

Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito

Comparison among methods of extraction of cadmium, copper and zinc in soils derived of basalt and granite-migmatite in Santa Catarina, Brazil

Michelle Pelozato¹, Camila Hugen², Mari Lucia Campos^{3*}, Jaime Antonio de Almeida³, Cristian Berto da Silveira³, David José Miquelluti³, Maurício César de Souza⁴

Recebido em 11/12/2009; aprovado em 08/09/2010.

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi comparar as metodologias analíticas USEPA 3050 B, Tedesco ($H_2SO_4 + H_2O_2$) e Água Régia na abertura de amostras de solos para a determinação dos teores de Cd, Cu e Zn em solos coletados em locais sem contaminação antrópica intencional. Foram utilizados amostras do horizonte superficial de três solos da Serra Leste (PVA(m), PVA(g) e PAd) e três solos do Oeste (MT, NV e LB) do Estado de Santa Catarina. A quantificação dos teores de Cd, Cu e Zn foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama. Os métodos diferiram significativamente, sendo que, o método USEPA 3050 B foi capaz de extrair as maiores quantidades de Cd, Cu e Zn dos solos derivados de rochas máficas, avaliadas neste trabalho.

PALAVRAS - CHAVE: metais pesados, métodos extratores, solos.

SUMMARY

The objective of this work was to compare the analytical methodologies USEPA 3050 B, Tedesco ($H_2SO_4 + H_2O_2$) and Aqua Regia in the opening of samples of soils for the determination of the contents of Cd, Cu and Zn in soils collected at places without

intentional antropic contamination. Samples of the superficial horizon of three soils of the East Mountain were used (PVA(m), PVA(g) and ADP) and three soils of the West (MT, NV and LB) of the State of Santa Catarina, Brazil. The quantification of the contents of Cd, Cu and Zn was accomplished through spectrum photometry of atomic absorption with atomization for fire. The methods differed significantly, and, the method USEPA 3050 B was capable to extract the largest amounts of Cd, As and Zn of the derived soils of mafic rocks appraised in this work.

KEY WORDS: heavy metals, methods extractors, soils.

INTRODUÇÃO

No Brasil existem inúmeros trabalhos publicados abordando o tema metais pesados em solos, como Campos et al. (2003 e 2005); Fadigas et al. (2002); Oliveira e Costa (2004) e Fernandes et al. (2007). Entretanto, poucos são os trabalhos que apresentam a concentração natural ou valores de referência que possam ser utilizados para possível monitoramento da entrada de metais pesados em solos.

Na prática, é extremamente difícil determinar as concentrações naturais, ou seja, aquelas existentes em regiões sem nenhuma influência antropogênica

¹Centro Universitário Leonardo Da Vinci - UNIASSELVI.

²Pograma de Pós-Graduação em Manejo do Solo - CAV/UDESC.

³ Departamento de Solos e Recursos Naturais, Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina - CAV/UDESC. Av. Luiz de Camões, 2090, Bairro: Conta Dinheiro, CEP 88520-000, Lages, SC. Email: a2mlc@cav.udesc.br.

*Autora para correspondência.

⁴ Departamento de Engenharia Florestal - CAV/UDESC.

(CHEN et al., 1998). Segundo Rice (1999), quase toda a superfície da terra já foi afetada por atividade humana. O mais apropriado seria usar o termo *background* (concentração de base), definido como a concentração encontrada em um tempo particular durante um estudo ou programa de monitoramento.

O conhecimento da concentração de base é fundamental para o estabelecimento do valor máximo permitido de um determinado metal pesado para os solos de uma região. A concentração de base está diretamente relacionada à interação do material de origem e o grau de intemperismo. Para a determinação da concentração de base ou valor de referência é necessária uma padronização do método de extração utilizado, pois cada método de análise possui particularidades, como diferentes soluções solubilizadoras, temperatura, granulometria do solo, relação solo:solução, entre outros, que resultam em diferentes capacidades de solubilizar a fração orgânica e mineral do solo e, por consequência, diferentes teores extraídos.

