela periódica, além de um vasto número de componentes orgânicos. As interações possíveis em tal mistura são inumeráveis e freqüentemente

resultam em produtos difíceis de ser caracterizados (Buffle, 1990). A concentração de elementos-traço em sistemas aquáticos superficiais é conseqüência da: (a) geoquímica das rochas de origem e solos da bacia hidrográfica (metais liberados pelo intemperismo); (b) poluição antropogênica (derivada de resíduos ou da deposição atmosférica); e (c) reações químicas (adsorção em partículas e outras superfícies e deposição nos sedimentos) (Stumm & Morgan, 1996).

A ciclagem de elementos-traço em ecossistemas aquáticos pode ser mais bem entendida usando-se um modelo conceitual, consistindo de quatro compartimentos principais (Hart & Lake, 1987):

- O compartimento dissolvido, contendo íons livres, complexados e ligados coloidalmente.
- O compartimento particulado (abiótico), consistindo tanto de partículas orgânicas quanto de inorgânicas.
- O compartimento particulado (biótico), consistindo principalmente de fitoplâncton (e bactérias).
- Sedimentos do fundo, que é o maior compartimento da maioria dos sistemas aquáticos.

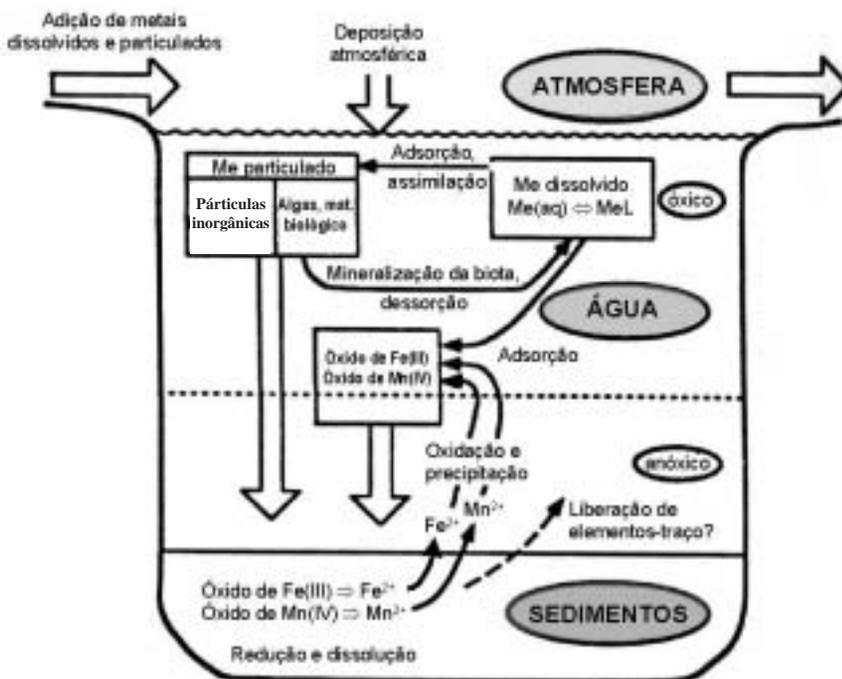
Os elementos-traço em sistemas aquáticos estão sujeitos a diversas interações. Em sistemas aquáticos em regimes não-turbulentos, como em lagos, esses elementos podem interagir com outros solutos, formando complexos e permanecendo na forma dissolvida. Podem também se unir a partículas inorgânicas ou orgânicas por meio de adsorção e assimilação por microrganismos, ficando, nesse caso, na forma particulada. Uma vez particulado, o elemento-traço pode precipitar-se ou sedimentar-se no fundo do corpo d'água. Ele retornará à forma dissolvida por meio da mineralização da biota, desadsorção ou ressolubilização. O mais importante efeito da atividade microbiana no comportamento dos elementos-traço em solos vem da degradação da matéria orgânica e das reações de oxirredução. Próximo à interface água-sedimento, pode ocorrer uma zona anóxica<sup>(15)</sup>, de depleção de O<sub>2</sub>, onde reações de redução e dissolução de óxidos de Fe(III) e Mn(IV) do sedimento podem liberar metais catiônicos (p.e., Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) ou oxianions (p.e., AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) que se encontravam adsorvidos a eles (McArthur et al., 2004). Com a dissolução de compostos com os íons Fe<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> e sua liberação para a solução, eles podem ficar expostos às regiões óxicas

---

<sup>(15)</sup> Essas zonas anóxicas se formam devido ao consumo de O<sub>2</sub> pela decomposição de matéria orgânica por microrganismos presentes no fundo de lagos.

próximas à superfície e, com a presença de  $O_2$ , sofrem oxidação e reprecipitação, formando, novamente, óxidos de Fe(III) e Mn(IV), que podem adsorver-se a elementos-traço dissolvidos e, eventualmente, podem sedimentar-se no fundo do lago, ficando sujeitos a novos ciclos de redução e dissolução, e assim por diante (Figura 3). A dinâmica desses ciclos se deve à constante procura de um estado de equilíbrio entre as fases sólida e líquida, sendo fortemente influenciada pelos fenômenos naturais, como temperatura, vento e chuva, e pelo transporte de materiais orgânicos e inorgânicos para o corpo d'água, trazidos pelo vento e água.

Os meios de transferência de elementos-traço de um compartimento para outro também têm grande importância no entendimento da dinâmica desses elementos. Uma vez que os metais, geralmente, não se degradam, volatilizam ou decaem por fotólise, seu destino em sistemas aquáticos é, principalmente, controlado por processos de transporte. Os elementos-traço situados em ambientes de água corrente estão normalmente presentes na coluna d'água e sedimentos tanto na forma dissolvida quanto na particulada. Uma quantidade significativa da fração total de elementos-traço de um rio encontra-se normalmente na fração não-dissolvida, adsorvida à superfície



**Figura 3.** Representação esquemática do ciclo de elementos-traço em lagos.

Fonte: Adaptado de Stumm & Morgan (1996).

de partículas em suspensão. Dessa forma, as argilas e as partículas orgânicas, que têm alta capacidade de sorção de muitos compostos químicos, agem como meio de transporte de contaminantes nos sistemas aquáticos. Windom et al. (1991) relataram que a proporção dos elementos-traço encontrados em rios da costa leste dos EUA que estava ligada a partículas sólidas era de 62 % para Cd, 40 % para Cu, 90 % para Pb e 80 % para Zn. Essa alta proporção de elementos-traço na forma particulada é típica de grandes rios, que são relativamente não-poluídos e apresentam alta turbidez. Por sua vez, rios de águas claras, quando poluídos por elementos-traço, apresentam maior proporção desses elementos na forma iônica (dissolvida), quando comparados a rios de águas túrbidas (Stumm & Morgan, 1996).

Os elementos-traço estão normalmente presentes em concentrações muito baixas em sistemas aquáticos superficiais não-poluídos, usualmente na faixa de mol L<sup>-1</sup> a pmol L<sup>-1</sup>. As concentrações de elementos-traço encontradas em alguns grandes rios do mundo (Quadro 13) são bem inferiores àquelas sugeridas pelas agências ambientais como padrão de qualidade ou potabilidade de água (Quadro 14). Deve-se ressaltar que, pelo fato de esses elementos-traço estarem presentes em concentrações muito baixas (menos de uma parte por bilhão), a sua identificação e quantificação é um desafio adicional, só plenamente realizável em laboratórios com equipamentos adequados.

