

UFRRJ

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA,
TECNOLOGIA E INOVAÇÃO EM AGROPECUÁRIA**

TESE

**Valores de Referência de Qualidade de Metais em
Solos do Estado do Rio de Janeiro e Organossolos
no Brasil**

Erica Souto Abreu Lima

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, TECNOLOGIA E
INOVAÇÃO EM AGROPECUÁRIA**

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS EM
SOLOS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO E ORGANOSSOLOS
NO BRASIL**

ERICA SOUTO ABREU LIMA

Sob a Orientação do Professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação do Professor

Marcos Gervasio Pereira

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária, Área de Concentração em Recursos Naturais e Proteção Ambiental

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2015

628.16841

L732v

T

Lima, Erica Souto Abreu, 1984-

Valores de referência de qualidade de metais em solos do Estado do Rio de Janeiro e Organossolos no Brasil / Erica Souto Abreu Lima – 2015.

123 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Tese (doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária.

Bibliografia: f. 83-92.

1. Solos – Poluição – Teses. 2. Solos – Classificação – Teses. 3. Solos orgânicos – Teses. 4. Solos – Teor de metal pesado – Teses. 5. Metais pesados – Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
EM AGROPECUÁRIA**

ERICA SOUTO ABREU LIMA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária, área de concentração em Recursos Naturais e Proteção Ambiental.

TESE APROVADA EM: **24/02/2015**

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
Orientador

Lúcia Helena Cunha dos Anjos. Ph.D. UFRRJ

Nelson Mazur. Dr. UFRRJ

Daniel Vidal Pérez. Dr. Embrapa Solos - CNPS

Ademir Fontana. Dr. Embrapa Solos - CNPS

Ao meu pai e ao meu avô Edmar (*in memorium*).

Ao meu irmão.

Ao meu amigo e companheiro Farley.

A minha mãe e a minha avó Mailda, exemplos de força e superação.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida maravilhosa que tenho, pela saúde para sempre seguir em frente e por me dar força e sabedoria para tornar esse sonho realidade.

A toda minha família pela compreensão, atenção e amor mesmo em inúmeros momentos de ausência;

Ao meu namorado Farley, que sempre me apoiou e incentivou nos momentos de mais fragilidade;

Ao Professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela orientação, confiança, paciência e pelo exemplo de profissionalismo e dedicação a ser seguido;

À FAPERJ pela concessão da bolsa de estudo e apoio financeiro;

Ao PPGCTIA e ao CPGA-CS, pelo apoio às pesquisas e ao ótimo nível do curso oferecido;

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo ensino de qualidade durante toda a minha vida acadêmica (graduação, mestrado e doutorado), e o aprendizado de vida proporcionado;

Ao Pesquisador Daniel Vidal Pérez e a Embrapa Solos, pelo apoio irrestrito e pelas sugestões que contribuíram para este trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora, pela atenção e, principalmente, pelas críticas e sugestões que fizeram enriquecer este trabalho;

Aos Doutores Marcio, Jair e Adriana, pela amizade, convívio, ajuda no desenvolvimento deste trabalho e troca de experiências e sugestões;

As Mestras Izabella e Amanda, pela amizade e parceria no desenvolvimento do trabalho;

As Doutorandas Talita, Leilane, Yusimí e Ana Carolina e aos mestrandos João e Bruna pela amizade e auxílio dado durante todo o trabalho;

Aos bolsistas de iniciação científica e estagiários do Laboratório de Química e Poluição do Solo, pela dedicação e valiosa ajuda nos trabalhos, e por fazerem desse lugar, um ambiente de troca de experiências, companheirismo e crescimento profissional;

Ao bolsista Filipe Soares Diniz de Paiva, que me ajudou em todas as coletas;

A todos os amigos da turma de mestrado e doutorado. Em especial Eloísa, Camila, Paula e Jackson, amigas que foram fundamentais nessa jornada e que vão sempre continuar presentes ao longo de minha vida;

À funcionária da Secretaria da Pós-graduação no PPGCTIA, Renata, por todo o apoio dado ao longo desses quatro anos;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigada!

BIOGRAFIA

Erica Souto Abreu Lima, filha de Lauri Flor Abreu Lima e Marilene Souto Abreu Lima, nasceu na cidade do Rio de Janeiro – RJ em 10 de setembro de 1984. Iniciou o curso de graduação em Engenharia Agrônômica na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2003, diplomando-se em 2008. Durante a graduação foi bolsista da Embrapa Solos, área de Fertilidade do Solo, sob a orientação do Dr. José Carlos Polidoro. Em março de 2009 ingressou no Mestrado no Curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo na UFRRJ, sob a orientação do Prof. Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Em fevereiro de 2011 defendeu e obteve o título de Mestre em Ciências. Em março de 2011, ingressou no doutorado, no Programa de Pós-Graduação em Ciência Tecnologia e Inovação em Agropecuária, na área de Recursos Naturais e Proteção Ambiental, novamente sob a orientação do Prof. Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

RESUMO GERAL

LIMA, Erica Souto Abreu. **Valores de referência de qualidade de metais em solos do Estado do Rio de Janeiro e Organossolos no Brasil.** 2015. 104f. Tese (Doutorado em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária, Ciência do Solo). Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

O conhecimento da dinâmica dos contaminantes no solo, como chave para o sucesso no monitoramento e na mitigação de impactos ambientais, se inicia com o levantamento da concentração de base e a proposição de valores de referência para metais tóxicos no solo, fundamentais para estabelecer critérios de uso e manejo sustentável, prevenindo riscos ao meio e à saúde humana. Nesse contexto, o objetivo principal do estudo foi determinar os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) de metais tóxicos em solos do Estado do Rio de Janeiro e em solos orgânicos no Brasil. Para tal, foram avaliados três métodos de digestão (abertura) com relação à capacidade de solubilização pseudototais dos elementos presentes em horizontes orgânicos. Após a obtenção do método de abertura, foram selecionadas 40 amostras de horizontes orgânicos, para a determinação dos teores pseudototais dos metais. Para o Estado do Rio de Janeiro, foram coletados 141 pontos nas profundidades 0-20 cm e 20-40 cm, totalizando 282 amostras. Neste caso, o método utilizado para a determinação dos teores pseudototais foi o EPA 3051A, conforme preconizado pelo CONAMA (2009). A partir dessas informações foram estabelecidos os VRQs, utilizando para isso, técnicas de análise univariada e multivariada. O método da Água Régia demonstrou ser um método promissor para a extração de metais em solos de características orgânicas. A separação das amostras em três grupos expressou melhor a variabilidade existente nos Organossolos, enquanto que para os solos do Estado do Rio de Janeiro a separação em 4 grupos foi mais adequada. As variáveis do solo, teor de Fe e de C para os Organossolos, e os valores de K, CTC, Al, Fe e Mn para os solos do Estado do Rio de Janeiro, foram selecionadas para compor as funções de classificação dos grupos, obtidas a partir da análise discriminante. Os VRQs foram propostos para o percentil 75 nos grupos formados pela análise de agrupamento. O uso de técnicas multivariadas se mostrou uma ferramenta adequada e promissora para a obtenção de valores de referência.

Palavras chaves: Contaminação do solo. Teores naturais. Valores orientadores.