A escolha do método mais eficiente passa primeiramente pela comparação dos teores de metais pesados obtidos por diferentes métodos de extração (TEÓDULO et al., 2003). A importância da escolha do método de extração reside na possibilidade de determinar não somente o teor do ponto de vista quantitativo, mas também a disponibilidade, a mobilidade e por fim a possibilidade de transferência do metal pesado do solo para a planta e por consequência a entrada desse na cadeia alimentar (RAURET, 1998).

Durante as últimas décadas, tem-se desenvolvido e modificado vários procedimentos para extração de metais pesados em solos. Os extratores ácidos mais utilizados são: HNO_3 (0,43 - 2 mol L⁻¹), Água Régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$), HCl (0,1 - 1 mol L⁻¹), CH_3COOH (0,1 mol L⁻¹), HCl (0,05 mol L⁻¹) + H_2SO_4 (0,0125 mol L⁻¹), Mehlich 1, USEPA 3050 B, USEPA 3051 A, entre outros. Os outros extratores bastante utilizados são os agentes quelantes e as soluções salinas: EDTA (0,01 - 0,05 mol L⁻¹), DTPA (0,005 mol L⁻¹) + TEA (0,1 mol L⁻¹), CaCl_2 (0,01 mol L⁻¹), Mehlich 3, NH_4F (0,015 mol L⁻¹), EDTA (0,001 mol L⁻¹), CaCl_2 (0,1 mol L⁻¹), CaCl_2 (0,05 mol L⁻¹), NaNO_3 (0,1 mol L⁻¹), AlCl_3 (0,3 mol L⁻¹) (RAURET, 1998).

A determinação do teor total de metais pesados (MP) em solos tem por objetivo a obtenção de dados sobre o acúmulo desses elementos ao longo do tempo. Para a determinação do teor de MP em solos é realizada a abertura das amostras com ácido fluorídrico (HF) juntamente com outros ácidos fortes. Tal procedimento não é recomendado em rotinas de laboratório, devido ao manuseio difícil desse ácido. Por esse motivo, a preferência pelo uso de outros reagentes é muito comum (ANJOS e MATTIAZZO, 2001). Cabe informar que, a água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) é o extrator recomendado para determinação de metais pesados em solos contaminados na Europa (URE, 1990), enquanto que os métodos USEPA 3050 e 3051 são intensamente utilizados nos EUA (CHEN e MA, 1998).

Considerando a toxicidade dos metais pesados, o grande número de áreas contaminadas e a importância de escolher um método de determinação que possa ser utilizado na determinação de teores de metais em solos sem influência antrópica intencional para o estabelecimento de valores máximos permitidos. O objetivo desse trabalho foi comparar as metodologias analíticas USEPA 3050 B, Tedesco ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) e Água Régia modificado na abertura de amostras de solos para a determinação dos teores de Cd, Cu e Zn em solos.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de solos foram coletadas na profundidade de 0 - 0,2 m, em perfis modais de seis classes de solos, sendo três localizadas na Serra Leste e as outras três no Oeste do estado de Santa Catarina. Todas as áreas de coleta se encontravam em locais reconhecidamente não sujeitos à contaminação intencional com Cd, Cu e Zn (Tabela 1). Os solos da Serra Leste Catarinense foram coletados e caracterizados química, física e mineralogicamente por Paes Sobrinho (2005), e os solos da Região Oeste coletados e caracterizados por Corrêa (2004). Esses solos fazem parte do Programa de Levantamento e Classificação dos Solos de Santa Catarina.

As análises foram conduzidas no Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias da UDESC. As amostras coletadas foram secas em estufa a 60°C, por 48 horas e em

Tabela 1 - Localização, material de origem e uso dos solos coletados em Santa Catarina.