Quando se deseja determinar as propriedades de um elemento e sua reatividade com outros componentes em um sistema aquático, depara-se com a disparidade entre a enorme complexidade do sistema e a simplicidade dos meios de estudo disponíveis atualmente (Filella et al., 1995). Os modelos matemáticos geoquímicos são ferramentas importantes para prever algumas estimativas do comportamento dos elementos-traço em situações reais ou hipotéticas. Entretanto, esses modelos têm diversas limitações, sendo, entre outras, a falta de dados termodinâmicos das espécies relevantes a maior delas (Bourg, 1995).

A contaminação de sistemas aquáticos por elementos-traço é facilitada pela dispersão de materiais particulados no ambiente. Esses elementos, uma vez no ar ou no solo, são facilmente carregados para os sistemas aquáticos, podendo ficar disponíveis ou retidos nos sedimentos. A afinidade dos elementos-traço pelas partículas sólidas, as quais tendem a se sedimentar, controla o tempo de residência e a sua concentração na água (Stumm & Morgan, 1996). Assim como ocorre em solos, o pH tem grande influência no destino dos elementos-traço na coluna d'água, afetando sua solubilidade e sua capacidade de formar complexos. Para cátions metálicos,

**Quadro 13. Concentrações de elementos-traço dissolvidos em alguns rios do mundo**

Rio	Cádmio		Cobre		Chumbo		Zinco	
	nmol L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>						
Rios da costa leste dos EUA	0,095	0,011	0,17	0,011	0,11	0,023	13	0,85
Mississipi	0,12	0,013	23	1,5	-	-	3	0,2
Yangtzé	0,01	0,001	18-21	1,1-1,3	-	-	0,6-1,2	0,04-0,08
Amazonas	0,06	0,007	24	1,5	-	-	0,3-3,8	0,02-0,25
Orinoco	0,035	0,004	19	1,2	-	-	2	0,13

Adaptado de Stumm & Morgan (1996).

**Quadro 14. Padrões de potabilidade e, ou, qualidade da água pertinentes a elementos-traço estipulados por várias agências ambientais do mundo**

Elemento	Brasil <sup>(1)</sup>	Brasil <sup>(2)</sup>	EU <sup>(3)</sup>	OMS <sup>(4)</sup>	USEPA <sup>(5)</sup>
	mg L <sup>-1</sup>				
Al	0,2	0,2*	0,2	0,2	-
Sb	0,005	-	0,005	0,005	0,006
As	0,01	0,033	0,01	0,01	0,01
Ba	0,7	1,0	-	0,7	2
B	-	-	1	0,5	-
Cd	0,005	0,01	0,005	0,003	0,005
Pb	0,01	0,033	0,01	0,01	0,015
Co	2	0,013*	2	2	1,3
Cr	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1
Fe	0,3	5,0*	0,2	-	-
Fl	1,5	1,4	1,5	1,5	4,0
Mn	0,1	0,5	0,05	0,5	-
Hg	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002
Ni	-	0,025	0,02	0,02	-
Se	0,01	0,05	0,01	0,01	0,05
Zn	5	5	0,1-5	3	-

<sup>(1)</sup> Portaria nº 518, de 25/03/04, (padrões de potabilidade) (VMP - valores máximos permitidos). <sup>(2)</sup> Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 (Padrões de qualidade para água doce da classe III). [www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2005](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2005). \* = dissolvido. <sup>(3)</sup> Diretiva 98/83 CE do Conselho de 3/11/98 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. <sup>(4)</sup> Padrões de potabilidade recomendados pela Organização Mundial de Saúde; extraídos de Guidelines for drinking-water quality, 2.ed. Vol. 2 Health criteria and other supporting information, 1996 (p.940-949) e Addendum to Vol.2 . 1998 (p.281-283), Geneva, World Health Organization ([www.who.int/water\\_sanitation\\_health/GDWQ/Summary\\_tables/Tab2a.htm](http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Summary_tables/Tab2a.htm)). <sup>(5)</sup> USEPA (2002).

a concentração na forma dissolvida decresce com o aumento do pH, já que as formas precipitadas e adsorvidas são favorecidas em valores de pH mais baixos (Quadro 15).

### Quadro 15. Materiais particulados presentes em lagos e seu papel para regular a presença de elementos-traço em sistemas aquáticos

Material particulado	Características
Fitoplâncton e outros materiais biológicos	A superfície dos organismos tem grande afinidade por elementos-traço como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (formação de complexos de superfície). Organismos também absorvem e assimilam nutrientes (P, N, Si, S, etc.) e elementos-traço essenciais (p.e., Cu, Zn e Co) e outros que são confundidos como essenciais (p.e., Cd e $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Fitoplâncton é mineralizado na coluna d'água e no sedimento.
$\text{CaCO}_3$ (normalmente formado por precipitação em lagos)	Elementos-traço e $\text{PO}_4^{3-}$ são adsorvidos e podem ficar incorporados aos sedimentos. O efeito do $\text{CaCO}_3$ na remoção de elementos-traço é geralmente pequeno, mas pode ser importante onde efluentes são tratados com compostos de Ca.
Hidróxidos de Fe(III) (introduzidos ou formados dentro d'água)	Grande afinidade (formação de complexos de superfície) por cátions metálicos, $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_4^{4-}$ e oxiníons de As e Se. Óxidos de Fe(III), mesmo em pequena proporção, podem remover quantidades significativas de elementos-traço da coluna d'água. Na interface óxica-anóxica, óxidos de Fe(III) podem representar uma grande parte dos materiais particulados. O ciclo interno do Fe, por meio da dissolução redutiva e da oxidação-precipitação, está acoplado ao ciclo dos elementos-traço.
Óxidos de Mn (III, IV) (na sua maioria, formados dentro d'água)	Grande afinidade por elementos-traço e grande área superficial específica. Ciclo redox é importante para regular a concentração e as transformações de elementos-traço no fundo de lagos e nos sedimentos.
Silicatos e óxidos de Al	Troca iônica; ligação com $\text{PO}_4^{3-}$ e íons metálicos. O efeito na remoção de elementos-traço é pequeno, a não ser que estejam presentes em grande concentração no lago.

Adaptado de Stumm & Morgan (1996).

O pH do meio também tem grande influência sobre a dispersão ou floculação de partículas na água. As partículas suspensas que possuem cargas dependentes de pH são dispersas em valores de pH mais altos ou mais baixos que em valores de pH próximos ao seu ponto de carga zero (PCZ). Próximo a este ponto, as partículas floculam e precipitam. Quando se considera que em condições naturais existem partículas de diferentes composições, incluindo orgânicas e inorgânicas, com diferentes PCZs, elas floculam próximo ao seu ponto isoelétrico, i.e., o valor de pH onde a carga média das partículas em solução é mínima. O pH do meio, portanto, influencia não só as reações de adsorção e dessorção, mas também a turbidez<sup>(16)</sup> da água, que é importante na avaliação da biodisponibilidade de elementos-traço para os organismos aquáticos, pois a extensão de superfícies ativas das partículas suspensas compete com aquela de espécies de metais livres biologicamente disponíveis no corpo d'água.