GENERAL ABSTRACT

LIMA, Erica Souto Abreu. **Quality reference values of metals in soils of the State of Rio de Janeiro and Brazilian Histosols**. 2015. 104f. Thesis (Doctorate in Science, Technology and Innovation in Agriculture). Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

The knowledge of the dynamics of contaminants in the soil, as key to success in monitoring and mitigation of environmental impacts, starts with the lifting of the base concentration and the reference values proposition for toxic metals in the soil, essential to the establishment of criteria of use and management sustainable, by preventing scratches to the environment and to human health. Given the context, the main objective of the study was the determination of quality reference values (QVRs) of toxic metals in soils of the State of Rio de Janeiro and in organic soils in Brazil. For this, three methods were evaluated digestion (opening) with respect to pseudo totals solubilization capacity of the elements present in organic horizons. After obtaining the opening method, 40 samples were selected from organic horizon for determining the content of metal pseudo totals. For the State of Rio de Janeiro, 141 points were collected at the depths 0-20 cm and 20-40 cm, totaling 282 samples. In this case, the method used to determine the pseudo totals levels was the EPA 3051A, as recommended by CONAMA (2009). From this information the QRVs were established, using for that, techniques of univariate and multivariate analysis. The method of aqua regia shown to be a promising method for the extraction of metals in soil of organic characteristics. The separation of the samples into three groups best expressed the variability in Histosols, while for the soils of State Rio de Janeiro the separation into 4 groups was more than adequate. Soil variables Fe and C for Histosols, and the values of K, CEC, Al, Fe and Mn for state Rio de Janeiro soils, were selected to comprise the classification functions of the groups, obtained from the discriminant analysis. The QRVs were proposed for the 75th percentile in groups formed by cluster analysis. The use of multivariate techniques proved to be an appropriate and promising tool for obtaining reference values.

Key words: Soil contamination. Natural levels. Guiding values.

RESUMEN AMPLIADO

LIMA, Erica Souto Abreu. **Valores de Referencia de Calidad de Metales en Suelos del Estado de Río de Janeiro y Histosoles en Brasil.** 2015. 104p. Tesis (Doctorado en Ciencia, Tecnología e Innovación en Agricultura). Pró-reitoria de Pesquisa e Pós Graduação. Universidade Federal Rural de Rio de Janeiro, RJ, 2015.

1. Introducción

El suelo es un compartimento natural formado por minerales y compuestos orgánicos que poseen propiedades físicas, químicas y biológicas. Es de gran importancia en el ecosistema, pues es la base para el sustento de los seres humanos, soporte para el desarrollo de alimentos de origen vegetal y animal, así como también sirve de barrera natural a la contaminación de las aguas subterráneas debido a la capacidad de depuración e inmovilización de gran parte de las impurezas en él depositadas. Sin embargo, su calidad y funcionalidad pueden ser perjudicadas por el efecto acumulativo de sustancias tóxicas.

A pesar de los metales ser constituyentes de los minerales formadores de los suelos, las actividades antrópicas vienen alterando los ciclos geoquímicos y el equilibrio bioquímico de esos elementos (GIACHETTI y SEBASTIANI, 2006), generando gran preocupación por el hecho de persistir en la naturaleza y tornarse potencialmente tóxicos a los organismos vivos.

El medio ambiente debe ser una de las preocupaciones centrales de todas las naciones, siendo uno de los asuntos que actualmente despiertan gran interés de la sociedad en todos los países, independientemente del régimen político o sistema económico.

La protección del suelo y la consecuente protección a la salud humana están bien reglamentadas hace varios años en diversos países del mundo, principalmente en Europa y en los Estados Unidos. Sin embargo, aún se encuentra incipiente en diversos países en desarrollo, que no presentan ni siquiera una política ambiental. Diversas investigaciones están siendo desarrolladas, para conocer la dinámica de los contaminantes en el suelo, que es la llave para el suceso en el monitoreo y mitigación de los impactos ambientales provenientes de elementos en concentraciones tóxicas.

De acuerdo con CONAMA (2009) la protección del suelo debe ser realizada de manera preventiva con el fin de garantizar el mantenimiento de su funcionalidad o de manera correctiva, apuntando a la restauración de su calidad o recuperándola de forma compatible con los usos previstos. La legislación brasilera establece que la evaluación de la calidad del suelo en cuanto a la presencia de sustancias químicas, debe ser efectuada con base en tres valores orientadores distintos: de referencia de calidad (VRC), de prevención (VP) y de investigación (VI).

Los valores de referencia de calidad para metales tóxicos en suelos, en el ámbito mundial son bastante heterogéneos, siendo difícil su interpretación y comparación. En las últimas décadas algunos grupos de investigación en Brasil direccionan sus investigaciones a la obtención de los tenores naturales de metales pesados en suelos con el objetivo de auxiliar en la construcción de valores orientadores para sus regiones (FADIGAS et al., 2006; PAYE et al., 2010; BIONDI et al., 2011; SANTOS, 2011; HUGEN, 2010; CARVALHO et al., 2010; COSTA, 2013).

Esos valores dependen de la composición del material de origen, de los procesos pedogenéticos y del grado de desarrollo de los suelos, características estas, específicas para cada ambiente. Siendo así, inadecuada la extrapolación de esos valores para los estados y áreas diferentes del local de obtención de los datos.

Los Histosoles son suelos poco evolucionados, frágiles, formados en condiciones de drenaje deficiente o en ambientes húmedos, fríos y generalmente saturados en agua, durante el período lluvioso. Por lo general, presentan pH bajo y poseen alto tenor de carbono orgánico, lo que influye fuertemente en sus características (SANTOS et al., 2013). Presentan elevado grado de complejidad, que los diferencian fuertemente de los suelos llamados minerales, o sea, de todas las demás clases de suelos. Dependiendo del manejo agrícola aplicado, esos suelos son fácilmente propensos a cambios en sus características físicas, químicas y biológicas, como la reducción en su volumen (hundimiento) y/o aumento gradual de la densidad de suelo, debido a la rápida oxidación de la materia orgánica después del drenaje de estos suelos (VALLADARES, 2003).

Por lo tanto, la definición de los VRCs para metales tóxicos, aún inexistentes en los suelos del Estado de Río de Janeiro, y, en especial en los suelos orgánicos de todo Brasil, constituirá un paso importante y de alta confiabilidad, para posibilitar a los órganos responsables de las diversas regiones, implementar el desarrollo social y económico sustentable, previniendo alteraciones que puedan resultar en la pérdida de funcionalidad de los suelos.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo principal del estudio fue determinar los Valores de Referencia de Calidad de metales tóxicos en suelos del Estado de Río de Janeiro y en suelos orgánicos de varios locales del territorio brasileiro.

2. Materiales y Métodos

En el capítulo I, fueron evaluados tres métodos de digestión de muestras de suelos para determinar los tenores naturales de metales en Histosoles. Para esto, fueron seleccionadas 20 muestras derivadas de horizontes orgánicos de diferentes regiones edafoclimáticas de Brasil. Esas muestras forman parte de la colección de suelos del Laboratorio de Génesis y Clasificación de Suelos de la Universidad Federal Rural de Río de Janeiro, que fueron clasificadas y caracterizadas por Valladares (2003), Ebeling (2010) y Fontana (2009).

Fueron evaluados tres métodos de digestión: Agua Regia (ISO 12914, 2012); USEPA 3051 (USEPA, 1994) y USEPA 3051A (USEPA, 2007), realizados en sistema cerrado, a través de radiación microondas en equipo MARS Xpress®.

Para la obtención de los resultados de los horizontes orgánicos fueron empleados dos métodos estadísticos para comparar las metodologías estudiadas: el test de comparación de medias “*t*” de Student ($p < 0,01$) y la regresión lineal. En la regresión lineal, la hipótesis nula buscada, para que los dos métodos sean considerados similares; el coeficiente angular no debe diferir de 1 y el lineal de cero. Por lo tanto, fueron calculados intervalos de confianza para los respectivos coeficientes.

