

Avaliação da Distribuição de Cr, Pb e Cu em Sedimentos Superficiais

Evaluation of Distribution of Cr, Pb and Cu in Surface Sediments

Sueli Pércio Quinaia

Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO
Departamento de Química, Guarapuava, PR
spquinaia@gmail.com

Aline Rachel Cavagnoli

Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO
Departamento de Química, Guarapuava, PR
ninacavagnoli@yahoo.com.br

Vagner José Martins

Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO
Departamento de Química, Guarapuava, PR
spquinaia@hotmail.com

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo verificar como o crômio, o cobre e o chumbo estão ligados geoquimicamente aos sedimentos coletados às margens de um córrego próximo a um curtume, determinando assim, sua disponibilidade ambiental. O método utilizado para as análises foi o Método de Tessier modificado. Os resultados mostraram que os metais estão, em sua maioria, ligados a óxidos de ferro e manganês e também à matéria orgânica, demonstrando que os mesmos são menos disponíveis para o ambiente aquático. O chumbo foi o metal mais facilmente extraído entre as amostras analisadas.

Palavras-chave: especiação; sedimentos; metais.

Abstract: The present research aimed to verify as the chromium, the copper and the lead are linked geochemically to the sediments collected on the edges of a stream near to a tannery, thus determining its ambient availability. The method used for the analysis was the modified Tessier Method. The results had also shown that the chromium and copper are, in its majority, linked to iron and manganese oxides and organic matter, demonstrating that the same ones are less available for the aquatic environment. The metal that is most easily extracted in the analyzed samples was the lead.

Key words: speciation; sediments; metals.

1 Introdução

Os níveis de metais tóxicos no meio ambiente têm aumentado nas últimas décadas devido à atividade industrial. Embora, estas atividades proporcionam um aumento positivo no desenvolvimento econômico, trazem também grandes problemas devido à liberação de produtos prejudiciais ao meio ambiente e ao homem. A poluição e conseqüente contaminação por metais pesados em ecossistemas aquáticos ou terrestres ocorrem de maneira lenta e, por este motivo, pode-se considerar erroneamente que não traz graves efeitos. Porém, os metais se acumulam nos organismos e seus efeitos serão sentidos quando toda a cadeia alimentar estiver com níveis acima dos suportáveis. Por esta razão, é necessário contar com ferramentas de avaliação e controle que permitam estimar o risco existente tanto para os ecossistemas aquáticos, como para a saúde humana [1].

Os sedimentos são reconhecidos como possíveis fontes de contaminação dos sistemas aquáticos, já que podem liberar contaminantes ao meio devido a alterações em fatores como o pH, oxigênio dissolvido, salinidade, potencial redox, força iônica; agentes complexantes e decomposição por bactérias. Essas alterações podem fazer com que algumas ligações entre o metal e o sedimento sejam rompidas, disponibilizando este metal para a coluna d'água [2-8]. Conhecer a concentração total de um determinado metal nos sedimentos, não nos permite obter informações suficientes sobre a contaminação do ambiente. O conhecimento sobre como os

metais estão ligados aos sedimentos pode dar informações do quanto às águas em volta desses sedimentos estão sujeitas à contaminações que podem ocorrer com mudanças drásticas no meio. Para desvendar como avaliar as interações dos metais nos sedimentos, varias técnicas analíticas foram desenvolvidas para a separação dos mesmos e pode-se encontrar diversos trabalhos na literatura a respeito de métodos sobre extrações seqüenciais de metais em solos e sedimentos [6, 9-15]. O método de Tessier et al [14] é um método muito utilizado para a análise de extrações seqüenciais. Esse método foi desenvolvido para a determinação de metais em solos, porém foi estendido para sedimentos contaminados. O método consiste de etapas que identificam as diferentes frações geoquímicas. A análise de cada fração permite a avaliação não só da quantidade de metais presentes no meio, mas também a sua disponibilidade.

O objetivo do presente trabalho foi determinar as diferentes formas nas quais os metais Cr, Cu e Pb podem estar associados ao sedimento de um córrego próximo a um curtume localizado na Cidade de Guarapuava (PR), aplicando-se o método das extrações seqüenciais. Com isso, estimar o grau da contaminação deste compartimento ambiental através da distribuição dos metais encontrada nas frações trocável, ligada a carbonatos, fração reduzível e fração oxidável. O procedimento da digestão total do sedimento somente mostra uma visão geral da contaminação do ambiente por metais. Porém, a determinação de cada fração apresenta informações sobre a mobilidade e biodisponibilidade dos metais. Neste trabalho, utilizou-se quatro das cinco etapas proposta pelo método de Tessier et al [14], pois a última etapa representa a concentração de metais na fração residual, ou seja, que não traz danos ao ambiente pois dificilmente será disponibilizado para a biota [16].