<sup>(16)</sup> A turbidez da água, além de depender do ponto isoelétrico das partículas, também é dependente das mudanças no regime de fluxo do corpo d'água em questão.

Portanto, a absorção e a acumulação de elementos-traço pelos organismos aquáticos dependem, principalmente, da quantidade de elementos-traço livres ionizados, os quais são diretamente adsorvidos à sua superfície corporal. A forma de penetração desses elementos nos organismos pode ser tanto a partir de soluções (“efeito de banho”) como por meio da cadeia trófica. A contaminação por banho ocorre tanto nas algas unicelulares como nas pluricelulares. Esse mecanismo ocorre igualmente com a fauna aquática, cuja contaminação se dá, freqüentemente, pelo aparelho respiratório e intestinal.

Uma visão simplificada da toxicidade dos elementos-traço para os organismos aquáticos é muito difícil de ser demonstrada, mesmo quando se leva em consideração somente a toxicidade aguda, já que as doses letais variam muito entre espécies sistematicamente próximas (Bastos & Freitas, 2000). A concentração de elementos-traço nos organismos aquáticos é, por definição, a verdadeira quantidade desses elementos considerados biodisponíveis no corpo d’água (Schirmer, 1992). Os efeitos da concentração de elementos-traço nos sucessivos elos da cadeia trófica pela biomagnificação<sup>(17)</sup> afetam, conseqüentemente, o homem, por meio do pescado contaminado.

Outra forma de contaminação é a ingestão de água contaminada (Bastos & Freitas, 2000). Moraes & Jordão (2002), analisando dados sobre a real disponibilidade dos recursos hídricos e o reflexo de sua degradação na saúde humana e na quantidade de água potável disponível no Brasil, concluíram que os resultados são alarmantes. Percebe-se, com isso, que a manutenção da qualidade dos recursos hídricos merece total atenção. As medidas de controle vêm sendo tomadas, como é o caso das leis que determinam que o esgoto deve ser tratado, em vez de lançado aos rios sem o devido tratamento.

Embora o tratamento de esgotos seja uma realidade, as atividades de mineração são uma das principais causas de contaminação dos recursos hídricos. Resíduos de mineração que contêm minerais sulfetados, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), quando expostos a condições bem aeradas na superfície terrestre, sofrem oxidação, resultando em significativo abaixamento do pH

---

<sup>(17)</sup> Biomagnificação ocorre quando as espécies predadoras são contaminadas por elementos-traço (ou compostos tóxicos), pela ingestão de organismos previamente contaminados (pela bioacumulação). Bioacumulação ocorre quando um organismo é contaminado por elementos-traço (ou compostos tóxicos) que ficam retidos (não são expelidos pelo organismo).

das águas que drenam esses dejetos ( $\text{pH} < 2$ ). Conforme já demonstrado previamente neste texto, em condições de extrema acidez, os mecanismos de adsorção e precipitação de elementos-traço são menos eficientes. Assim, há aumento na concentração de elementos-traço livres nos sistemas aquáticos de drenagem desses dejetos (Mello & Abrahão, 1998). No Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais, em áreas afetadas por drenagem ácida oriunda de dejetos da mineração de ouro, Matschullat et al. (2000) encontraram teores de As na água de até  $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração esta muito superior àquela recomendada pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que é de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  As, para que a água seja considerada potável (Quadro 14). As conseqüências de tal contaminação assumem proporções bastante preocupantes, já que 64 % das crianças de comunidades próximas a esse local exibiram concentrações de As na urina acima do recomendado pela OMS (Matschullat et al., 2000). De acordo com esses autores, as crianças contaminaram-se pela ingestão de água e solo, o qual também possuía teores bastante elevados de As. Resultados semelhantes também foram encontrados por Veado et al. (2000a), numa área vizinha.

Esse fato é extremamente preocupante, já que o As é, junto com o F, o principal contaminante inorgânico dos sistemas aquáticos terrestres, com dezenas de milhões de vítimas por todo o mundo. A contaminação da água por As na América do Sul tem sido relatada em alguns estudos (Biggs et al., 1998; Kaiser, 1998); em países como Bangladesh, Índia e Vietnã, a contaminação natural por As de sistemas aquáticos subsuperficiais usados para irrigação e consumo humano está se transformando no mais crítico problema de saúde do século 21 (Dissanayake & Chandrajith, 1999; Gebel, 1999; Masud Karim, 2000; Berg et al., 2001; Christen, 2001). No caso particular de Bangladesh, esse problema ambiental e de saúde pública é considerado de dimensão muito mais séria e abrangente que aquele causado pelo acidente nuclear de Chernobyl (Clarke, 2001). No Vale do Aço, em Minas Gerais, os teores de diversos elementos-traço nos sistemas aquáticos superficiais estão bem acima dos limites de toxidez estabelecidos pela OMS (Jordão et al., 1996, 1999). É importante ressaltar, também, que um eficiente tratamento da água foi empregado, já que o teor de elementos-traço é consideravelmente menor na água potável (“da torneira”) que na de nascentes, ribeirões e rios, com exceção do Cu, provavelmente devido ao tipo de encanamento usado (Quadro 16).

Nas proximidades do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, Veado et al. (2000b) encontraram teores bastante baixos de elementos-traço na água

de um lago ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ): < 0,5, 1.100, 0,27, 0,5, 0,6, 0,7, < 0,02, 48, 0,7 e 1,5 para Cr, Fe, Co, Ni, Cu, As, Cs, Ba, La e Ce, respectivamente. Esses teores representam condições naturais, não contaminadas, dos sistemas aquáticos dessa região. A composição elementar muda totalmente quando se considera a água do Rio das Velhas, onde o teor de Cr chega a cerca de  $15 \mu\text{g L}^{-1}$ , devido a curtumes clandestinos. Além disso, um antigo depósito de dejetos de mineração é responsável pela elevação da concentração de As nas águas desse rio para  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  (Veado et al., 2000b). Veado et al. (2000c) analisaram forragens cultivadas em solos irrigados com águas do Rio das Velhas e também a urina e o leite de vacas alimentadas com tais forragens. Seus resultados fornecem um excelente exemplo de bioacumulação. As plantas forrageiras mostraram teores de Cr e As bem maiores que o esperado (os primeiros valores referem-se a plantas contaminadas e os segundos a sadias: 4,4 e  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  de As; 27 e  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr), o mesmo acontecendo com a urina dos animais (os primeiros valores referem-se a animais contaminados e os segundos a sadios: 0,4 e  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  de As; 0,5 e  $0,008 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr). Felizmente, amostras de leite ordenhado desses animais mostraram teores dentro do normal (<  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  de As e <  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr).