Para los metales que presentaron diferencias en la cantidad extraída por los métodos de digestión fue calculada la tasa de variación entre esos métodos. Para verificar la interacción entre las variables de suelo y sus influencias en las tasas de variación de los métodos, fue realizada Análisis de Componentes Principales (ACP). Los datos fueron normalizados para media 0 y varianza 1, con el fin de evitar interferencias de las unidades de medida en los análisis.

En el capítulo II, fueron determinados los Valores de Referencia de Calidad para Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Fe y Mn en Histosoles de varios locales de Brasil. Para ese estudio, fueron seleccionadas 40 muestras provenientes de horizontes orgánicos de Histosoles, que también forman parte de la colección de suelos del Laboratorio de Génesis y Clasificación de Suelos de la Universidad Federal Rural de Río de Janeiro.

Los tenores pseudototales de metales tóxicos en los horizontes orgánicos fueron determinados a partir de digestión por el método de Agua Regia en sistema cerrado (ISO

12914, 2012), a través de radiación microondas en equipo MARS Xpress®. Para la determinación de las concentraciones de los elementos, los extractos fueron analizados en equipo de espectrometría de absorción atómica marca Varian SpectrAA 55B.

En el capítulo III, fueron determinados los Valores de Referencia de Calidad de metales tóxicos para suelos de las regiones Medio Paraíba, región costera, Norte y Noroeste, del Estado de Río de Janeiro. Para ello, fueron utilizados 141 puntos de colecta, en dos profundidades (0-20 y 20-40 cm), totalizando 282 muestras. Esos puntos fueron seleccionados a partir de un análisis conjunto de los mapas de suelos (CARVALHO FILHO et al., 2000), geología (SILVA & SILVA, 2000), uso y cobertura de suelo del Estado de Río de Janeiro (CIDE, 2003), todos en escala 1: 500.000. La superposición de los mapas fue realizada utilizándose el programa ArcGIS Desktop 10, producido por la empresa ESRI; y para la obtención de los puntos de muestreo se utilizó el programa cLHS – *Conditioned Latin Hypercube System*.

Para cada punto de muestreo, fueron abiertas pequeñas trincheras con ayuda de una pala recta, donde fueron colectadas muestras de aproximadamente 2 kg en las profundidades de 0-20 cm y 20-40 cm. Con la finalidad de evitar posibles contaminaciones fueron colectadas primeramente las muestras de la profundidad inferior.

Las muestras de tierra fueron secas al aire utilizando papel blanco y una tela tipo tul para evitar contaminación. Después del secado fueron destorronadas en mortero de ágata, homogenizadas y pasadas en tamiz de acero inoxidable con malla de 10 mesh (aproximadamente 2 mm), para los análisis físicos y químicos, y parte en tamiz de 100 mesh para el procedimiento de la digestión de suelo.

Los atributos caracterizados en las muestras de suelo de 10 mesh fueron: carbono orgánico, pH en H₂O (1:2,5), cationes intercambiables, acidez potencial, cálculo de suma de bases, capacidad de intercambio catiónico y cuantificación de las fracciones granulométricas (arena, sílice y arcilla), según los métodos propuestos por DONAGEMMA et al. (2011).

Para las muestras del Estado de Río de Janeiro, se optó por el método de digestión SW-846 3051A de la *Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007), como se exige en la resolución 420 del CONAMA (2009). Las determinaciones de las concentraciones de metales tóxicos en los extractos fueron realizados por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), en el Laboratorio de Análisis de Suelo y Plantas (LASP) de la Embrapa Suelos.

En los capítulos II y III, fueron adoptados los mismos procedimientos estadísticos. Siendo el análisis de estadística descriptiva de los tenores de metales realizada por parámetros de posición (media y mediana) y de amplitud (valores mínimos, máximos, desviación estándar y coeficiente de variación) a través de la planilla de cálculo de Microsoft® Office Excel®.

Las determinaciones de los coeficientes de correlación de Pearson (capítulo II) y de Spearman (capítulo III) fueron realizados considerando un nivel de significancia estadística de 5% y de 1% de probabilidad.

Para los procedimientos multivariados fue utilizado el análisis de agrupamiento y análisis discriminante. Todos los procedimientos estadísticos fueron realizados utilizando el programa estadístico SAS versión 9.2 (SAS, 2010).

En el análisis de agrupamiento fue utilizado como medida de semejanza la distancia Euclidiana y como algoritmo de aglomeración fue adoptado el método jerárquico de Ward, que minimiza la suma de cuadrados (SC) dentro de los grupos, para formar grupos más homogéneos en cada etapa de aglomeración (HAIR et al., 2005). Para eso, se utilizó como variables de agrupamiento los valores medios pseudototales de metales tóxicos, donde los datos fueron normalizados para media 0 e varianza 1. Para la interpretación y unión de los grupos, fue adoptado como punto de corte la distancia de ligación que fuese superior a 1,25

veces la desviación estándar de la distancia de ligación entre todas las observaciones (MILLIGAN & COOPER, 1985). Para la selección del número adecuado de grupos, se realizó la Validación Cruzada en el Análisis Discriminante, utilizando las mismas variables discriminantes utilizadas en el agrupamiento, asumiendo igualdad de la matriz de covarianza y probabilidades de clasificación iguales para los grupos.

Posterior a la obtención de los grupos, fueron seleccionados atributos de suelo que clasificasen mejor los grupos formados y proporcionasen mejor arqueo de la función discriminante. Para ello, fue aplicado el procedimiento *proc stepdisc* del programa estadístico SAS (2010), donde las variables fueron escogidas para la entrada o salida del modelo de acuerdo con los criterios de selección *backward* y *stepwise* a 5 % de probabilidad.

Posteriormente, fue verificado, a través de Análisis Discriminante, la estabilidad de cada conjunto de variables, seleccionadas por el procedimiento *proc stepdisc*, con base en el coeficiente de variación de las constantes multiplicadoras (β) del modelo discriminante y en la tasa de error por la Validación Cruzada. Después de la definición de las variables de suelo, fueron elaboradas las funciones discriminantes de clasificación de cada grupo.

El VRC de cada sustancia fue establecido con base en los valores medios generales, media de cada grupo y percentil 75 y 90 de la distribución de frecuencia de los resultados, como sugiere el CONAMA (2009), siendo determinados los percentiles también para cada grupo formado.

3. Resultados y Discusión

En el primer capítulo, se observó que los elementos Mn, Fe y Cu, que fueron tomados como base para la regresión lineal, presentaron semejanza estadística entre los métodos. Ese resultado difirió del encontrado en el test “*t*”, que demostraba mayor poder de extracción del método de Agua Regia.

Con relación a los elementos Zn, Pb, Ni y Cr, los métodos de digestión no pueden ser considerados semejantes, siendo que el método de Agua Regia obtuvo los tenores más elevados de metales.

El Ba presentó un comportamiento opuesto a los demás metales, siendo el EPA 3051 el método de mayor extracción. La menor recuperación de Ba por los métodos que utilizan ácido clorhídrico, probablemente está asociada a la formación de precipitados de $BaCl_2$.

No obstante, se puede recomendar el método de Agua Regia como el más adecuado para la extracción de metales tóxicos en suelos con alto tenor de materia orgánica, siendo que, para la mayoría de los metales analizados este método fue el que presentó mejor desempeño.