Símbolo	Classificação	Mat. de Origem	Uso Atual	Localização
Região Oeste				
MT	Chernossolo Argilúvico fêrrico	Basalto	Mata secundária	Ipira
NV	Nitossolo Vermelho	Basalto	Mata nativa	Ipira
LB	Latossolo Bruno distroférrico	Basalto	Campo nativo	Curitibanos
Serra Leste				
PVA(m)	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico latossólico	Migmatito	Capoeira-vegetação secundária	Águas Mornas
PAd	Argissolo Amarelo distrófico	Migmatito	Floresta nativa	São Bonifácio
PVA(g)	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico	Granito	Lavoura cultura anual	São Gabriel

seguida foram moídas e peneiradas em peneira de metal de 1,25 mm, até que toda a amostra coletada passasse pela peneira. Desse material peneirado foi retirada uma amostra de 20 g que foi novamente moída, porém desta vez em gral de ágata, sendo que nesta fase a peneira utilizada foi a de 0,125 mm. As 20 g foram retiradas da amostra original de forma a conter a maior heterogeneidade de partículas e todo o material da sub-amostra foi passada pela peneira de 0,125 mm. Estas amostras finamente moídas foram submetidas a três processos de abertura, que seguiram as metodologias de Tedesco et al. (1995), USEPA 3050 B (USEPA, 1998) e Água Régia (URE, 1990 modificado por PIERANGELI, 1999).

A metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) propõe a digestão de 0,5 g de solo em 5 mL de H₂SO₄ concentrado e 1 mL de H₂O₂. A abertura das amostras foi realizada em bloco digestor aberto por 1 hora a 180 ± 10°C. As amostras foram resfriadas por 30 minutos, e após a adição de mais 1 mL de H₂O₂, foram novamente levadas ao bloco digestor para aquecimento a 350 ± 10°C, onde permaneceram no bloco por 2 h 30 m. Após resfriamento e adição de 10 mL de água, as amostras foram filtradas e armazenadas em recipiente plástico.

O método USEPA 3050 B prevê a utilização de 0,5 g da amostra que é digerida em 5 mL de HNO₃

concentrado em tubos de digestão em bloco digestor aberto por 10 minutos a 95 ± 5°C, então as amostras foram resfriadas por 15 minutos e novamente foram adicionados 5 mL de HNO₃. Estas foram conduzidas ao bloco digestor para aquecimento a 95 ± 5°C por mais 2 horas. Após este período as amostras foram resfriadas por 30 minutos e então foram adicionados 1 mL de água destilada e 1,5 mL de H₂O₂ a 30%. Após cessar a efervescência, foi adicionado mais 5 mL de H₂O₂ e as amostras foram levadas novamente ao bloco digestor por mais 2 horas a 95 ± 5°C. Por fim, as amostras foram resfriadas e receberam 10 mL de HCl concentrado e 20 mL de água destilada e foram aquecidas por 15 minutos a 95 ± 5°C. As alíquotas foram resfriadas, filtradas e armazenadas em recipiente plástico.

Para execução do método da Água Régia (HCl+HNO₃ numa proporção de 3:1) foram utilizadas 0,75 g de solo, o qual foi digerido em 0,5 mL de H₂O e 7 mL da solução de água régia. As amostras permaneceram durante 2 horas no bloco digestor em uma temperatura de 90 ± 5°C. Após o resfriamento das amostras, foram adicionados 5 mL de H₂O destilada, e as mesmas foram filtradas.

As análises foram realizadas em triplicata e em cada bateria de digestão foram incluídas oito provas em branco. Estas provas em branco foram utilizadas

para cálculo do Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQ) (Tabela 2).

O LDQ foi calculado segundo a equação $LDQ = Fd \cdot (M \pm k \cdot s)$ (APHA, 1989), onde Fd é o fator de diluição das amostras, M é a média das provas em branco, k é o coeficiente de Kaiser que possui valor fixo igual a 3 (SKOOG, 2002) e s é o desvio padrão das provas em branco.