Outra fonte comum de contaminação dos sistemas aquáticos superficiais são os lixões. O chorume e a água que drena esses depósitos de lixo a céu aberto atingem facilmente os cursos d'água, levando consigo

**Quadro 16. Teor de elementos-traço em água potável (“da torneira”) e sistemas aquáticos superficiais no Vale do Aço, Minas Gerais (médias de várias repetições de vários sítios amostrados). Valores entre parênteses indicam amplitude dos dados**

Elemento-traço	Água potável	Sistema aquático superficial
	$\mu\text{g L}^{-1}$	
Al	37 (< 10-149)	200 (< 10-524)
Fe	121 (7-607)	844 (78-3.093)
Mn	41 (3-136)	146 (55-697)
Pb	1 (< 1-4)	30 (< 1-153)
Zn	30 (10-58)	115 (21-612)
Cu	11 (< 1-72)	8 (< 3-14)
Co	21 (< 1-64)	78 (7-113)
Cd	-	7 (< 3-13)
Cr	-	13 (6-46)

Fonte: Adaptado de Jordão et al. (1996, 1999).

contaminantes e patógenos dos mais diversos. O hábito de determinadas comunidades de utilizarem voçorocas como lixões agrava ainda mais a situação. Nessas condições, o transporte de contaminantes do lixo para o lençol freático é facilitado, já que as voçorocas são encontradas, normalmente, no nível do lençol freático e junto ao curso d'água. A ocorrência ou não de contaminação, contudo, depende largamente da qualidade e origem do lixo depositado. Lixões utilizados por indústrias de “fundo-de-quintal” (grandes e médias indústrias não só dispõem de seus próprios sistemas de descarte, como também são mais facilmente controladas), por exemplo, são uma fonte comum de elementos-traço. Já lixões onde predomina lixo doméstico raramente são fontes de elementos-traço.

Dados do monitoramento da qualidade da água em um ribeirão nas vizinhanças de um lixão localizado numa voçoroca em Nazareno (MG) (Zuliani, 2003) revelaram que este não afetava, em termos de contaminação por elementos-traço e outras substâncias inorgânicas, a qualidade da água de um ribeirão próximo. Ironicamente, a maior fonte de contaminação nesse ribeirão era o rebanho de gado de um agricultor local, cujo açude de dessedentação encontrava-se eutrofizado com  $\sim 0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de P. Felizmente, o ribeirão possui boa capacidade autodepurante, apresentando  $< 0,05 \text{ mg L}^{-1}$  de P a menos de 300 m a jusante do açude eutrofizado (Zuliani, 2003).

Uma das dificuldades no estudo de elementos-traço em sistemas aquáticos brasileiros é a quase inexistência de trabalhos que dêem uma visão geral sobre o problema. Destaca-se, entretanto, o projeto “Águas de Minas”, realizado em Minas Gerais pelos órgãos estaduais FEAM, IGAM e CETEC (<http://www.igam.mg.gov.br/aguas/htmls/index.htm>). Neste projeto, amostras de água de 242 locais estratégicos em todo o Estado de Minas Gerais têm sua qualidade avaliada trimestralmente, desde 1997. Entre 18 e 50 determinações de qualidade são avaliadas nessas amostras, o que permite uma visão bastante completa da qualidade da água em Minas Gerais. A Bacia do Rio Grande é a que apresenta maior índice de contaminação por substâncias tóxicas em Minas Gerais, incluindo elementos-traço e outros. A situação é particularmente séria no caso de Al, que é relacionado ao mal de Alzheimer. Todos os pontos amostrados nesta bacia mostraram teores  $> 0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de Al, sendo o valor máximo recomendado para água potável de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  de Al (Brasil, 2000). Resultados semelhantes foram também observados por Veado et al. (2000a) para o Rio das Velhas (Bacia do São Francisco), em Minas Gerais.

Em outros Estados brasileiros, não foi possível encontrar informações que possibilitassem visualizar um quadro geral da qualidade da água. No entanto, existem bons trabalhos realizados localmente, alguns dos quais são discutidos a seguir.

Conforme descrito anteriormente, atividades de mineração são um dos principais agentes contaminantes dos sistemas aquáticos superficiais com elementos-traço. Contudo, atividades agrícolas também têm sua parcela de responsabilidade, principalmente devido ao uso de pesticidas contendo elementos-traço. Esse fator contribui para a dispersão de metais pesados no ambiente, em especial na água, principalmente quando está associado a práticas agrícolas inadequadas. Severo et al. (1999) encontraram  $\sim 20 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu em águas de rios que drenam áreas plantadas com cacauzeiro na Bahia.

A maior parte dos trabalhos aqui citados analisou rios e ribeirões de porte grande ou médio. Nesses sistemas aquáticos, o contaminante é diluído e os efeitos poluentes são minimizados. Obviamente, quanto menor o curso d'água, maior é a influência da contaminação pelo uso dado às terras do entorno. Por esse motivo, num córrego do município de Paty do Alferes (RJ), Ramalho et al. (2000) encontraram altíssimos teores de elementos-traço em águas ( $\text{mg L}^{-1}$ ): 0,98, 0,11, 0,59, 0,05, 0,03, 0,21 e 0,43 para Zn, Cd, Ni, Pb, Co, Cu e Mn, respectivamente. Esse córrego drena uma microbacia intensamente utilizada pelo cultivo de tomateiros, onde as aplicações de pesticidas são freqüentes. As amostras de água e dos açudes que cortam a microbacia apresentaram valores bastante acima dos padrões máximos estabelecidos para a água potável, concordando com o que Núñez et al. (1999) observaram quando estudaram a mesma área. Esses autores compararam, na mesma área, o efeito de diferentes sistemas de preparo do solo na contaminação de solo, sedimentos e água por elementos-traço e verificaram que alguns sistemas de preparo, por facilitarem a erosão e o conseqüente carreamento de sedimentos para sistemas aquáticos, aumentam a concentração de elementos-traço disponíveis na água. O sistema de preparo de solo com aração morro abaixo e queima dos restos de vegetais – sistema típico da região, por provocar mais erosão que os outros – levou a contaminação da água do córrego e do açude por Cd, Ni, Pb, Zn e Mn muito mais alta que aquela provocada pelos outros sistemas de preparo de solo.

Provavelmente, o elemento-traço que mais causa problemas em sistemas aquáticos brasileiros é o Hg. Estima-se que dezenas de milhares de brasileiros estejam contaminados por Hg, principalmente na Amazônia

(Barbosa, 1997). Os sistemas aquáticos não contaminados em Minas Gerais e na Amazônia apresentam  $< 0,005 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg (Matschullat et al., 2000; Roulet et al., 2000). Mesmo os sistemas aquáticos contaminados próximos (100 m) a garimpos que usam Hg em amálgamas apresentaram apenas  $\sim 0,015 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg (Lechler et al., 2000), valor este bastante abaixo do recomendado para água potável pelo Ministério da Saúde, que é de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg (Quadro 14). As atividades de mineração de ouro aumentam enormemente a quantidade de partículas em suspensão na água dos rios, as quais prontamente adsorvem o Hg e se sedimentam. Assim, o quadro de contaminação muda consideravelmente quando se considera a quantidade de sedimentos em suspensão nessas áreas. Enquanto sedimentos, pouco ou não contaminados, de outras regiões do mundo têm  $< 0,06 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg (Rice, 1999), sedimentos de rios amazônicos a jusante de garimpos podem apresentar  $> 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg (Lechler et al., 2000).