Para el Zn, Pb, Ni, Cr y Ba, que presentaron diferencias en la cantidad extraída por los métodos de digestión, fue calculada la tasa de variación entre esos métodos. Se observa que, en función del elemento analizado y de la característica particular de cada horizonte esta variación puede ser mayor o menor. Las mayores tasas de variación de Zn y Ni fueron observadas entre el Agua Regia (AR) y el método EPA 3051 (NIT) y entre el Agua Regia y el EPA 3051A (ARI). Sin embargo, para el Pb y Cr, las mayores variaciones fueron entre las relaciones AR:NIT y ARI:NIT. El Ba presentó la mayor variación entre el método de ARI con el NIT.

Para la mejor comprensión de cuales atributos de suelo influyen más en las variaciones de los tenores de metales extraídos entre los métodos, fue realizado Análisis de Componentes Principales (ACP). De acuerdo con los resultados obtenidos, se verifica que las tasas de variación de zinc entre los métodos presentan relación con el Material Mineral y el valor de pH, que están directamente relacionados al contenido de Fe y Mn. A pesar de esta contribución no ser tan estrecha, es evidente que un aumento del contenido mineral en los horizontes orgánicos, puede llevar a una mayor variación en la extracción de zinc entre el método de Agua Regia y los demás métodos. No obstante, para los elementos Pb, Ni, Cr y Ba,

los atributos relacionados al contenido orgánico de los horizontes son los que presentan mayor contribución significativa.

En el capítulo II, los resultados obtenidos en el análisis de correlación de Pearson, evidenciaron que los metales presentaron correlaciones positivas y significativas entre sí. El Fe fue el único elemento que presentó correlación positiva y altamente significativa ($p < 0,01$) con todos los metales, sugiriendo una elevada afinidad geoquímica. La correlación de Fe y Mn con los metales ha sido relacionada con la formación de óxidos secundarios que tienen alta capacidad de adsorber metales (ALLEONI et al., 2005; SIPOS et al., 2008; BURAK et al., 2010). Sin embargo, en este estudio, el Mn presentó correlación apenas con Zn, Ba e Fe, lo que puede deberse a la menor ocurrencia de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Mn en los horizontes orgánicos de esos suelos.

Con excepción del Ba y del Mn, todos los metales presentaron correlación positiva y altamente significativa ($p < 0,01$) con el contenido mineral del suelo (MM), y consecuentemente correlación negativa con el contenido de carbono de los horizontes orgánicos. Atribuyendo así, que el contenido de metales tóxicos en esos horizontes fue influenciado, principalmente, por la fracción mineral y no por el material orgánico.

Para identificar los grupos que presentan un comportamiento semejante, fue realizado un análisis de agrupamiento, donde los horizontes orgánicos fueron ligados por el grado de semejanza en función de los tenores pseudototales de Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Mn y Fe. Posterior al análisis del dendograma y de la validación cruzada en el análisis discriminante, se optó por la formación de tres grupos que proporcionarían mayor distinción en la variabilidad existente en las muestras de horizontes orgánicos.

Para la selección de los atributos de los horizontes orgánicos que más influenciaban en la formación de los grupos, y así, utilizarlos en el análisis discriminante, fueron aplicados los criterios de selección *backward* y *stepwise* del procedimiento *procstepdisc* del programa SAS (2010), en 10 sub-muestras de entrenamiento, siendo seleccionados 7 modelos distintos. No obstante, para la selección del mejor modelo fue necesario verificar la estabilidad que las variables presentaban, siendo entonces seleccionado el modelo Fe-C que presentó la menor tasa de error de clasificación para componer las funciones discriminantes. Posterior a la selección de las variables de suelo, contenido de Fe y C para componer el modelo; el análisis discriminante permitió la elaboración de una función para cada grupo, generando un modelo de clasificación.

El Grupo1 (G1) presentó los menores tenores de metales y se encuentra relacionado, con el contenido orgánico de los suelos. El Grupo 2 (G2) presentó tenores intermedios de metales y los tenores más elevados de Pb. En cuanto que, el Grupo3 (G3) presentó los tenores más altos de metales, excepto el elemento Pb, y está relacionado, principalmente, con las concentraciones más elevadas de Fe y el contenido mineral de los suelos.

Las funciones de clasificación fueron bastante útiles y además de permitir la atribución de nuevas muestras en los grupos previamente formados, pueden en un futuro ser utilizadas para estimar el grado de degradación de esos suelos.

Para el establecimiento de los VRCs de los Histosoles, fue considerado el percentil 75 de los grupos, ya que, tanto las situaciones más restrictivas como las más permisibles estarían representadas. Siendo así, posible obtener un intervalo de variación para los tenores de metales tóxicos de esos suelos.

Los VRCs obtenidos a partir de los grupos de suelos presentaron diferencias sustanciales con los reportados en la literatura para suelos llamados minerales, resaltando así la importancia de la determinación de Valores de Referencia de Calidad específicos para los Histosoles.

En el capítulo III, fueron evidenciadas correlaciones positivas y significativas de Al, Fe y Mn con todos los metales, sugiriendo elevada afinidad geoquímica entre esos elementos. Pudiendo así, esos elementos indicar indirectamente cantidades de otros metales.

La CIC a pH 7,0, se correlacionó significativamente ($p < 0,05$) y positivamente con todos los metales analizados. La CIC es un parámetro que ejerce fuerte influencia sobre la retención y disponibilidad de metales tóxicos en el suelo. Suelos que presentan valores más elevados de CIC poseen en general, mayor capacidad de adsorción de metales que los de baja capacidad de intercambio catiónico, puesto que, poseen más sitios de adsorción disponibles en los coloides de suelo para adsorber metales (BARRY et al., 1995).

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de agrupamiento y la validación cruzada realizada a partir de los tenores pseudototales de B, Zn, Cr, Ba, Co, Cu, Ni y Pb en las 282 muestras del Estado de Río de Janeiro, se observó que la formación de cuatro grupos sería más adecuada. Dado que, el mayor número de grupos proporciona mayor distinción de la variabilidad existente en las muestras y en las clases de suelo.

Para la selección de los atributos de suelos de las regiones del Estado de Río de Janeiro que más influenciaban en la formación de los grupos, se adoptó el mismo procedimiento realizado con los suelos orgánicos. Las variables de suelo, K, CTC, Al, Fe y Mn fueron seleccionadas para componer el modelo. Permitiendo así, el análisis discriminante elaborar una función para cada grupo, generando un modelo de clasificación, donde las nuevas muestras pueden ser designadas dentro de los grupos establecidos.

El G1, después del G4, fue el grupo con los tenores de metales más elevados, este grupo fue influenciado por los mismos atributos que el G4, no obstante, se observa también contribución de las bases Ca y Mg y de la CIC. El G2 presentó los tenores más altos de B y Cr, donde la mayor contribución en este grupo fue de los atributos Arcilla, Al y Fe. El G3 presentó los menores tenores de metales y se encuentra relacionado, con el alto contenido de arena y con los bajos tenores de arcilla, Al, Fe y Mn. Mientras que, el G4 presentó los tenores más altos de metales, excepto para el elemento B y Cr, y están relacionados, principalmente, con los tenores más elevados de pH, K, Sílice y Mn.

Así como, para los suelos orgánicos, fue propuesto el establecimiento de los VRCs por el percentil 75 de los grupos.

Las variaciones en los VRCs, para los elementos analizados en los suelos de las regiones del Estado de Río de Janeiro, en relación a los otros estados y otros países, evidencian la importancia del establecimiento para cada Estado de la Federación. Debido a las grandes diferencias geomorfológicas, pedológicas y geológicas existentes, que reflejan en diferentes tenores naturales de metales tóxicos.