2 Parte experimental

2.1 Coleta e preparação das amostras

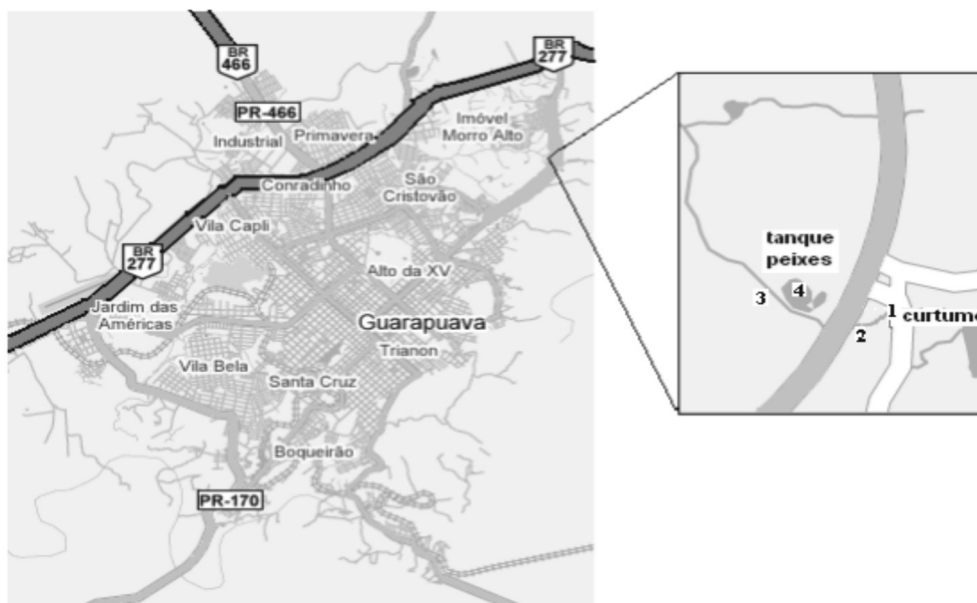
As amostras de sedimentos foram coletadas em um córrego próximo a um curtume ativado a mais de trinta anos, este curtume não possui sistema de

tratamento de resíduos e o descarte é realizado diretamente no córrego. A figura 1 apresenta a área de estudo localizada no mapa da Cidade de Guarapuava(PR). Os sítios de amostragem compreenderam coletas próximas a confluência entre o córrego e o descarte do efluente e a jusante do mesmo. O primeiro ponto de coleta (Ponto 1) foi demarcado e coletado a dois metros da confluência, o Ponto 2 à trinta m do descarte de efluente, o Ponto 3 à duzentos metros e o quarto ponto (designado por Ponto Tanque) foi referente a um tanque de criação de peixes localizado próximo ao córrego. Esse tanque é alimentado por águas subterrâneas e não por contato direto com o córrego.

A escolha dos sítios de amostragem foi definida em função das características do meio como topografia da região, curso d'água, acesso ao local e descarte de efluentes do curtume. As amostras de sedimentos foram coletadas a vinte centímetros de profundidade, utilizando-se tubos de PVC (30 cm comprimento). Após, os tubos contendo as amostras de sedimentos foram acondicionados em sacos plásticos individuais, armazenados em caixas de isopor preenchidas com gelo, transportados ao laboratório e conservados a 4° C até o momento da realização das análises.

De cada amostra coletada, fatiou-se uma porção do meio (dez centímetros) e outra do fundo do sedimento (vinte centímetros) a fim de aplicar as extrações seqüenciais em diferentes profundidades. Os sedimentos foram secos em estufa a uma temperatura de 60°C por uma hora. Macerou-se e separou-se as amostras em peneiras de *nylon* de 28 e 65 mesh de abertura de malha. Efetuaram-se medidas de oxigênio dissolvido na água em cada ponto de coleta utilizando-se um medidor portátil de oxigênio dissolvido (Lutron DO-5510). Todo o material utilizado nas coletas e ensaios laboratoriais foram previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10 % v/v por 24 horas. A água ultrapura utilizada foi proveniente de um aparelho HUMAN UP 900®.

Figura 1. Mapa da cidade de Guarapuava(PR) com a ampliação do local de estudo



Fonte: maps.google.com.br

2.2 Parâmetros instrumentais de análise química

Todas as medidas foram efetuadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama ar-acetileno (Varian, modelo SpectraAA-220) equipado com lâmpadas de cátodo oco e lâmpada de deutério para correção de fundo. Os parâmetros instrumentais de análise utilizados, como comprimento de onda, mistura de gases, fenda e corrente, estão descritos na tabela 1. Todas as medidas de absorvância foram realizadas no modo integração de área e as amostras preparadas em triplicatas. Para efetuar as análises, utilizou-se curvas analíticas contendo os padrões dos metais avaliados.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais para análise de metais por FAAS

	Cr	Pb	Cu
Comprimento de onda (nm)	357,9	283,3	324,7
Corrente da lâmpada (mA)	7	7,5	4
Fenda (nm)	0,1	0,5	0,5
Chama	Ar/C ₂ H ₂	Ar/C ₂ H ₂	Ar/C ₂ H ₂

Fonte: Os autores

2.3 Extrações consecutivas de Cu, Cr, e Pb nos sedimentos

O procedimento proposto por Tessier et al.[14] e modificado por Gomez-Ariza et al.[17] foi utilizado para a especiação dos metais nos sedimentos. Pesou-se aproximadamente um grama de cada amostra com diferentes granulometrias e profundidades. Adicionou-se às amostras 8 mL de $MgCl_2$ 1 mol/L, agitou-se por sessenta minutos e centrifugou-se por trinta minutos. O sobrenadante de cada amostra foi retirado e chamado de fração F1. Adicionou-se ao sólido remanescente 8 mL de NaOAc 1 mol/L, agitou-se por cinco horas e centrifugou-se por trinta minutos. O sobrenadante foi retirado e chamado de fração F2. Ao material remanescente, foi adicionado 20 mL de $NH_2OH.HCl$ 0,04 mol/L em 25 % de HOAc, aqueceu-se por seis horas e centrifugou-se por trinta minutos. O sobrenadante foi retirado e chamado de fração F3. A última extração foi realizada adicionando-se 3 mL de HNO_3 0,02 mol/L e 5 mL de H_2O_2 30 % v/v, ajuste de pH para 2 com HNO_3 , aquecimento por cinco horas e centrifugação por trinta minutos. O sobrenadante foi chamado de fração F4 e o resíduo final foi descartado. Em seguida, efetuou-se as medidas de Cr, Cu e Pb em todas as frações (F1, F2, F3 e F4). Cada fração representa o tipo de ligação que os metais fazem com as espécies presentes no sedimento. A tabela 2 indica quais componentes podem ser extraídos em cada fase da extração.