A relação entre a mineração de ouro e a exposição humana ao Hg na Amazônia está bem estabelecida (Barbosa, 1997). No entanto, têm sido encontrados teores relativamente altos de Hg em peixes e na população amazônica mesmo em áreas distantes de garimpos. Uma série de trabalhos recentes demonstram que a geoquímica do Hg na Amazônia é mais complexa do que se imaginava inicialmente (Roulet et al., 1998; Lechler et al., 2000; Roulet et al., 2000). De acordo com esses trabalhos, os solos da Amazônia seriam levemente enriquecidos em Hg por causas naturais, quando comparados aos de outras regiões do mundo:  $0,1\text{--}0,25 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg na Amazônia e  $< 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg em outras regiões, de acordo com Roulet et al. (1998). Nos solos da Amazônia, o Hg estaria adsorvido principalmente a hidróxidos de Fe (Roulet et al., 1998). O desmatamento e a erosão aumentam a quantidade de partículas de solo ricas em Hg que entram nos cursos d'água, as quais reduziriam e liberariam o Hg na água. Uma vez na água, o Hg biomagnifica-se até os níveis superiores da cadeia trófica.

Além de interessantes, os estudos da biogeoquímica do Hg na Amazônia ressaltam também a importância de uma avaliação mais ampla, englobando solos, sedimentos e sistemas aquáticos, em estudos de contaminação ambiental por elementos-traço. Adicionalmente, a medição confiável de elementos-traço é muito mais fácil em solos e sedimentos que em sistemas aquáticos, mesmo quando contaminados, por uma questão de limite de detecção instrumental.

Além disso, enquanto a análise da água fornece um quadro momentâneo da situação, os sedimentos depositados no fundo de rios e lagos guardam

um registro histórico da contaminação de um corpo d'água. Em um lago do Estado do Rio Janeiro, Silva & Rezende (2002) não só mediram o teor de elementos-traço nos sedimentos, como também a data de sua deposição. Os resultados desses autores mostraram que, naquele lago, a maior quantidade de elementos-traço adicionada por ano ocorreu entre as décadas de 1950 e 1960. Desde então, a entrada de elementos-traço no lago diminuiu, com exceção de um grande aporte ao redor de 1980. Esse quadro coincide, em linhas gerais, com a evolução industrial e agrícola da área circunvizinha ao lago (Silva & Rezende, 2002). Além de fornecer informações de interesse histórico-acadêmico, a análise de sedimentos permite solucionar questões a respeito de "passivos ambientais". Por exemplo, em um caso de contaminação ambiental, não é possível saber se determinada atividade agrícola ou industrial estava contaminando o ambiente em anos passados apenas com os resultados de análises da água contaminada. A análise criteriosa de sedimentos permite responder a essa questão. Silva et al. (2000b) investigaram se houve ou não contaminação com elementos-traço num lago em Camaçari (BA) dez anos depois de os eventos contaminantes terem ocorrido. O potencial desses procedimentos e análises na solução de disputas jurídicas de caráter ambiental é obviamente enorme.

A deposição dos elementos-traço no sedimento dos sistemas aquáticos deve ser observada cuidadosamente num programa de monitoramento, de forma a avaliar sua dispersão, disponibilidade e absorção pela biota. Quando se pretende a recuperação dos sistemas aquáticos já contaminados e a preservação dos não-degradados, há necessidade de identificação de fontes poluidoras, bem como do monitoramento das áreas. O monitoramento caracteriza a qualidade dos sistemas aquáticos, acompanha o processo de poluição e depuração do rio e, ainda, é uma grande fonte de dados para planejamento do uso e ocupação do solo, de forma a minimizar cargas poluidoras. Infelizmente, as agências de financiamento à pesquisa no Brasil relutam muitas vezes em sequer considerar programas de monitoramento como projetos de pesquisas aptos a solicitar auxílio financeiro.

Apesar da importância da análise dos sedimentos, o monitoramento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas tem sido realizado por muitos pesquisadores e instituições, por ter efeito direto na saúde da população. Os resultados de Freitas et al. (2001) mostraram que a qualidade da água de poços e da rede de abastecimento consumida em duas microrregiões dos municípios de Duque de Caxias e São Gonçalo (RJ)

apresentou diversos problemas. Mais de 50 % das amostras de água de poços revelaram contaminação por coliformes fecais e mais de 30 % das amostras coletadas em Duque de Caxias apresentaram teor de nitrato acima do limite permissível ( $10 \text{ mg L}^{-1}$  de N, Resolução FUNASA 1469/01). Os resultados mostraram também que 75 a 100 %, dependendo da localidade, das amostras tinham Al acima do limite permissível. A concomitante presença de Fe e Mn livres em águas de poços em valores acima dos normais poderia ter origem natural. No entanto, poderia também estar sendo provocada pela poluição antropogênica, em consequência da presença de lixões, valas negras e grande número de fossas da região. A composição desse cenário é crítica, levando a uma contaminação do lençol freático pelo líquido contaminado que percola através do solo. Este líquido, ao entrar em contato com o lençol subterrâneo, altera o pH do meio, podendo mobilizar elementos-traço que estavam contidos em partículas em suspensão, que passam para a forma dissolvida na água (Freitas et al., 2001).

O monitoramento, portanto, constitui uma ferramenta útil para o conhecimento da situação da qualidade dos sistemas aquáticos, bem como da concentração de elementos-traço em águas superficiais e tem sido usado como estratégia para caracterização de bacias hidrográficas. Yabe & Oliveira (1998) realizaram um trabalho de monitoramento e determinaram, em águas do ribeirão Cambé (RS), a concentração de vários elementos-traço, entre eles Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Esses autores puderam avaliar se as diversas atividades econômicas estabelecidas às margens do ribeirão apresentavam algum dano ao ambiente. As coletas foram realizadas em locais selecionados, que poderiam sofrer uma possível interferência antrópica. Os resultados foram:  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  de Pb no manancial (ponto de referência, assumido como não contaminado, apesar de alto),  $4.504 \mu\text{g L}^{-1}$  de Pb junto a uma fábrica de baterias e  $510 \mu\text{g L}^{-1}$  de Pb a jusante desta fábrica. Por sua vez, um curtume localizado nesse ribeirão não parece causar contaminação, já que os valores encontrados para Cr (o principal poluente em curtumes) foram de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr no manancial e  $35 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr junto ao curtume.

Infelizmente, mesmo com a excelente legislação ambiental brasileira e muitas técnicas que possibilitam minimizar as fontes de poluição, ainda acontecem alguns casos de grande impacto ambiental, por acidente ou negligência, que provocam danos ao ambiente e às pessoas. Para o conhecimento de casos adicionais de contaminação por elementos-traço no Brasil, segundo o relatório de crimes ambientais corporativos do Greenpeace (jun/02), sugere-se uma consulta a <http://greenpeace.terra.com.br>.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

1. A preocupação com a alta toxicidade de alguns elementos-traço para homens, animais e plantas tem crescido com o aumento das áreas contaminadas por esses elementos. Em vista do perigo da acumulação crônica de alguns desses elementos no corpo humano, os fatores que influenciam sua concentração nos componentes da dieta humana são de grande importância, principalmente o enriquecimento antrópico de elementos-traço em solos, uma vez que a concentração natural de elementos-traço na litosfera é geralmente muito baixa (Alloway, 1990).

2. À medida que o conhecimento acerca da remediação de locais contaminados aumenta, novos métodos para descontaminação, mais efetivos e permanentes, tornam-se disponíveis. A cada ano, surgem inúmeras técnicas inovadoras para remediação de solos e sistemas aquáticos contaminados, porém a falta de um histórico de uso ao longo dos anos torna imprecisas as informações acerca de sua eficiência e aplicabilidade. Isso faz com que o processo de escolha da técnica mais apropriada para um determinado sítio seja demorado e arriscado. No entanto, muitas dessas técnicas estão sendo usadas com sucesso nos EUA, no Canadá e na União Européia. Grande parte das técnicas para remediação de áreas contaminadas é desenvolvida para resolver problemas locais de contaminação, devendo ser adaptadas em função da variação das condições do meio. Assim, a caracterização das áreas contaminadas é de importância fundamental na escolha da técnica mais apropriada.