Además de eso, los VRCs obtenidos a partir de los grupos de suelos presentaron diferencias sustanciales, comparado con el procedimiento regulado por la Resolución 420/2009 del CONAMA. A pesar del G2 y G3, presentar valores inferiores o próximos a los obtenidos cuando se utiliza todo el universo muestral para la mayoría de los metales analizados, la existencia del G1 y G4, que se destacan por los valores superiores a los demás, indica el riesgo de desconsiderarlos como eventuales “*outliers*”. La importancia de la separación de grupos se traduce en ventajas para la gestión de áreas contaminadas.

4. Conclusões

El método de Agua Regia se mostró adecuado para la extracción de metales en suelos con predominio de materia orgánica, como los Histosoles.

Para los Histosoles, la separación de las muestras en tres grupos expresó mejor la variabilidad existente en las distintas regiones de Brasil. Las variables de suelo Fe y C fueron seleccionadas para componer las funciones de clasificación de los grupos, obtenidas a partir del análisis discriminante.

Para los suelos de las regiones del Estado de Río de Janeiro, con variación de clases de suelos y materiales de origen, la separación en cuatro grupos fue más adecuada. Las variables K, CTC, Al, Fe y Mn fueron seleccionadas para componer las funciones de clasificación de los grupos.

Las variaciones en los valores de referencia, para los elementos analizados en los suelos de las regiones del Estado de Río de Janeiro, en relación a otros estados y otros países, evidencian la corrección de la decisión de establecer parámetros de VRCs para cada Estado de la Federación.

El uso de técnicas multivariadas se mostró como una herramienta adecuada y promisoras para la obtención de Valores de Referencia de Calidad.

Palavras-clave: Contaminación de suelo. Tenores naturales. Valores orientadores.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores orientadores para solos (mg kg^{-1}) e águas subterrâneas ($\mu\text{g L}^{-1}$), de acordo com o CONAMA (2009).....	10
Tabela 2. Caracterização química, teores de material mineral, matéria orgânica, C, N e fracionamento da matéria orgânica dos horizontes orgânicos.....	18
Tabela 3. Descrição dos métodos de digestão que foram analisados.	19
Tabela 4. Taxas de recuperação dos teores de metais tóxicos obtidos por três métodos de digestão em amostras certificadas (NIST SRM 2709a e SRM 2782).....	21
Tabela 5. Parâmetros associados à regressão linear ($Y = aX + b$) dos 3 métodos de digestão estudados para os elementos Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cr e Ba.	24
Tabela 6. Taxas de variações (%) entre os métodos de digestão EPA 3051, EPA 3051A e Água Régia, obtidas nos diferentes horizontes orgânicos.....	27
Tabela 7. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Zn e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.....	28
Tabela 8. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Pb e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.....	30
Tabela 9. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Ni e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.	31
Tabela 10. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Cr e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.....	32
Tabela 11. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Ba e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.....	33
Tabela 12. Classificação e localização dos solos orgânicos selecionados.....	41
Tabela 13. Características químicas dos horizontes orgânicos estudados.....	42
Tabela 14. Conteúdo mineral, teores de matéria orgânica, carbono total e carbono das substâncias húmicas e suas relações nos horizontes orgânicos.	43
Tabela 15. Matriz de correlação de Pearson, entre os teores de metais e atributos dos horizontes orgânicos.....	46
Tabela 16. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis distintos números de grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.....	48
Tabela 17. Atributos dos horizontes orgânicos selecionados pelos critérios de seleção <i>backward</i> e <i>stepwise</i> do procedimento <i>procstepdisc</i> , para o modelo discriminante em função da subamostra de treinamento.....	49
Tabela 18. Características dos modelos discriminantes, obtidas através de 10 subamostras de treinamento.....	49
Tabela 19. Funções discriminantes de classificação para alocação de novas amostras nos grupos previamente formados.	50

Tabela 20. Análise descritiva dos atributos do solo e dos teores de Mn e Fe em cada grupo de amostras de horizontes orgânicos.	52
Tabela 21. Informações de drenagem e uso atual dos horizontes orgânicos dentro dos diferentes grupos.	53
Tabela 22. Teores de metais tóxicos (mg kg^{-1}) nos horizontes orgânicos. Médias gerais, percentis 75 e 90 do universo amostral, no conjunto total de amostras e na separação em três grupos.	53
Tabela 23. Informações gerais e coordenadas geográficas dos pontos coletados no Estado do Rio de Janeiro.	62
Tabela 24. Taxa de recuperação dos metais no solo de referência NIST SRM 2709 – <i>San Joaquim soil</i> , obtido pelo método EPA 3051A.	68
Tabela 25. Matriz de correlação de Spearman, entre os teores de metais tóxicos e atributos dos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro.	69
Tabela 26. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis números de grupos formados pela Análise de Agrupamento para os solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro.	71
Tabela 27. Identificação das amostras dos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro, nas duas profundidades, em cada grupo formado.	72
Tabela 28. Características dos modelos discriminantes para os solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro, obtidas através de 10 subamostras de treinamento.	73
Tabela 29. Funções discriminantes de classificação para solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro.	73
Tabela 30. Análise descritiva dos atributos do solo e dos teores pseudototais de Al, Fe e Mn em cada grupo de amostras de solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro.	75
Tabela 31. Classe de solos e geologia de solos das regiões do Estado do Rio de Janeiro dentro dos quatro grupos formados.	76
Tabela 32. Teores de metais tóxicos (mg kg^{-1}) nos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro. Médias gerais, percentis 75 e 90 do universo amostral, no conjunto total de amostras e na separação em quatro grupos.	80
Tabela 33. Análise química e granulométrica das amostras de solo em duas profundidades.	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistemas de digestão de amostras: (A) Sistema Aberto – Bloco digestor; (B) Sistema Fechado – Forno Micro-ondas.	5
Figura 2. Concentrações (média \pm desvio padrão) de metais extraídos pelo método EPA 3051, EPA 3051A e Água Régia das amostras dos horizontes orgânicos.	22
Figura 3. Gráfico de regressão entre os teores dos metais extraídos por HNO ₃ e o extraído por Água Régia e pelo método EPA 3051A para Organossolos.	23
Figura 4. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Zn entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.	29
Figura 5. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Pb entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.	30
Figura 6. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Ni entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.	32
Figura 7. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Cr entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.	33
Figura 8. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Ba entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.	34
Figura 9. Localização dos perfis dos Organossolos no Brasil (Adaptado de Valladares, 2003).	40
Figura 10. Dendograma obtido pela análise de agrupamento dos horizontes orgânicos pelo método de Ward e distância Euclidiana em função dos teores médios dos metais.	48
Figura 11. Médias padronizadas das concentrações de metais tóxicos e dos atributos dos horizontes orgânicos nos três grupos formados pela análise de agrupamento.	51
Figura 12. Regiões de governo do Estado do Rio de Janeiro (Adaptado de CEPERJ, 2014).	61
Figura 13. Secagem e preparo das amostras de terra.	66
Figura 14. Dendograma obtido pela análise de agrupamento dos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro, pelo método de Ward e distância Euclidiana, em função dos teores médios dos metais.	71
Figura 15. Médias padronizadas das concentrações de metais tóxicos e dos atributos dos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro nos quatro grupos formados pela análise de agrupamento.	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Metais Pesados	3
2.1.1 Conceitos.....	3
2.1.2 Dinâmica no solo	3
2.2 Métodos de Digestão Utilizados nas Análises de Metais em Solos.....	4
2.2.1 Extratores químicos	4
2.2.2 Métodos de digestão	5
2.3 Utilização Internacional de Valores Orientadores	7
2.4 Valores Orientadores no Brasil	9
2.5 Organossolos.....	11
3. CAPÍTULO I.....	13
COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO DE METAIS TÓXICOS EM ORGANOSSOLOS.....	13
3.1 RESUMO.....	14
3.2 ABSTRACT.....	15
3.3 INTRODUÇÃO	16
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	17
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.5.1 Recuperação de Metais Tóxicos em Amostras de Solos Certificadas.....	20
3.5.2 Comparação de Métodos de Digestão para Determinação de Metais em Horizontes Orgânicos.....	22
3.5.3 Relação Entre as Taxas de Variação dos Métodos e os Atributos dos Solos.....	25
3.6 CONCLUSÕES	35
4. CAPÍTULO II	36
VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS TÓXICOS EM ORGANOSSOLOS.....	36
4.1 RESUMO.....	37
4.2 ABSTRACT.....	38
4.3 INTRODUÇÃO	39
4.4 MATERIAL E MÉTODOS	40
4.4.1 Seleção e Caracterização dos Solos Orgânicos.....	40
4.4.2 Determinação dos Teores de Metais Tóxicos	44
4.4.3 Análises Estatísticas.....	44
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.5.1 Análise de Correlação Entre os Teores de Metais e os Atributos dos Horizontes Orgânicos.....	46
4.5.2 Classificação das Amostras de Horizontes Orgânicos em Grupos.....	47
4.5.3 Caracterização dos Grupos Formados	50
4.5.4 Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para os Organossolos.....	53
4.6 CONCLUSÕES	56