O resíduo de digestão de dois solos, um derivado de basalto (MT) e outro de migmatito (PVA), foi submetido a análise de difratometria de raios-X. As amostras foram homogeneizadas e moídas em almofariz de ágata, até constituírem um pó fino com granulometria inferior a 0,05 mm. As pastilhas de amostras foram preparadas pela técnica de *back loading*, que consiste no pressionamento do pó contra a abertura de lâmina de alumínio, disposta sobre superfície lisa e firme. O equipamento utilizado foi um PW 3710 MPD Control - Philips, que dispõe de goniômetro vertical e monocromador de grafite, controlados por computador. Este equipamento dispõe de programas de tratamentos de dados (procura automática de picos, suavização da curva, correção, cálculo da largura a meia altura, procura dos possíveis minerais e análise qualitativa). As condições de operação para análise rotineira foram

padronizadas, iniciando com um ângulo de 3,2 e um ângulo final de 64,0 graus, sendo que o tempo de cada parada para leitura foi de 2 segundos com 3.041 paradas. O maior espaçamento entre os átomos foi de 32,02546 Å e o menor espaçamento entre os átomos foi de 1,68796 Å.

As quantificações dos teores de Cd, Cu e Zn foram realizadas através de espectrofotometria de absorção atômica, Perkin Elmer, com atomização por chama.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de Scott-Knott. As análises foram conduzidas por meio do software SISVAR (FERREIRA, 2000). Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em média os teores extraídos foram de 10,20 mg kg⁻¹ de Cd, 77 mg kg⁻¹ de Cu e 135 mg kg⁻¹ de Zn pelo método USEPA 3050 B, de 3,37 mg kg⁻¹ de Cd, 40 mg kg⁻¹ de Cu e 86 mg kg⁻¹ de Zn pelo método Tedesco e de 1,45 mg kg⁻¹ de Cd, 42 mg kg⁻¹ de Cu e 10 mg kg⁻¹ de Zn pela água régia (Tabela 3).

O método USEPA 3050 B extraiu, em média,

Tabela 2 - Limite de detecção quantitativo (LDQ) para Cd, Cu e Zn para os métodos Tedesco (1995), USEPA 3050 B e água régia.

Elemento	LDQ		
	Tedesco (1995)	USEPA 3050 B	Água Régia Modificado
		mg kg ⁻¹	
Cd	0,62	9,19	0,20
Cu	5,15	4,80	2,88
Zn	7,46	9,19	3,88

Tabela 3 - Comparação entre os métodos Tedesco (1995), USEPA 3050 B e água régia para teores de Cd, Cu e Zn em solos catarinenses.

Metais	USEPA 3050 B	Tedesco (1995)	Água Régia modificado
		mg kg ⁻¹	
Cd	10,20 A	3,38 B	0,74 C
Cu	77 A	40 B	42 B
Zn	135 A	86 B	10 C

Médias seguidas por mesma letra, na horizontal, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($P < 0,01$).

45% e 36% a mais de Cu do que o método Água Régia e do que o método proposto por Tedesco et al. (1995), respectivamente. A maior quantidade extraída pelo método USEPA 3050 B pode estar associada à composição da solução extratora e ao tempo de digestão. Esse método combina o uso de dois ácidos fortes, o ácido nítrico e o ácido clorídrico, além de um poderoso oxidante, o peróxido de hidrogênio. O uso do ácido nítrico também garante que não haverá formação de sais insolúveis durante e após o processo de digestão, o que nem sempre acontece com os ácidos clorídrico e sulfúrico (KEBBEKUS, 2003).

O método Água Régia extraiu uma porcentagem menor de teores de metais em relação ao método proposto por Tedesco et al. (1995). No entanto, cabe salientar que o protocolo utilizado foi o Ure (1990) modificado por Pierangelli (1999). Neste caso, as amostras permaneceram apenas 2 horas no bloco digestor, a uma temperatura de 90°C. A menor temperatura aliado ao menor tempo de bloco digestor podem ter contribuído para os menores teores de Cd, Cu e Zn extraídos pelo método água régia. Segundo Abreu (2002), as diferentes quantidades extraídas por soluções extratoras estão intimamente ligadas à composição e concentração dos reagentes que compõem a solução extratora, ao tempo e a temperatura de extração, entre outros fatores.