3. A minimização dos impactos causados pela poluição do solo e da água é fundamental para a melhoria da qualidade ambiental e para o *desenvolvimento sustentável*, entendido como “aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de atender às suas próprias necessidades” (Allenby, 1999). Nesse contexto, um melhor entendimento dos processos que controlam a disponibilidade e a mobilidade de elementos-traço em solos e na água é essencial para a predição de seu transporte no meio ambiente e para o entendimento do seu ciclo biogeoquímico, visando à redução de possíveis efeitos deletérios sobre a saúde humana e a qualidade ambiental.

## LITERATURA CITADA

ALI, M.A. & DZOMBAK, D.A. Effects of simple organic acids on sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:291-304, 1996.

- ALLENBY, B.R. *Industrial ecology: policy framework and implementation*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1999. 308p.
- ALLOWAY, B.J. The origin of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley & Sons, 1990. p.29-39.
- ALLOWAY, B.J. & DAVIES, B.E. Trace element content of soils affected by base metal mining in Wales. *Geoderma*, 5:197-208, 1971.
- ANDREOLI, C.V. & PEGORINI, E.S. Gestão pública do uso agrícola do lodo de esgoto. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A., eds. *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2000. p.281-312.
- ARTAXO, P.; CAMPOS, R.C.; FERNANDES, E.T.; MARTINS, J.V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M.T. & MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmosp. Environ.*, 34:4085-4096, 2000.
- ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Control. 2003 CERCLA priority list of hazardous substances. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/clist.html>. Acesso em 17 abr. 2005.
- BARBOSA, A.C. Mercury in Brazil: Present or future risks? *Ci. Cult.*, 49:111-116, 1997.
- BARROW, N.J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. *Adv. Agron.*, 38:183-230, 1985.
- BARROW, N.J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soil. *Aust. J. Soil Res.*, 27:475-492, 1989.
- BASTA, N.T. & TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Sci.*, 153:195-204, 1992.
- BASTOS, A.C.S. & FREITAS, A.C. Agentes e processos de interferência, degradação e dano ambiental. In: CUNHA, S.B. & GERRA, A.J.T., eds. *Avaliação e perícia ambiental*. 2.ed. Rio de Janeiro, Bertrand Brasil, 2000. p.17-75.
- BERG, M.; TRAN, H.C.; NGUYEN, T.C.; PHAM, H.V.; SCHERTENLEIB, R. & GIGER, W. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat. *Environ. Sci. Technol.*, 35:2621-2626, 2001.
- BIGGS, M.L.; HAQUE, R.; MOORE, L.; SMITH, A.; FERRECCIO, C. & HOPENHAYN-RICH, C. Arsenic-laced water in Chile. *Science*, 281:783, 1998.
- BINGHAM, F.T.; PAGE, A.L.; MAHLER, R.J. & GANJE, T.J. Cadmium availability to rice in sludge-amended soil under "flood" and "nonflood" Culture. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:715-720, 1976.
- BOURG, A.C.M. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. In: SOLOMONS, W.; FORSTNER, U.; MADER, P., *Heavy metals: problems and solutions*. Berlin, Springer Verlag, 1995. 18-29p
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469/GM. <http://www.saude.gov.br/doc/Portarias/2000/f%201469%20Agua%20REPUBLICA%C7%C3O.rtf>. 2000.
- BUFFLE, J. The ecological role of aquatic organic and inorganic components, deduced from their nature, circulation and interactions. In: BROEKAERT, J.A.C.; GUCER, S. & ADAMS, F., eds. *Metal speciation in the environment*. Berlin, Springer Verlag, 1990. 469-501p.

- BUTLER, P.C. & BRAY, R.H. Effect of zinc quelate of ethylenediaminetetraacetic acid on plant uptake of zinc and other heavy metals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 20:348-351, 1956.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. & DECHEN, A.R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 6:83-88, 1982.
- CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M. & CURI, N. Baseline concentrations of heavy metals in Brazilian Latosols. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 34:547-557, 2003.
- CAMPOS, M.L. Reações do arsênio em Latossolos brasileiros de potencial agrícola e comparação de extratores. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2004. 95p. (Tese de Doutorado)
- CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J. & ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesq. Agropec. Bras.*, 40:361-367, 2005.
- CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. & ARNONE, A.D. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 35:2087-2095, 2004.
- CHANEY, R.; BROWN, S.L. & ANGLE, J.S. Soil-root interface; Ecosystem health and human food-chain protection. In: HUANG, P.M., ed. *Soil chemistry and ecosystem health*. Madison, Soil Science Society of America, 1998. p.279-311. (SSSA Special Publication, 52)
- CHEN, M.; MA, L.Q.; HOOGEWEG, C.G. & HARRIS, W.G. Arsenic background concentrations in Florida, U.S.A. surface soils: Determination and interpretation. *Environ. Forensics*, 2:117-126, 2001.
- CHRISTEN, K. The arsenic threat worsens. *Environ. Sci. Technol.*, 35:286-291, 2001.
- CLAIBORNE, W. Beethoven: a life undone by heavy metal? *Washington Post*, 18 de outubro de 2000. (disponível em <http://www.washingtonpost.com/ac2/wp-dyn/A25895-2000-Oct17>)
- CLARKE, T. Bangladesh is to sue over arsenic poisoning. *Nature*, 413:556, 2001.
- Cnn.com. Napoleon poison theory revived. 01 de junho de 2001. Disponível em <http://www.cnn.com/2001/WORLD/europe/06/01/napoleon.poisoning/index.html>. Acesso em 17 abr. 2005.
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:153-158, 1987.
- DAVIS, A.; SHERWIN, D.; DITMARS, R. & HOENKE, K.A. An analysis of soil arsenic records of decision. *Environ. Sci. Technol.*, 35:2401-2406, 2001.
- DEMUMBRUM, L.E. & JACKSON, M.L. Infrared absorption evidence on exchange reaction mechanism of copper and zinc with layer silicate clays and peat. *Soil Sci. Soc. Proc.*, 20:335-337, 1956.
- DISSANAYAKE, C.B. & CHANDRAJITH, R. Medical geochemistry of tropical environments. *Earth Sci. Rev.*, 47:219-58, 1999.