5. CAPÍTULO III.....	57
VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS TÓXICOS PARA SOLOS DE VÁRIAS REGIÕES DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO.....	57
5.1 RESUMO.....	58
5.2 ABSTRACT.....	59
5.3 INTRODUÇÃO	60
5.4 MATERIAL E MÉTODOS	61
5.4.1 Área de Estudo	61
5.4.2 Seleção dos Pontos de Coleta de Amostras de Solos	61
5.4.3 Coleta, Preparação e Caracterização das Amostras de Solo	66
5.4.4 Determinação dos Teores de Metais Tóxicos nos Solos.....	66
5.4.5 Análises Estatísticas.....	67
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.5.1 Recuperação de Metais Tóxicos em Solos Certificados.....	68
5.5.2 Análise de Correlação Entre os Teores de Metais e os Atributos dos Solos	68
5.5.3 Classificação dos Solos em Grupos.....	70
5.5.4 Caracterização dos Grupos Formados	74
5.5.5 Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para os Solos do Rio de Janeiro	77
5.6 CONCLUSÕES	81
6. CONCLUSÕES GERAIS	82
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
9. ANEXO.....	94

1. INTRODUÇÃO GERAL

O solo é um compartimento natural constituído por componentes minerais e orgânicos, possuindo propriedades físicas, químicas e biológicas. É de grande importância no ecossistema, pois é a base para a sustentação dos seres humanos, suporte ao desenvolvimento de alimentos de origem vegetal e animal, servindo ainda como barreira natural à contaminação de águas subterrâneas, devido à capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, sua qualidade e funcionalidade podem ser prejudicadas pelo efeito cumulativo de substâncias tóxicas.

Apesar dos metais serem constituintes dos minerais formadores dos solos, as atividades antrópicas vem alterando os ciclos geoquímicos e o equilíbrio bioquímico desses elementos (GIACHETTI e SEBASTIANI, 2006), gerando grande preocupação pelo fato de persistirem na natureza e se tornarem potencialmente tóxicos aos organismos vivos.

O meio ambiente deve ser uma das preocupações centrais de todas as nações, sendo um dos assuntos que atualmente desperta grande interesse da sociedade em todos os países, independentemente do regime político ou sistema econômico.

A proteção do solo e a consequente proteção à saúde humana está bem regulamentada há vários anos em diversos países do mundo, principalmente na Europa e nos Estados Unidos. Porém, ainda encontra-se incipiente em diversos países em desenvolvimento, que não apresentam sequer uma política ambiental. Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas, para conhecer a dinâmica dos contaminantes no solo, que é chave para o sucesso no monitoramento e na mitigação de impactos ambientais oriundos de elementos em concentrações tóxicas.

De acordo com o CONAMA (2009) a proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção da sua funcionalidade ou, de maneira corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos. Diante disso, a legislação brasileira estabelece que a avaliação da qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser efetuada com base em três valores orientadores distintos: de referência de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de investigação (VI).

Os valores de referência de qualidade para metais tóxicos em solos, em âmbito mundial, são bastante heterogêneos, sendo de difícil interpretação e comparação. Nas últimas décadas, alguns grupos de pesquisa no Brasil, direcionaram suas investigações à obtenção de teores naturais de metais nos solos, objetivando auxiliar na construção de valores orientadores para suas regiões (FADIGAS et al., 2006; PAYE et al., 2010; BIONDI et al., 2011; SANTOS, 2011; HUGEN, 2010; CARVALHO et al. 2010; COSTA, 2013). Esses valores dependem da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento dos solos, características essas específicas para cada ambiente. Sendo assim, inadequada a extrapolação desses valores para os estados e áreas diferentes do local de obtenção dos dados.

Os Organossolos são solos pouco evoluídos, frágeis, formados em condições de drenagem restrita ou em ambientes úmidos, frios e saturados com água, em geral, durante período chuvoso. Geralmente, apresentam baixos valores de pH e possuem alto teor de carbono orgânico, o que influencia fortemente suas características (SANTOS et al., 2013). Apresentam elevado grau de complexidade, que os diferenciam fortemente dos solos ditos minerais, ou seja, de todas as demais classes de solos. Dependendo do manejo agrícola aplicado, esses solos são facilmente sujeitos a mudanças nas suas características físicas, químicas e biológicas, como a redução em volume (subsistência) e o aumento gradativo da densidade do solo, devido à rápida oxidação da matéria orgânica após a drenagem destes solos (VALLADARES, 2003).

Portanto, a definição dos VRQ para metais tóxicos, ainda inexistente nos solos do Estado do Rio de Janeiro, e, em especial nos solos orgânicos em todo o Brasil, constituirá um passo importante e de alta confiabilidade, para possibilitar aos órgãos responsáveis das várias regiões, implementar desenvolvimento social e econômico sustentável, prevenindo alterações que possam resultar em perda da funcionalidade dos solos.

Diante do exposto, o objetivo principal do estudo foi determinar os valores de referência de qualidade de metais tóxicos em solos do Estado do Rio de Janeiro e em solos orgânicos de vários locais no território brasileiro.

Para melhor compreensão da pesquisa, a tese foi dividida em três capítulos:

No capítulo I, foram avaliados três métodos de digestão de amostras solo (EPA 3051, EPA 3051A e Água Régia), para determinar os teores naturais de metais em Organossolos.

No Capítulo II, foram determinados os Valores de Referência de Qualidade para Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Fe e Mn em Organossolos de vários locais no Brasil.

No Capítulo III, foram determinados os Valores de Referência de Qualidade de metais tóxicos para solos, das regiões Médio Paraíba, Litorânea, Norte e Noroeste, do Estado do Rio de Janeiro.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais Pesados

2.1.1 Conceitos

O termo metal pesado é amplamente utilizado para identificar um grupo de elementos químicos, inorgânicos, com densidade atômica maior que 6 Mg m^{-3} e/ou número atômico maior que vinte. Esse termo engloba metais, semi-metais e até não metais (selênio) (COSTA et al., 2006). Entretanto, não há uma definição precisa e consensual a respeito. Embora o referido termo tenha conotação de toxicidade, alguns destes elementos atendem aos critérios de essencialidade às plantas, animais e ao homem e são ditos biogênicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas (AGUIAR et al., 2002). Metais, como o Fe, Cu, Zn e Mn, são micronutrientes requeridos por ampla variedade de processos fisiológicos, no entanto, podem ser tóxicos em concentrações elevadas.