Tabela 2. Componentes extraídos nos diferentes meios de extração

Fração	Componentes extraídos
F1	Íons trocáveis (metais lábeis)
F2	Metais ligados a carbonatos
F3	Metais ligados à óxidos de manganês e ferro
F4	Metais ligados à matéria orgânica

Fonte: Os autores

2.4 Análise estatística dos resultados

Os resultados das análises dos sedimentos foram avaliados usando a análise multivariada. O cálculo da análise de componente principal (ACP) é um método

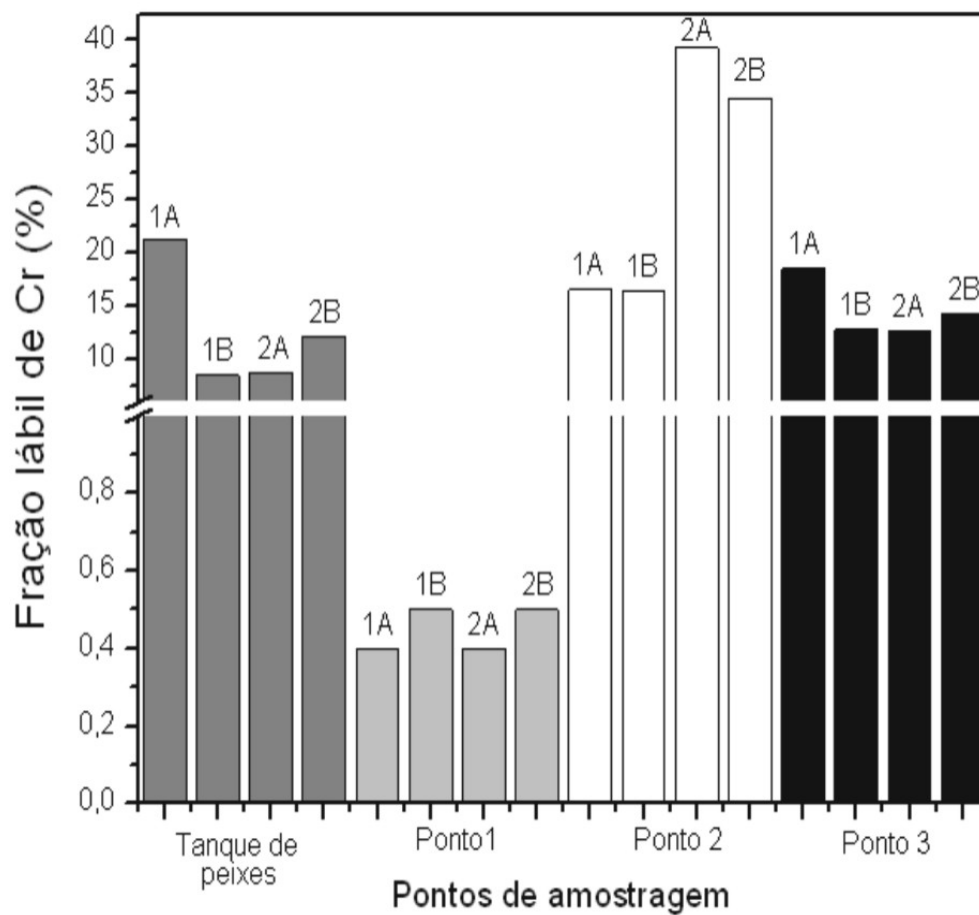
exploratório que ajuda na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados. Ela é capaz de separar a informação importante da redundante. Para a análise exploratória, é de fundamental importância entender que os scores fornecem a composição das ACPs em relação aos objetos (amostras), enquanto os loadings fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. A análise estatística dos resultados da determinação dos metais em sedimentos foi executada usando o *software* Statistica 6.0.

3 Resultados

Para cada amostra coletada realizou-se dezesseis medidas envolvendo a profundidade e o tamanho das partículas do sedimento. Os resultados obtidos em cada fração do sedimento indicaram como os metais estavam associados ao mesmo. Assim, as quantidades de metais extraídos em F1 apresentaram a porcentagem dos elementos lábeis presentes no sedimento, a fração F2 os metais adsorvidos aos carbonatos, a fração F3 os metais ligados a óxidos de Fe-Mn e na fração F4 foram determinados os metais ligados à matéria orgânica. As figuras 2, 3 e 4 apresentam as porcentagens de Cr, Cu e Pb lábeis (F1) encontrados nas amostras de sedimentos nos diferentes pontos de coleta, profundidades (dez e vinte centímetros) e granulometrias (< 28 e < 65 mesh).