- DUFFUS, J.H. "Heavy metals" - a meaningless term. *Chem. Intern. Res.* 23:163-167, 2001.
- ELLS, V.R. & MARSHALL, C.E. The determination of exchangeable bases by the Lundegardh spectrographic method. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 4:131-135, 1939.
- ESSINGTON, M.E. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. Boca Raton, CRC Press, 2004. 534p.
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY - EEA. EEA history in short. Disponível em [http://org.eea.eu.int/documents/ar1997/ar97\\_history.html](http://org.eea.eu.int/documents/ar1997/ar97_history.html). Acesso em 17 abr. 2005.
- FAGERIA, N.K.; ZIMMERMANN, F.I.P. & LOPES, A.M. Resposta do arroz irrigado à aplicação de fósforo, zinco e calcário. *R. Bras. Ci. Solo*, 1:72-76, 1977.
- FILELLA, M.; TOWN, R. & BUFFLE, J. Speciation in fresh waters. In: URE, A.M. & DAVIDSON, C.M., eds. *Chemical speciation in the environment*. New York, Blackie Academic & Professional, 1995. 169-200.
- FREITAS, M.B.; BRILHANTE, O.M. & ALMEIDA, L.M. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do estado do Rio de Janeiro; enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. *Cad. Saúde Pública*, 17:651-660, 2001.
- GAO, Y. & MUCCI, A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65:2361-2378, 2001.
- GEBEL, T.W. Arsenic and drinking water contamination. *Science*, 283:1455, 1999.
- GUERREIRO, C.R. & VASSILIEFF, I. 1º Relatório da avaliação do impacto na saúde dos moradores do Recanto dos Pássaros, referente a contaminação ambiental do antigo site Shell – Química, Município de Paulínia - SP – BR. Prefeitura Municipal de Paulínia, Secretaria da Saúde, Vigilância à Saúde, 2001. 30p. (disponível em <http://sites.uol.com.br/acpo94/SSPaulinia.htm>)
- GUILHERME, L.R.G. Fundamentos da análise de risco. In: BORÉM, A., ed. *Biotecnologia e meio ambiente*. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2004. p.119-146.
- GUILHERME, L.R.G. & ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics in two oxide-rich soils (Oxisols): effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A., ed. *Adsorption of metals by geomedial: variables, mechanisms, and model applications*. San Diego, Academic Press, 1998. p.209-228.
- HART, B.T. & LAKE, P.S. Studies of heavy metal pollution in Australia with particular emphasis on aquatic systems In: HUTCHINSON, T.C. & MEEMA, K.M., eds. *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*. Scope 31. New York, John Wiley & Sons, 1987. p.187-216.
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:47-51, 1983.
- HARTER, R.D. & NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.*, 55:219-263, 1995.
- HAYES, K.F. & TRAINA, S.J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M., ed. *Soil chemistry and ecosystem health*. Madison, Soil Science Society of America, 1998. p.45-84. (SSSA Special Publication, 52)

- HERING, J.G. Implications of complexation, sorption and dissolution kinetics for metal transport in soils. In: ALLEN, H.E.; HUANG, C.P.; BAILEY, G.W. & BEWERS, A.R., eds. Metal speciation and contamination of soil. Boca Raton, Lewis Publishers, 1995. p.59-83.
- HESTERBERG, D. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 67:121-133, 1998.
- HIEMSTRA T. & van RIEMSDIJK W.H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. *J. Coll. Int. Sci.*, 210:182-193, 1999.
- JOFFE, J.S. & McLEAN, H.C. Probable influence of anions on aluminum solubility in soils. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 1., Washington, 1927. Proceedings and papers. Washington, International Society of Soil Science, 1928. v. 2, Commission 2. p. 230-255.
- JORDÃO, C.P.; PEREIRA, J.C.; BRUNE, W.; PEREIRA, J.L. & BRAATHEN, P.C. Heavy metal dispersion from industrial wastes in the Vale do Aço, Minas Gerais, Brasil. *Environ. Technol.*, 17:489-500, 1996.
- JORDÃO, C.P.; PEREIRA, J.L.; JHAM, G.N. & BELLATO, C.R. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. *Environ. Technol.*, 20:489-498, 1999.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- KAISER, J. Toxicologists shed new light on old poisons. *Science*, 279:1850-1851, 1998.
- KASUYA, M. Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan. *Water Sci. Technol.*, 42:147-154, 2000.
- KNOX, A.S.; GAMERDINGER, A.P.; ADRIANO, D.C.; KOLKA, R.K. & KAPLAN, D.I. Sources and practices contributing to soil contamination. In: ADRIANO, D.C.; BOLLAG, J.M.; FRANKENBERGER JR., W.T. & SIMS, R.C., eds. Bioremediation of contaminated soils. Madison, ASA/CSSA/SSSA, 1999. p.53-89. (Agronomy Monograph, 37)
- LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; LACERDA, L.D.; VINSON, D.; BONZONGO, J.C.; LYONS, W.B. & WARWICK, J.J. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *Sci. Total Environ.*, 260:87-96, 2000.
- LEPP, N. & GOBRAN, G.R., eds. Proceedings of the 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. v.1, n.1, 2003. 303p. Disponível em <http://www.eom.slu.se/personal/george/7thICOBTE/documentation/Volume%201-I.pdf>. Acesso em 17 abr. 2005.
- LIU, F.; CRISTOFARO, A.; VIOLANTE, A. & CRISTOFARO, A. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite. *Soil Sci.*, 166:197-208, 2001.
- MAGALHÃES, V.F. & PFEIFFER, W.C. Arsenic concentration in sediments near a metallurgical plant (Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *J. Geochem. Explor.*, 52:175-181, 1995.
- Tópicos Ci. Solo, 4:345-390, 2005

- MAGALHÃES, V.F.; CARVALHO, C.E.V. & PFEIFFER, W.C. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, se, Brazil. *Water Air Soil Poll.*, 129:83-90, 2001.
- MANNING, B.A. & GOLDBERG, S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:121-131, 1996.
- MARQUES, J.J.G.S.M. Trace element distributions in Brazilian cerrado soils at the landscape and micrometer scales. West Lafayette, Purdue University, 2000. 173p. (Tese de Doutorado)
- MARQUES, J.J.G.S.M.; SCHULZE, D.G.; CURI, N. & MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma*, 121:31-43, 2004.
- MASUD KARIM, M.D. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh, *Water Res.*, 34:304-310, 2000.
- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, T. & SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Appl. Geochem.*, 15:181-190, 2000.
- McARTHUR, J.M.; BANERJEE, D.M.; HUDSON-EDWARDS, K.A.; MISHRA, R.; PUROHIT, R.; RAVENSCROFT, P.; CRONIN, A.; HOWARTH, R.J.; CHATTERJEE, A.; TALUKDER, T.; LOWRY, D.; HOUGHTON, S. & CHADHA, D.K. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Appl. Geochem.*, 19:1255-1293, 2004.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10:1-56, 1989.
- McBRIDE, M.B. & SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 32:139-156, 2001.
- MELAMED, R.; JURINAK, J.J. & DUDLEY, L.M. Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59:1289-1294, 1995.
- MELLO, J.W.V. & ABRAHÃO, W.A.P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V., eds. Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. p.45-57.
- MILLMAN, A.P. Biogeochemical investigations in areas of copper-tin mineralization in south-west England. *Geoch. Cosmoc. Acta.*, 12:85-93, 1957.
- MORAES, D.S.L. & JORDÃO, B.Q. Degradação dos recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. *R. Saúde Pública*, 36:370-74, 2002.
- NALOVIC, L. & PINTA, M. Recherches sur les éléments traces dans les sols tropicaux: Étude de quelques sols de Madagascar. *Geoderma*, 3:117-132, 1969.
- Tópicos Ci. Solo, 4:345-390, 2005