Diversos autores, muitas vezes utilizam como sinônimos os termos “elementos-traço” ou “metais-traço”, porém de forma inadequada, visto que o quantitativo “traço” na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de quaisquer elementos que não podem, por ser muito baixos, ser quantificados pelos métodos empregados na sua determinação (MALAVOLTA, 1994). Outras nomenclaturas que são muito utilizadas na literatura são “metais tóxicos” ou “elementos potencialmente tóxicos”.

O boro (B) é um micronutriente essencial às plantas e não se enquadra na definição de “metal pesado”. No entanto, possui propriedades intermediárias entre metal e não metal e em concentrações elevadas pode causar toxicidade aos organismos vivos (ALLEONI, 1996; MATTOS, 2014). Diante disso, para fins desse trabalho será adotada a terminologia “metal tóxico”, por enquadrar a maioria dos elementos.

Os metais tóxicos estão presentes naturalmente em solos, o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas, como mineração, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, lodos de esgoto urbanos e/ou industriais (CAMARGO et al., 2001). Como parte dos ciclos biogeoquímicos naturais, a fração litogênica destes elementos é liberada das rochas por processos de intemperismo e eles são distribuídos, através dos vários compartimentos, por processos bióticos e abióticos, até que encontram seu destino final nos oceanos ou nos sedimentos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

2.1.2 Dinâmica no solo

As principais preocupações quando detectados metais no solo em concentrações elevadas, seja ela natural ou antropogênica, são: a entrada na cadeia alimentar, a redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, o acúmulo no solo, a alteração da atividade microbiana e a contaminação dos recursos hídricos (PIRES et al., 2007).

O conhecimento da dinâmica de metais nos solos possibilita a utilização de práticas preventivas e/ou mitigadoras mais eficientes de forma a gerenciar a disponibilidade destes elementos, a sua distribuição no ambiente e a transferência para a cadeia alimentar. A maioria dos metais não sofre degradação microbiana ou química, e, por isso, as concentrações no solo persistem por um longo período após a sua entrada (GUO et al., 2006).

Na solução do solo os metais podem ser encontrados como íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos. Já na fase sólida os metais podem ser encontrados na forma trocável, ou seja, adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente na matéria orgânica ou minerais; adsorvidos covalentemente a sítios específicos; complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana ou; precipitados na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos e hidróxidos; ou ainda, co-precipitados junto a componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al (oclusos) (COSTA et al., 2006).

Várias propriedades do solo afetam a forma em que o metal se encontra no solo e, conseqüentemente, sua disponibilidade e mobilidade. Dentre estes fatores se pode citar o material de origem, o pH, a capacidade de troca de cátions (CTC), a matéria orgânica do solo (MOS), os teores de argila e de óxidos, os oxihidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, o potencial redox e a interação com outros elementos na solução do solo. Dentre todos, o pH é um dos mais importantes.

2.2 Métodos de Digestão Utilizados nas Análises de Metais em Solos

2.2.1 Extratores químicos

Durante as últimas décadas, tem-se desenvolvido e modificado vários procedimentos para extração de metais em solos. Dentre os extratores ácidos mais utilizados tem-se:

- a) **Ácido Nítrico (HNO_3):** É o ácido mais amplamente utilizado na decomposição (oxidação) da matéria orgânica devido às seguintes características: forte agente oxidante; os sais de nitrato são bastante solúveis; não formam complexos; e é possível obtê-lo com grau de pureza elevado. Por apresentar baixo ponto de ebulição, 120°C , quando processado em sistemas abertos, há necessidade de longo período para se completar a decomposição. Dessa forma, a adição de outros agentes oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio e o ácido perclórico, é necessária para acelerar o processo oxidativo. Quando empregado em sistemas sob pressão, o ponto de ebulição pode alcançar até 170°C e, conseqüentemente, aumentar o potencial de oxidação. (ABREU, 1997).
- b) **Ácido Clorídrico (HCl):** Apesar de ser um ácido forte não possui propriedades oxidantes. O ácido clorídrico é preferencialmente utilizado para dissolução de óxidos, oxi-hidróxidos e de hidróxidos metálicos, fosfatos, boratos, carbonatos, sulfetos e alguns silicatos (ABREU, 1997). Quando aquecido, o reagente perde cloreto de hidrogênio até resultar em uma mistura de ponto de ebulição constante. Ele não é utilizado sozinho no processo de digestão, geralmente, se opta pela mistura de ácidos para potencializar o processo de digestão.
- c) **Ácido Perclórico (HClO_4):** Apresenta pouco poder complexante, quando aquecido disponibiliza a maioria dos metais em seu estado de oxidação mais elevado. Não oxidante quando frio, porém se torna fortemente oxidante quando aquecido (LEMOS, 2011). Reage de forma explosiva na presença de compostos facilmente oxidáveis, principalmente se a mistura chegar à secura. Em forno de micro-ondas ou sistemas fechados a altas pressões os cuidados devem ser redobrados.
- d) **Ácido Fluorídrico (HF):** É um ácido não oxidante, sendo sua reatividade é baseada em sua forte natureza complexante. Apresenta ponto de ebulição em torno de 112°C . É amplamente utilizado em análises químicas inorgânicas, por ser o mais eficiente entre os ácidos inorgânicos na dissolução de silicatos (KRUG, 2000; LEMOS, 2011). Algumas limitações ao seu uso devem-se às vidrarias, que são atacadas devido à sílica e à presença de traços de ânion fluoreto, que devem ser eliminados para prevenir interferências na análise subsequente (ABREU, 1997). O uso em rotinas de laboratório

não é recomendado, devido aos riscos de acidentes, por se tratar de ácido altamente corrosivo e que requer cuidados no manuseio (HSEU et al., 2002). Em contato com os tecidos da pele produz queimaduras sérias, de difícil cicatrização com consequências graves.

- e) **Ácido Sulfúrico (H_2SO_4):** Apresenta ponto de ebulição em torno de $330^\circ C$, sendo o mais alto entre os ácidos minerais (ABREU, 1997). Quando diluído não tem praticamente poder oxidante, a não ser o proveniente dos íons hidrogênio, que podem ser reduzidos a hidrogênio gasoso pela ação dos metais em solução. O ácido concentrado, por outro lado, quando aquecido, oxida muitos elementos, sendo ele próprio reduzido a SO_3 , enxofre elementar ou H_2S (SALDANHA et al., 1997). Entretanto, o ácido sulfúrico não é recomendado para a extração simultânea de diferentes metais, especialmente em amostras ricas de metais alcalinos terrosos, devido à formação de sais de sulfato (CAIRES, 2009).
- f) **Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2):** Em geral utiliza-se o peróxido de hidrogênio como agente oxidante devido ao seu alto poder de oxidação e ao seu alto grau de pureza. Além disso, o produto final da sua decomposição é a água (ABREU, 1997). Pode ser encontrado nas concentrações de 30-50 % e possui ponto de ebulição em torno de $200^\circ C$ (LEMOS, 2011).

2.2.2 Métodos de digestão

Os métodos propostos para decomposição de amostras de solos podem ser divididos em duas categorias: os métodos de digestão total e os de extração identificados como pseudototal (total recuperável ou digestão parcial). Por convenção a análise do teor total de metais em solo exige a digestão com ácido fluorídrico (HF) juntamente com outros ácidos fortes. Entretanto o uso de HF na rotina dos laboratórios não é recomendado, pois este reagente é de difícil manuseio. Por este motivo, a preferência pelo uso de HNO_3 isoladamente ou em mistura com outros ácidos (ANJOS e MATTIAZZO, 2001).