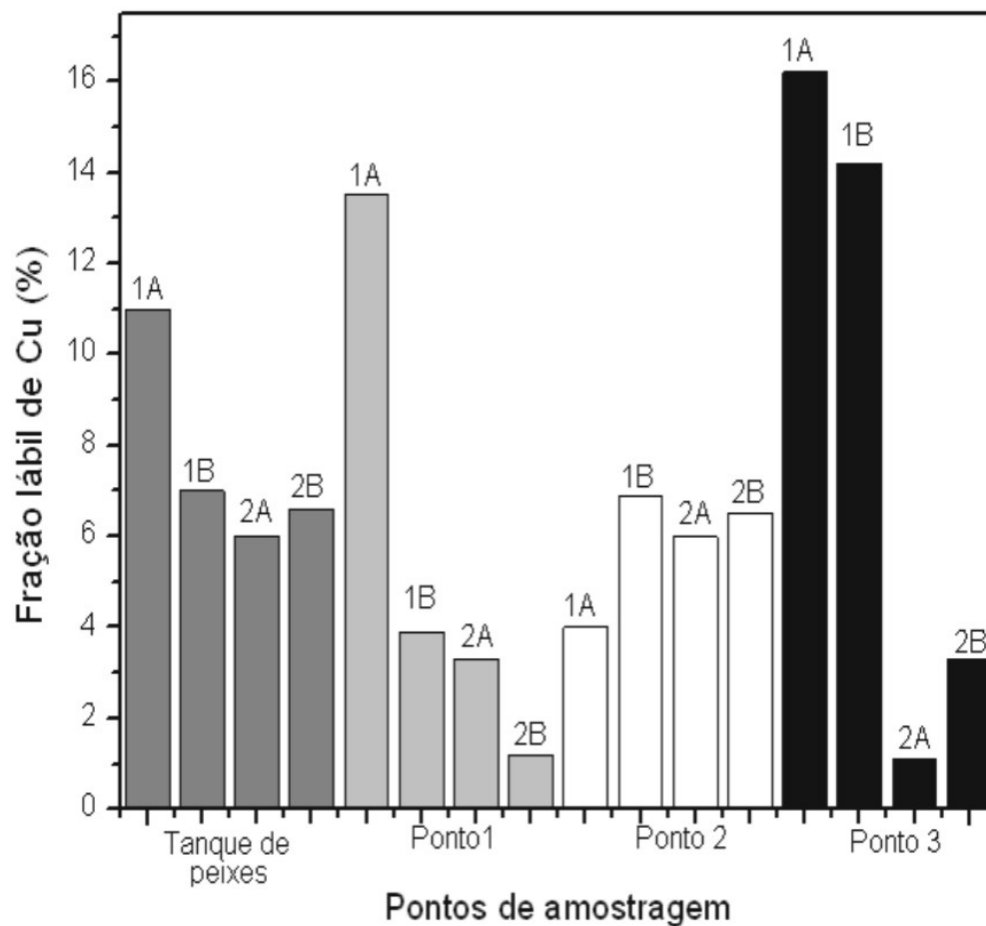
As amostras coletadas no Ponto 1 (próximo a confluência) apresentaram as menores porcentagem de Cr e Pb lábil em relação aos demais pontos de coleta (Figuras 2 e 4). O Cu não apresentou esse perfil no Ponto 1 (Figura 3), pois teores na mesma ordem de grandeza foram detectados em todos os pontos. Dos três metais avaliados o Pb foi o que se apresentou mais disponível à biota aquática, pois porcentagens de até 96% foram obtidas para a extração da fase F1 dependendo do ponto de coleta (Figura 4), para Cr e Cu obteve-se máximos de 40 % e 16 %, respectivamente.

Figura 2. Fração lábil de Cr (F1) nas amostras de sedimentos nos diferentes pontos de coleta, profundidades e granulometrias (1A = 10 cm, < 28 mesh; 1B = 10 cm, < 65 mesh; 2A = 20 cm, < 28 mesh; 2B = 20 cm, < 65 mesh)



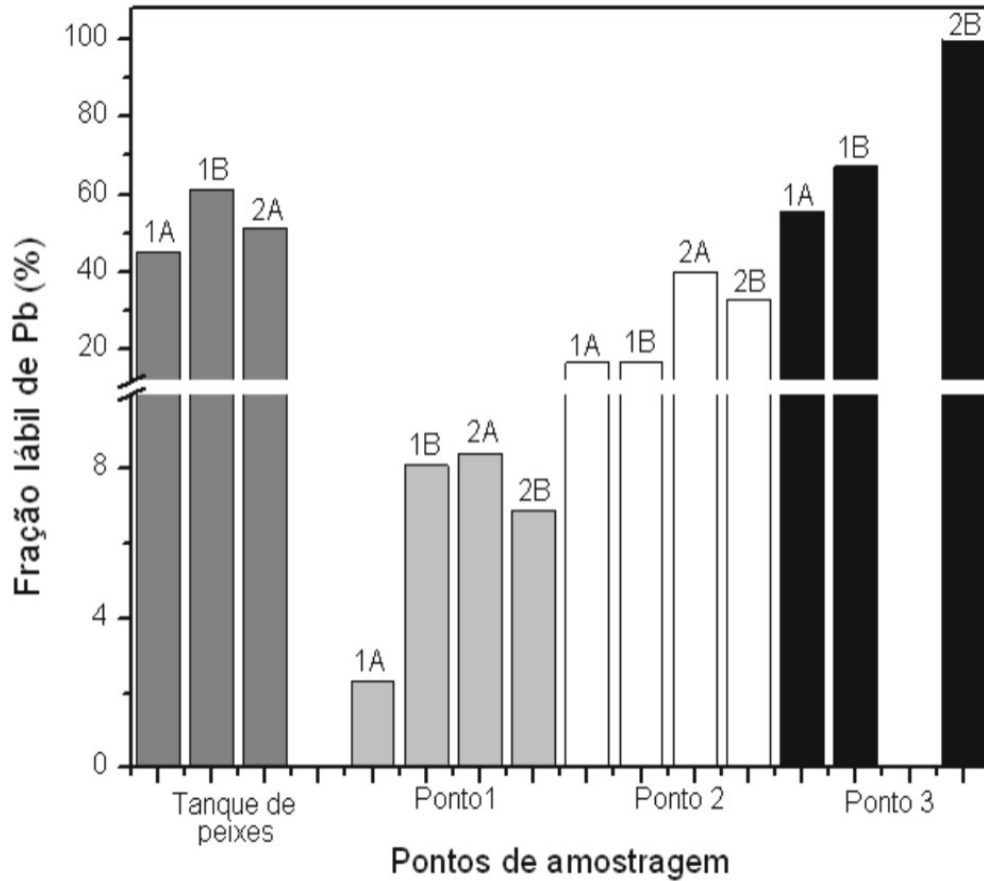
Fonte: Os autores

Figura 3. Fração lábil de Cu (F1) nas amostras de sedimentos nos diferentes pontos de coleta, profundidades e granulometrias (1A = 10 cm, < 28 mesh; 1B = 10 cm, < 65mesh; 2A = 20 cm, < 28 mesh; 2B = 20 cm, < 65 mesh)