- NRIAGU, J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338:47-49, 1989.
- NRIAGU, J.O. & PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature*, 333:134-139, 1988.
- NRIAGU, J.O. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279:409-411, 1979.
- NSW EPA. Environmental guidelines: use and disposal of biosolids products. Chatswood, NSW Environment Protection Authority, 1997. 109p.
- NÚÑEZ, J.E.V.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; PALMIERI, F. & MESQUITA, A.A. Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:981-990, 1999.
- OLSON, O.E. & MOXON, A.L. The availability, to crop plants, of different forms of selenium in the soil. *Soil Sci.*, 47:305-315, 1939.
- ORGANIZAÇÃO MUNCIAL DE SAÚDE - OMS. Guidelines for drinking-water quality. Recommendations, 2.ed., Geneva, WHO, 1993. v.1.
- PIERANGELI, M.A.P., GUILHERME, L.R.G., OLIVEIRA, L.R., CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 38:737-745, 2003.
- PIERANGELI, M.A.P., GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M. & COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 2005. No prelo.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; ANDERSON, S.J. & LIMA, J.M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:377-384, 2004.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:269-277, 2001a.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:279-288, 2001b.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 36:1077-1084, 2001c.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T. & VANCE, G.F. *Soils and environmental quality*. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994. 313p.
- POMBO, L.C. & KLAMT, E. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do estado do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 10:191-194, 1986.
- PRATT, P.F. & BRADFORD, G.R. Separation and determination of total copper and zinc in sols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 22:399-403, 1958.
- Tópicos Ci. Solo, 4:345-390, 2005

- RAMALHO, J.F.G.P.; SOBRINHO, N.M.B.A. & VELLOSO, A.C.X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesq. Agropec. Bras.*, 35:1289-303, 2000.
- RICE, K.C. Trace-element concentrations in streambed sediment across the conterminous United States. *Environ. Sci. Technol.*, 33:2499-504, 1999.
- RIETRA, R.P.J.J.; HIEMSTRA, T. & van RIEMSDIJK, W.H. The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63:3009-3015, 1999.
- ROGERS, L.H. Determination of exchangeable bases with the air-acetylene flame and quartz photoelectric spectrophotometer. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 12:124-126, 1947.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; GUIMARÃES, J.R.D. & RHEAULT, I. Methylmercury in water, seston, epiphyton of an Amazonian river and its floodplain, Tapajós River, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 261:43-59, 2000.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHEAULT, I.; FARELLA, N.; DE JESUS DA SILVA, E.; DEZENCOURT, J.; SOUSA PASSOS, C.J.; SANTOS SOARES, G.; GUIMARÃES, J.R.; MERGLER, D. & AMORIM, M. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River valley, Pará State, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 223:1-24, 1998.
- SCHIRMER, M. Factors affecting heavy metal bioavailability in polluted rivers. In: MERIAN, E. & HAERDI, W., eds. *Metal compounds in environment and life: Interrelation between chemistry and biology*. Great Britain, Science and Technology Letters, 1992. p.109-116.
- SEVERO, M.I.G.; OLIVEIRA, A.H.; VEADO, M.A.R.V.; VEADO, J.C.C.; CARVALHO, F.R. & REVEL, G. Determination of Cr, Cu and REEs elements in the Cachoeira basin-Brazil, In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ENVIRONMENTAL GEOCHEMICA TROPICAL, 3., Nova Friburgo, 1999. 5p.
- SILVA, E.M.; NAVARRO, M.F.T.; BARROS, A.F.; MOTA, M.F.V. & CHASTINET, C.B.A. Metals in the sediments of Jauá Lake (Camaçari, Bahia, Brazil) following an episode of industrial contamination. *Aq. Ecosys. Health Managem.*, 3:509-514, 2000b.
- SILVA, J.; FREITAS, T.R.O.; HEUSER, V.; MARINHO, J.R.; BITTENCOURT, F.; CERSKI, C.T.S.; KLIEMANN, L.M. & ERDTMANN, B. Effects of chronic exposure to coal in wild rodents (*Ctenomys torquatus*) evaluated by multiple methods and tissues. *Mutation Res. Genetic Toxicol. Environ. Mutag.*, 470:39-51, 2000a.
- SILVA, M.A.L. & REZENDE, C.E. Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. *Sci. Total Environ.*, 292:121-128, 2002.
- SPARKS, D.L. *Environmental soil chemistry*. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.
- SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1984. 234p.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3.ed. New York, John Wiley & Sons, 1996. 1022p.
- Tópicos Ci. Solo, 4:345-390, 2005

- TAKIZAWA, Y. Understanding Minamata disease and strategies to prevent further environmental contamination by methylmercury. *Water Sci. Technol.*, 42:139-146, 2000.
- TAAK-TORNISIELO, S.M.; GOBBI, N.; FORESTI, C. & LIMA, S.T. *Análise ambiental: Estratégias e ações*. São Paulo, Lis, 1995. 381p.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. National primary drinking water standards. United States Environmental Protection Agency/Office of Water. EPA 816-F-02-013, 2002. 5p.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Background report on fertilizer use, contaminants and regulations. United States Environ. Protec. Agency/Office of Pollution Prevention and Toxics. EPA, 747-R-98-003, 1999. 395p.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Timeline. Disponível em <http://www.epa.gov/history/timeline/index.htm>. Acesso em 17 abr. 2005.
- URE, A.M. & DAVIDSON, C.M. Introduction to speciation. In: URE, A.M. & DAVIDSON, C.M., eds. *Chemical speciation in the environment*. New York, Blackie Academic & Professional, 1995. p.1-5.
- VEADO, M.A.R.V.; OLIVEIRA, A.H.; REVEL, G.; PINTE, G.; AYRAULT, S. & TOULHOAT, P. Study of water and sediment interactions in the Das Velhas River, Brazil - major and trace elements. *Wat. SA*, 26:255-261, 2000a.
- VEADO, M.A.R.V.; OLIVEIRA, A.H.; VEADO, J.C.C.; REVEL, G. & PINTE, G. Analysis and distribution of metals in the Paraopeba and the Das Velhas Rivers, Brazil. *Wat. SA*, 26:249-254, 2000b.
- VEADO, M.A.R.V.; VEADO, J.C.C.; OLIVEIRA, A.H.; MENEZES, M.A.B.C. & MELO, M.M. Estudo de forragem, urina e leite bovino, na região ribeirinha do Rio das Velhas, Curvelo - Minas Gerais. In: *ENCONTRO NACIONAL APLICAÇÕES NUCLEARES*, 5., Rio de Janeiro, 2000. Rio de Janeiro, 2000c. 6p.
- WILCKE, W.; LILIENFEIN, J.; LIMA, S.C. & ZECH, W. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 162:539-548, 1999.
- WINDOM, H.L.; BYRD, T.; SMITH, R.G. & HUANG, F. Inadequacy of NAS-QUAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. *Environ. Sci. Technol.*, 25:1137-1142, 1991.
- WOOD, J.M. & WANG, H.K. Microbial resistance to heavy metals. *Environmental Sci. Technol.*, 17:82a-90a, 1983.
- YABE, M.J.S. & OLIVEIRA, E. Metais pesados em água superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Química Nova*, 21:551-561, 1998.
- ZULIANI, D.Q. Balanço geoquímico em plantações de eucalipto e caracterização de águas superficiais próximas a depósito de lixo: Estudos de casos. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2003. 96p. (Tese de Mestrado)