A análise estatística revelou interação entre métodos e material de origem do solo. Em média, o teor de Cu extraído pelo método USEPA 3050 B foi superior aos demais métodos quando o material de origem do solo era o basalto, enquanto que, para o

material de origem granito/migmatito não houve diferença significativa entre métodos. Outra questão a ser considerada é que os solos derivados de basalto aqui avaliados apresentaram teores médios extraídos pelos diferentes métodos entre de 75 - 145 mg kg⁻¹ de Cu, enquanto os solos derivados de granito/migmatito apresentaram intervalo de teores de Cu entre 3 - 10 mg kg⁻¹ (Tabela 4). Resultado semelhante foi encontrado por Marques et al. (2004) para solos do Cerrado brasileiro, sendo que, os solos derivados de basalto apresentaram teor de Cu (159 ± 54 mg kg⁻¹) superior ao de solos derivados de gnaiss (34 ± 15 mg kg⁻¹). Os teores totais de metais elementos-traço nativos no solo são, dentro de certos limites, impostos pelo grau de intemperismo, pela intensidade da lixiviação e pela composição química do material de origem (McBRIDE, 1994). A interação método e material de origem para teores de Zn seguiu a mesma tendência do Cu, porém, o método USEPA 3050 B foi superior aos demais métodos tanto para solos derivados de basalto como de granito/migmatito. Para o Cd, os maiores teores foram obtidos pelo método USEPA 3050 B, e assim, como aconteceu para o Cu e Zn, os teores de Cd foram superiores quando o material de origem do solo era o basalto.

Os difratogramas de raios-X dos resíduos dos solos MT e PVA, obtidos após a abertura pelos três métodos avaliados, reafirma o descrito acima, ou seja, o método USEPA 3050 B foi capaz de solubilizar a grande maioria dos minerais presentes no solo MT, derivado de basalto, porém para o solo PVA, derivado de granito/migmatito, a capacidade solubilizar os minerais foi a igual para os três métodos (Figura 1).

Tabela 4 - Comparação entre teores de Cd, Cu e Zn extraídos pelos métodos Tedesco (1995), USEPA 3050 B e água régia dentro do material de origem.

Métodos	Cd	Cu		Zn
		mg kg ⁻¹		
Basalto				
USEPA 3050 B	11,14 A	145 A		189 A
Tedesco	3,43 B	78 B		143 B
Água régia	1,06 C	75 B		8 C
Granito/migmatito				
USEPA 3050 B	9,26 A	9 A		81 A
Tedesco	3,35 B	3 A		30 B
Água régia	0,39 C	10 A		13 B

Médias seguidas por mesma letra, na vertical, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,01$).