Fonte: Os autores

Figura 4. Fração lábil de Pb (F1) nas amostras de sedimentos nos diferentes pontos de coleta, profundidades e granulometrias (1A = 10 cm, < 28 mesh; 1B = 10 cm, < 65 mesh; 2A = 20 cm, < 28 mesh; 2B = 20 cm, < 65 mesh)

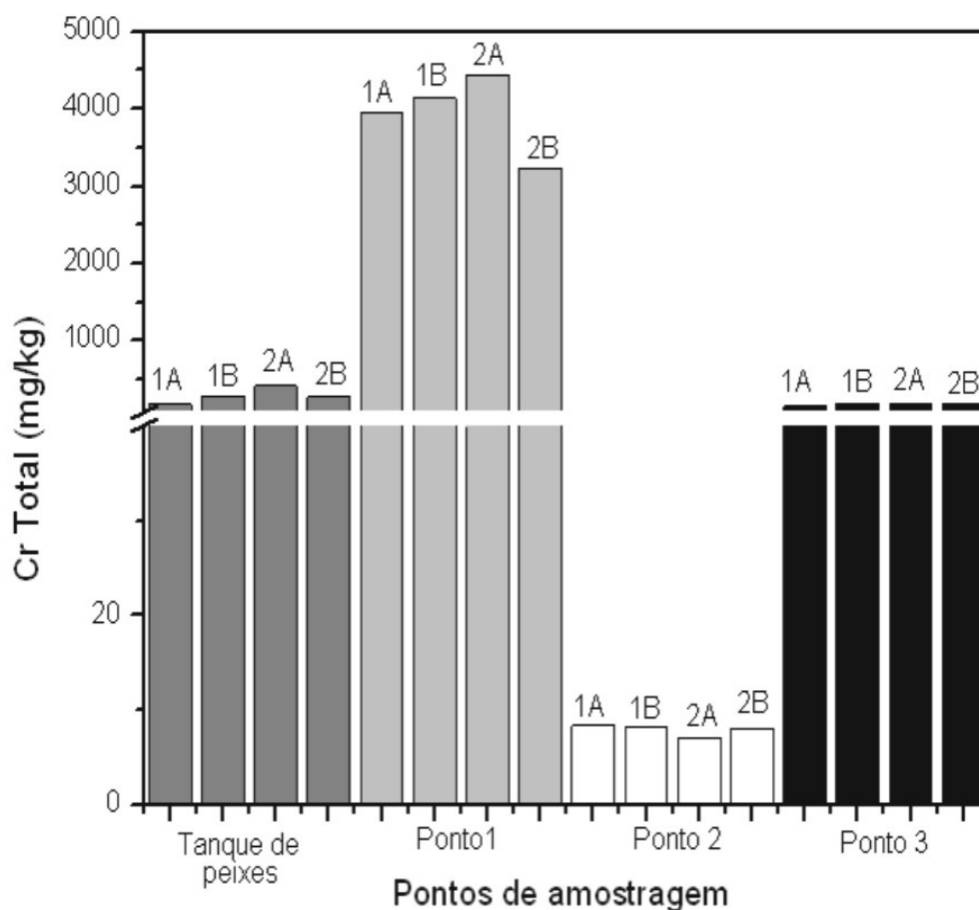


Fonte: Os autores

As figuras 5, 6 e 7 apresentam a soma das frações F1, F2, F3 e F4 nos diferentes pontos de coleta. Observou-se que a maior concentração de Cr total, somatória dos teores extraídos entre a quatro frações, foi encontrada no Ponto 1. Cu e Pb apresentaram maior concentração no Ponto Tanque e Ponto 1. Provavelmente, ocorreu uma rápida decantação do material particulado liberado pelo efluente no córrego logo no início do descarte. O tanque de peixes não apresenta um fluxo de corrente de água, portanto todo o sedimento permanece em repouso no seu leito, ao contrário do córrego que apresenta nos pontos 1 e

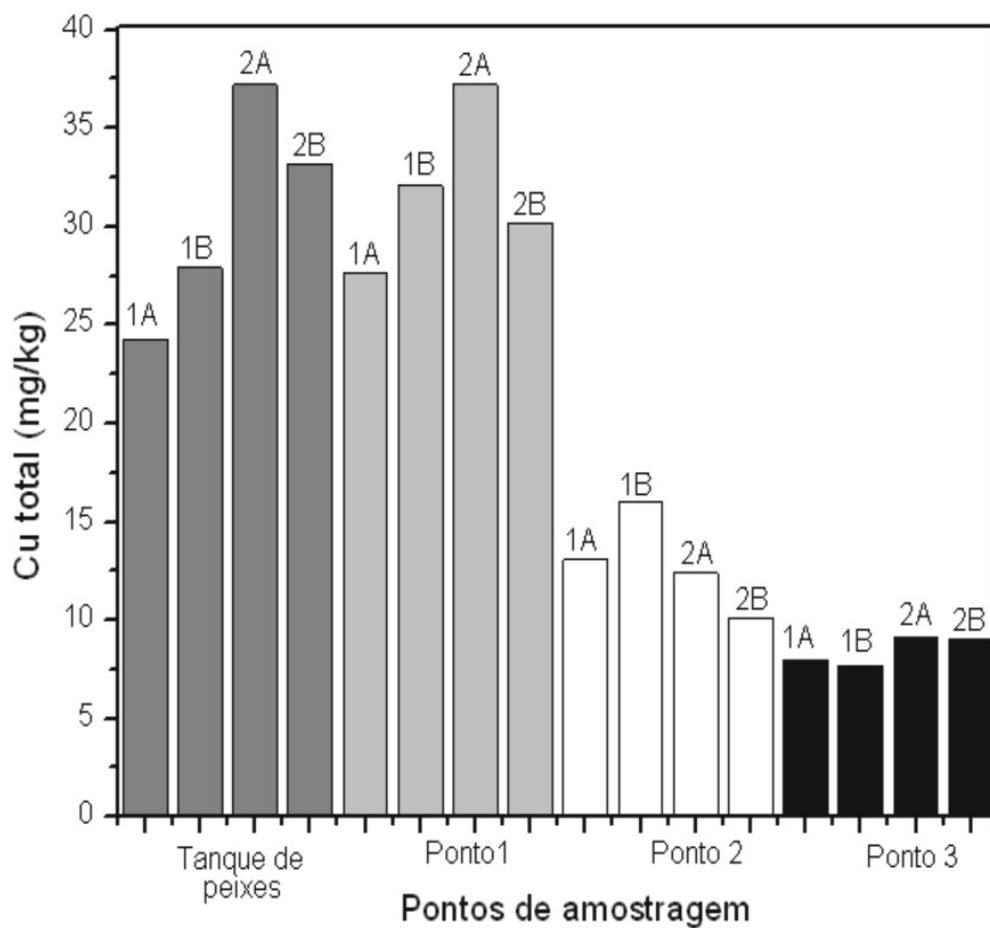
3 corredeiras que podem movimentar o sedimento superficial. Observou-se que o Ponto Tanque mesmo não tendo uma ligação direta com o córrego apresentou teores metálicos parecidos com os demais pontos. A água que mantém o tanque é proveniente de uma nascente no próprio local. A proximidade do córrego com o tanque pode ocasionar contaminações devido à grande mobilidade dos íons Cr, Cu e Pb presentes na fase líquida do solo [18], a chuva também pode ser outro possível fator de contaminação devido ao alagamento do córrego em épocas de elevada precipitação. Vale ressaltar que os peixes criados, neste tanque, são espécies que usam o lodo do fundo como fonte de alimentação.

Figura 5. Concentração total de Cr nas amostras de sedimentos nos diferentes pontos de coleta, profundidades e granulometrias (1A = 10 cm, < 28 mesh; 1B = 10 cm, < 65 mesh; 2A = 20 cm, < 28 mesh; 2B = 20 cm, < 65 mesh)



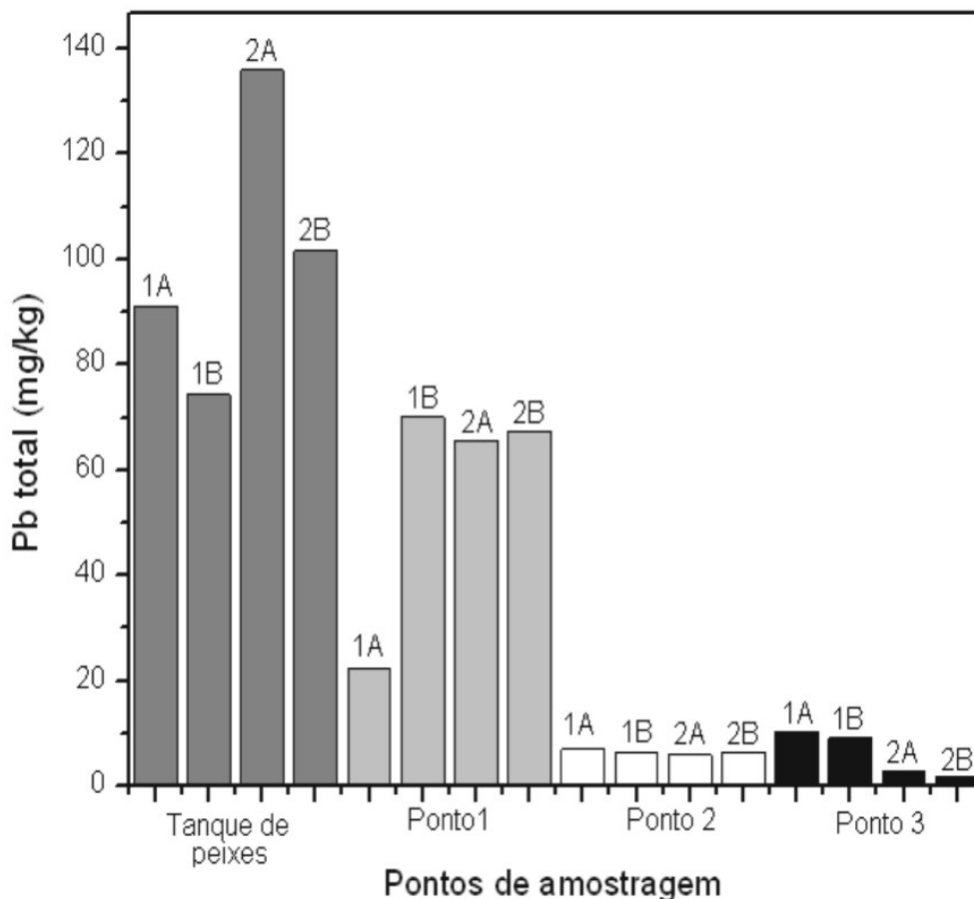
Fonte: Os autores

Figura 6. Concentração total de Cu nas amostras de sedimentos em diferentes pontos de coleta, profundidades e granulometrias (1A = 10 cm, < 28 mesh; 1B = 10 cm, < 65 mesh; 2A = 20 cm, < 28 mesh; 2B = 20 cm, < 65 mesh)