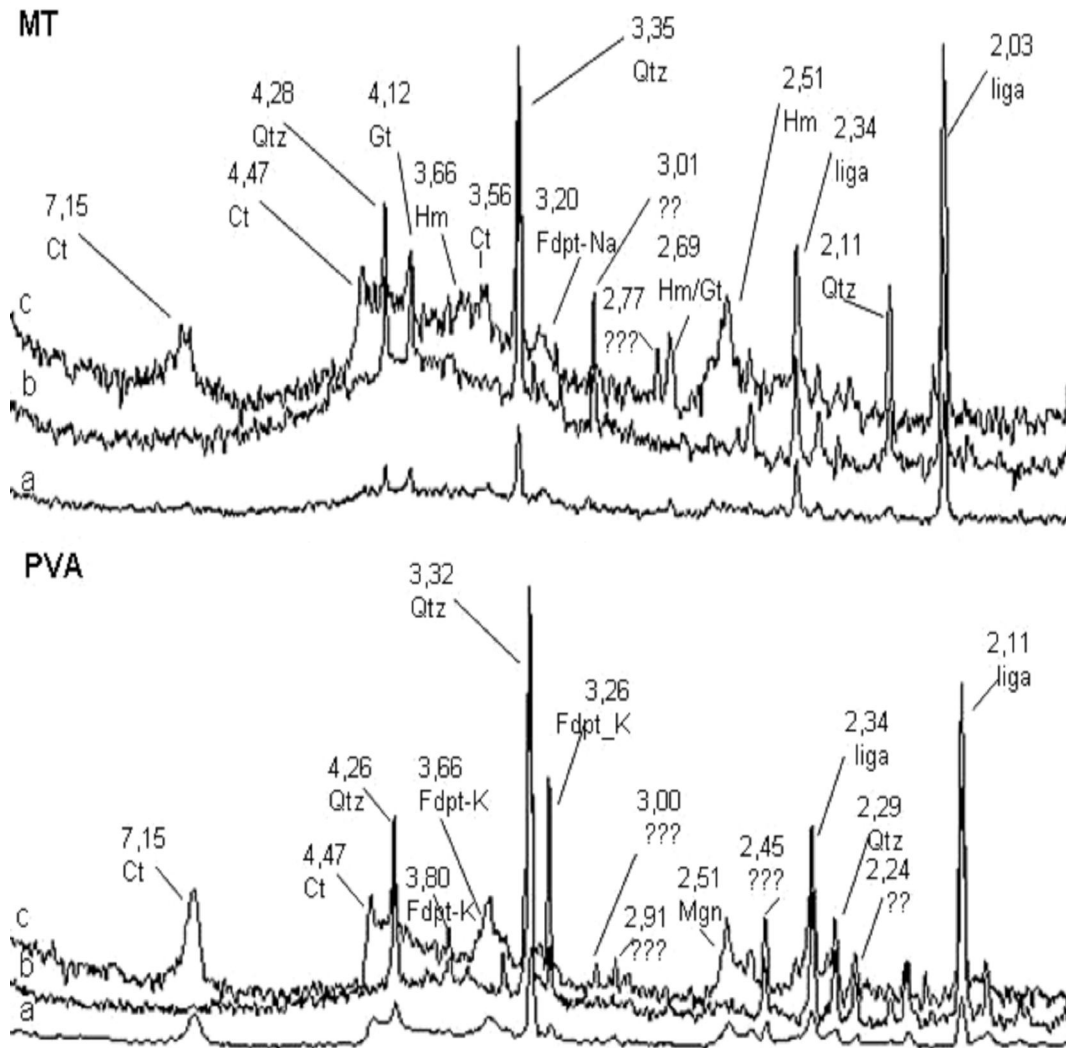


Figura 1- Difratoograma do resíduo pós-digestão dos solos MT e PVA. As letras a, b e c representam respectivamente os métodos USEPA 3050 B, Tedesco (1990) e Água Régia. Os acrônimos Ct, Qtz, Mgn, Fdpt-K, Fdpt-Na Hm e Gt relacionam respectivamente aos minerais Caulinita, Quartzo, Magnetita, Feldspato-K, Feldspato-Na, Hematita e Goethita, enquanto que a palavra liga refere-se ao material do recipiente utilizado durante a Análise de Difractometria de Raios-X.

Para o solo MT o método USEPA 3050 B foi capaz de efetivamente solubilizar a caulinita e o feldspato-Na, enquanto que, os outros minerais foram solubilizados parcialmente.

A análise do difratograma do solo MT revela o que o método USEPA 3050 B foi capaz de solubilizar os minerais caulinita (valor d : 7,15; 4,47; e 3,56 Å), Hematita e Goethita (valor d : 4,12; 3,66; e 2,69 Å), parte dos feldspatos (valor d entre 3,18 - 3,30 Å) entre outros. A capacidade de solubilização dos minerais para o solo MT segue a mesma sequência encontrada para os teores de Cd, Cu e Zn, ou seja, método 3050 B > Tedesco et al. (1995) > Água Régia.