Fonte: Os autores

Figura 7. Concentração total de Pb nas amostras de sedimentos em diferentes pontos de coleta, profundidades e granulometrias (1A = 10 cm, < 28 mesh; 1B = 10 cm, < 65 mesh; 2A = 20 cm, < 28 mesh; 2B = 20 cm, < 65 mesh)



Fonte: Os autores

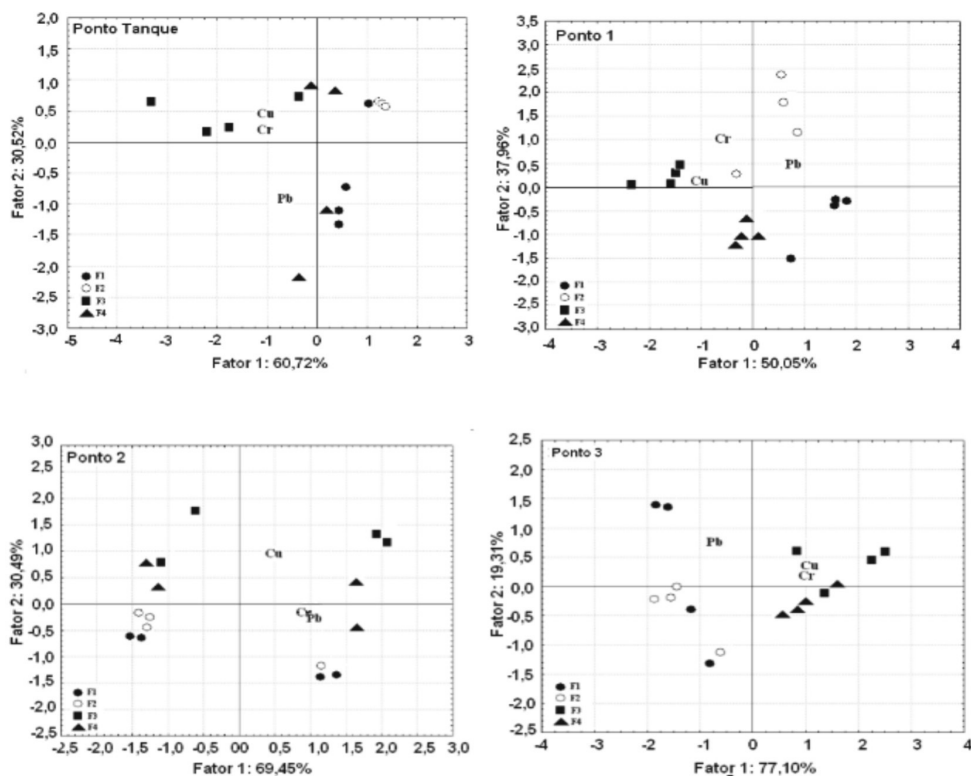
Teores elevados de Cr (soma das quatro frações) foram encontrados no sedimento, variando de 10 a 4.400 mg/kg dependendo do ponto de coleta. A maioria dos valores encontrados estão acima do valor de referência previsto pela CETESB para Valores de Qualidade do Solo e da Água subterrânea [19] que é de 40 mg Cr/kg para solos considerados “limpos”, isto é, que indicam um nível de qualidade do solo que permite a sua utilização para qualquer finalidade. Acima de 150 mg Cr/kg de solo o mesmo já indica um nível de qualidade acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. O Cu e o Pb apresentaram

teores menores, de 16 a 37 mg Cu/kg e 7 a 320 mg Pb/kg. Os valores de referência para Cu e Pb segundo a CETESB é de 35 mg/kg e 17 mg/kg.

Constatou-se que o Ponto 1 apresentou resultados inversos quando comparado os teores de metais lábeis com os teores totais. Há uma menor quantidade de metal lábil neste ponto, no entanto, ocorreu uma maior concentração dos mesmos quando avaliados em termos de concentração total. Pereira e Quinária[1] avaliaram a distribuição de Cr entre as fases dissolvida e o material particulado em suspensão (MPS) nas águas deste mesmo ambiente aquático. Os altos valores de Kd (coeficiente de distribuição) obtidos comprovaram a maior afinidade do Cr pelo MPS devido a provável formação de complexos estáveis entre o metal e ligantes naturais. Por este motivo, sugere-se que com o passar do tempo o MPS passe para o sedimento através de processos de decantação, ocasionando portanto, os altos valores de Cr no sedimento. As diferentes profundidades e granulometrias dos sedimentos estudadas não apresentaram variações significativas entre as fases avaliadas ao longo dos pontos de coleta.

Foram realizados estudos de análise de componentes principais (ACP) para cada ponto de coleta a fim de se verificar o perfil e a distribuição dos metais em cada fase de extração. A figura 8 apresenta os resultados obtidos com as ACPs envolvendo dezesseis medidas para cada ponto avaliado. Observou-se que as amostras coletadas nos pontos designados por Ponto 1 e Ponto 3, se agruparam em eixos distintos em relação as fases de extração. Nestes pontos, o Cr e Cu apresentaram-se preferencialmente ligados aos extratos F3 e F4 que correspondem respectivamente as fases dos metais ligados à óxidos de Mn/Fe e à matéria orgânica. O Pb, neste ponto de coleta, apresentou maior afinidade pelas fases F1 e F2 sinalizando sua maior biodisponibilidade para o meio. Medidas de oxigênio dissolvido (OD) na água destes pontos de coleta ficaram em torno de 6,5 mg/L. No Ponto 2, o Cr apresentou um comportamento diferente dos demais, pois os teores encontrados foram praticamente iguais em todas as fases F1, F2, F3 e F4. O Pb e Cu mantiveram o mesmo comportamento observado nos pontos 1 e 3. O Ponto 2 diferenciou-se dos demais pelo baixo fluxo de água existente, neste ponto ocorre a dispersão da água em um terreno plano formando um banhado repleto de plantas baixas, a medida de OD neste local foi de 3,5 mg/L. Nos pontos 1 e 3, o terreno é inclinado formando corredeiras e portanto maior oxigenação da água. O Ponto Tanque também apresentou um perfil diferente dos demais, pois ocorreu uma maior distribuição do teor de Cr entre as quatro fases e de Pb nas fases F1, F3 e F4. Neste ponto, a oxigenação do meio foi de 4,9 mg/L.

Figura 8. Gráficos das ACPs para as variáveis e amostras nos quatro pontos de coleta



Fonte: Os autores

4 Conclusão

Os resultados apresentados nesta investigação indicaram que o Cr, o Pb e o Cu encontram-se acima dos teores normalmente encontrados em ambientes não contaminados, sendo estes em maior intensidade para o Cr. Através das extrações sequenciais e da análise das componentes principais foi possível concluir que o Pb encontrou-se preferencialmente nas fases onde o metal apresenta maior labilidade (F1) e também encontra-se ligado a carbonatos (F2). O Cr e Cu apresentaram-se, na maioria das vezes, preferencialmente ligados aos óxidos de Fe/Mn e a matéria orgânica que correspondem as Fases 3 e 4, respectivamente. A mobilidade dos metais diminuiu na ordem: $Pb > Cr > Cu$. Apesar dos conteúdos totais de Cu e Cr apontarem teores moderados a altos indicando a poluição neste córrego, os mesmos estão distribuídos principalmente nas frações menos disponíveis.

5 Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro concedido ao projeto de pesquisa n. 476427/2004-5.

6 Referências

- [1] PEREIRA, C. D.; QUINÁIA, S. P. Estudo do coeficiente de distribuição do Cr em águas naturais. *Ambiência*. v. 3, n. 1, p. 27-37, 2007.
- [2] ALVES, F. L.; CADORE, S.; JARDIM, W. F. and ARRUDA, M. A. Z. River sediment analysis by slurry sampling FAAS: Determination of copper, zinc and lead. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 12, n. 6, p. 799-803, 2001.
- [3] CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A. e DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). *Quim. Nova*, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.
- [4] JORDÃO, C. P.; PEREIRA, M. G.; PEREIRA, J. L. Metal Contamination of River Waters and Sediments from Effluents of Kaolin Processing in Brazil. *Water Air Soil Poll.* v. 140, n.1-4, p. 119-138, 2002.
- [5] KWON, Y.T.; LEE, C.W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation. *Microchem. J.* v. 70 , n. 3, p. 255-264, 2001.
- [6] LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M. B. O.; BARRERA, P. B. e STUPP, V. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Quim. Nova*, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.
- [7] PARDO, R. et al. Application of two- and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure. *Anal. Chim. Acta.* v. 523 , n. 1, p. 125-132, 2004.
- [8] ZABETOGLU, K.; VOUTSA, D.; SAMARA, C. Toxicity and heavy metal contamination of surficial sediments from the Bay of Thessaloniki (Northwestern Aegean Sea) Greece. *Chemosphere*. v. 49, p. 17-26 , 2002.

- [9] EL BILALI, L.; RASMUSSEN, P. E.; HALL, G. E. M. e FORTIN, D. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Appl. Geochem.* v. 17, n. 9, p. 1171-1181, 2002.
- [10] FYTIANOS, K.; LOURANTOU, A. Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environ. Int.*, v. 30, n. 1, p. 11-17, 2004.
- [11] LÃ, R. O.; BARRA, C. M.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N. e VELLOSO, A. C. X. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. *Quim, Nova*, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.
- [12] NAVAS, A.; LINDHORFER, H. Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain). *Environ. Int.* v. 29, n.1, p. 61-68, 2003.
- [13] PUIG, P.; PALANQUES, A.; SANCHEZ-CABEZA, J.; e MASQUÉ, P. Heavy metals in particulate matter and sediments in the southern Barcelona sedimentation system (North-western Mediterranean). *Mar. Chem.* v. 63, n. 3-4, p. 311-329, 1999.
- [14] TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* v. 51, p. 844-850, 1979.
- [15] YUAN, C. G.; SHI, J.; HE, B.; LIU, J.; LIANG, L. e JIAN, G. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ Int.* v. 30, n. 6, p. 769-783, 2004.
- [16] GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S. e NETTO, A. R. Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v. 65, n. , p.1115-1121, 2001.
- [17] GÓMEZ-ARIZA, J. L.; GIRÁLDEZ, I.; SÁNCHEZ-RODAS, D. e MORALES, E. Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain. *Sci. Total Environ.* v. 246, n.2-3 , p. 271-283, 2000.

[18] ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Litosfera. In: _____. *Introdução à química ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2004, p. 105-107.

[19] <www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorio/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso: set 2009.