Este resultado confirma a maior capacidade de solubilização dos minerais pelo método USEPA 3050 B para solos derivados de basalto.

O método USEPA 3050 B tem sido utilizado com o intuito de determinar os teores de metais pesados em outros materiais como, por exemplo, em fertilizantes fosfatados (CAMPOS et al., 2005). Os métodos USEPA 3050 B e 3051 são intensamente utilizados nos EUA para determinação de metais pesados em solos contaminados (CHEN e MA, 1998).

A análise do difratograma do resíduo de digestão do solo PVA(g) sugere, num primeiro

momento, que o método Tedesco et al. (1995) foi capaz de solubilizar mais os minerais presentes no resíduo que os outros métodos, porém, essa maior solubilidade não alterou significativamente os teores de Cu e Zn extraíveis. A maior solubilização aliada a não alteração nos teores obtidos por esse método pode estar relacionada à solubilização de minerais que continham quantidades muito pequenas de Cu e Zn.

CONCLUSÕES

O método USEPA 3050 B apresentou a maior capacidade de extração de Cd, Cu e Zn em solos derivados de rochas magmáticas extrusivas básicas, do tipo basalto, avaliados neste trabalho.

Os métodos USEPA 3050 B, Tedesco et al. (1995), e água régia modificado por Pierangeli (1999), não diferiram significativamente na extração de Cd, Cu e Zn em solos derivados de rochas magmáticas intrusivas ácidas do tipo granito e metamórficas do tipo migmatito.

O método USEPA 3050 B apresentou potencial para ser utilizado como método padrão para determinação de Cd, Cu e Zn em solos sem influência antrópica intencional, ou seja, para estabelecer a concentração de base dos metais alvo desse estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A. et al. Análise química de solo para metais pesados. In: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. (Org.). **Tópicos em Ciência do Solo**. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002, .v.2, p.645-692.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and waster**. 17 ed. Washington, 1989. 1215p.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, n. 2, p.337-344, 2001.

CAMPOS, M.L. et al. Baseline concentration of heavy metals in brazilian latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.34, n. 3/4, p.547-557, 2003.

CAMPOS, M.L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.4, p.361-367, 2005.

CHEN, M.; MA, L.Q.; Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.27, p.1294-1300, 1998.

CORRÊA, J. **Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina**, 2004. 92p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2004.

FADIGAS, F.S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v.61, n. 2, p.151-159, 2002.

FERNANDES, R.B.A. et al. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.1, p.81-93, 2007.

FERREIRA, D.F. **Manual do sistema Sisvar para análises estatísticas**. Lavras: Ufla, 2000. 63p.

KEBBEKUS, B.B. Preparation of samples for metals analysis. In: WINEFORDNER, J.D. **Chemical analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 110p.

MARQUES, J.J.G.S.M. et al. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.121, n. 1, p.31-43, 2004.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 4, p.785-796, 2004.

PAES SOBRINHO, J.B. **Mineralogia da fração argila de solos das Serras do Leste Catarinense**, 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2005.

PIERANGELI, M. A. P. **Chumbo em Latossolos Brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica**. 1999. 108p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, 1999.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and

sediment. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 3, p.449-455, 1998.

RICE, K.C. Trace-element concentrations in streambed sediment across the conterminous United States. **Environmental Science Technology**, Washington, v.33, n. 15, p.2499-2504, 1999.

SKOOG, D.A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 174p.

TEÓDULO, M.J.R. et al. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**, Pernambuco, v.13, n. 1, p.23-34, 2003.

URE, A.M. Methods of analysis of heavy metals in soils. In: Alloway, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. 368p.

USEPA. **Method 3050 B**. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>> Acesso em: 10 ago. 2006.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Copper**. Geneva: WHO, 1998. Disponível em: <<http://www.who.gov>> Acesso em: 09 jan. 2008.