Segundo FADIGAS (2002) o método que visa à obtenção dos teores pseudototais de metais tóxicos, é considerado, na maioria dos casos, como de maior significado prático, pois com ele seria obtida a quantidade máxima que poderia estar disponível para absorção pelas plantas e outros organismos, como também para a transferência para a água subterrânea.

Independentemente do tipo de digestão, estes procedimentos baseiam-se, essencialmente, na ação de uma fonte ininterrupta de aquecimento em associação ao poder oxidante e dissolutor de um componente que age diretamente na amostra. Temperaturas elevadas podem ser obtidas empregando-se chapas aquecedoras, blocos digestores ou fornos micro-ondas (SODRÉ et al., 2004). Na Figura 1 são apresentados os diferentes sistemas de digestão de amostras de solo.

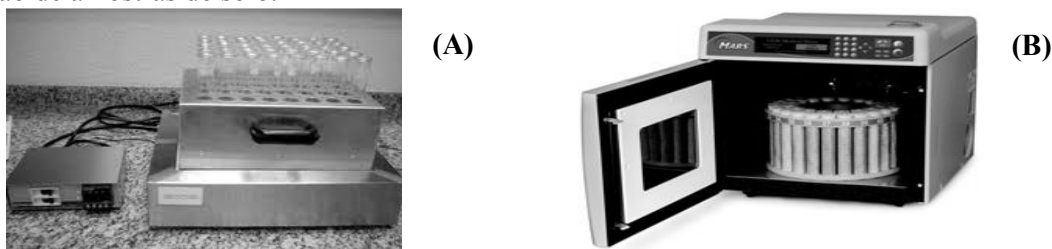


Figura 1. Sistemas de digestão de amostras: (A) Sistema Aberto – Bloco digestor; (B) Sistema Fechado – Forno Micro-ondas.

No final da década de 70, a utilização da radiação micro-ondas foi proposta como uma estratégia analítica para a decomposição de amostras e, gradualmente, está se tornando uma

ferramenta comum no preparo de amostras (OLIVEIRA, 2003). A digestão assistida por micro-ondas apresenta vantagens, pois reduz o tempo de preparação, bem como os riscos associados aos métodos clássicos, tais como contaminação e perda dos elementos químicos voláteis (MELO e SILVA, 2008). Entretanto, segundo Sastre et al. (2002), os sistemas abertos de digestão têm as seguintes vantagens: permitem a análise simultânea de um número maior de amostras, facilitam a evaporação de ácido e a secagem dos extratos digeridos, e reduzem os problemas analíticos em etapas subsequentes à digestão.

Os métodos mais utilizados na literatura são a digestão nitroperclórica, a determinação com Água Régia, e os métodos de abertura preconizados pela USEPA (3050, 3050B, 3051, 3051A e 3052).

O método de digestão **nitroperclórica** é descrito por Baker e Amacher (1982), em que as amostras de solo recebem previamente ácido nítrico (HNO_3) para que este oxide e elimine a matéria orgânica presente no solo durante a digestão e evite reações explosivas com a rápida e drástica oxidação pela adição subsequente de ácido perclórico (HClO_4). Ambos os ácidos são oxidantes e o ácido nítrico modera a forte ação oxidante do ácido perclórico (ABREU, 1997).

A **Água Régia** é o extrator recomendado para determinação de metais tóxicos em solos contaminados na Europa (URE, 1990). A partir de 1995, a Organização Internacional de Normalização (ISO) especifica o método como sendo padrão para a determinação de elementos traço em solos e materiais similares, através da ISO 11466 (ISO 11466, 1995). Este método baseia-se em uma digestão pseudototal que é obtida através da mistura de uma parte de HNO_3 concentrado com três partes de HCl concentrado, em volume. O ácido nítrico oxida o ácido clorídrico, dando origem a vários produtos de oxidação, como o cloro molecular e o cloreto de nitrosila ($3 \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$) (CHEN e MA, 2001). Estes produtos têm alto poder oxidante e são intensamente reativos, quando associados à presença do íon cloreto (complexante), o que faz desta uma mistura de dissolução altamente eficiente para a determinação dos metais tóxicos (COSTA et al., 2008). Essa técnica pode ser desenvolvida, em sistema aberto utilizando blocos digestores (ISO 11466) ou em sistema fechado sob pressão (micro-ondas) (ISO 12914). Por exemplo, Sastre et al. (2002) obtiveram bons resultados em amostras de solo para os metais Cd, Cu e Pb, quando comparados com os obtidos através de mistura nítrica-fluorídrica.

Os métodos propostos pelo órgão ambiental dos Estados Unidos (USEPA – United States Environmental Protection Agency) são intensamente utilizados no país e, internacionalmente, por agências ambientais. Por exemplo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, em sua normativa de dezembro de 2009, estabelece os métodos 3050 e 3051 do EPA, e suas atualizações, como métodos padrões para a obtenção dos teores de metais em solos do Brasil.

No **método 3050** (USEPA, 2008), a matéria orgânica é oxidada primeiramente por ácido nítrico e completada a oxidação por água oxigenada, solubilizando os metais. Este método é muito utilizado na maioria dos laboratórios devido à praticidade e baixo custo, porém é um sistema de digestão aberto (bloco digestor), em que podem ocorrer perdas de metais por volatilização (SILVA et al., 2007). O **método 3050 B** é uma atualização do método 3050, pela adição de HCl para melhorar a recuperação de alguns elementos (USEPA, 1996a).

No **método 3051** (USEPA, 1994) a oxidação do material orgânico é feita pelo ácido nítrico, sob alta temperatura e pressão em forno de micro-ondas, e apresenta vantagens como tempo reduzido de digestão, dissolução mais completa das amostras e menor perda de elementos voláteis, pois a digestão é executada em sistema fechado. Porém o forno de micro-ondas possui elevado custo para aquisição e a operação é complexa, necessitando de profissionais altamente capacitados (SILVA et al., 2007). Como no método 3050, o método

3051 foi atualizado, gerando assim, o método 3051 A, que adiciona HCl a sua metodologia para melhorar a recuperação de Ag, Al, Fe e Sb (USEPA, 2007).

Nos métodos citados acima, a recuperação somente se aproxima do total, dado que esses métodos não são capazes de dissolver silicatos, mas são eficientes para solubilizar metais ligados aos constituintes orgânicos. Para a dissolução total, é necessário o uso de ácido fluorídrico (HF) combinado com ácidos fortes.

O método 3052 (USEPA, 1996b) é um procedimento de digestão total, que utiliza as misturas dos ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico (HCl, HNO₃ e HF), em sistema fechado de digestão. Essas misturas são capazes de colocar em solução os elementos químicos que estejam associados a todas as fases ou frações geoquímicas, ou seja, as frações adsorvidas, trocáveis, oxidáveis, reduzidas e a residual (AGUIAR et al., 2007). Apesar das misturas ácidas que utilizam HF em sua composição serem bastante eficientes no processo de solubilização da matriz a ser avaliada, seu uso é perigoso, pois, requer bastante segurança no seu manuseio e prevenção do descarte deste ácido (SASTRE et al., 2002). O ácido fluorídrico requer especial atenção no manuseio, pois quando em contato com a pele, pode causar graves queimaduras (COSTA et al., 2008).

2.3 Utilização Internacional de Valores Orientadores

A contaminação de recursos naturais é registrada quando concentrações dos elementos de interesse ambiental atingem nível acima de um limite estabelecido, denominado valor orientador. Internacionalmente, apesar de não existir uniformidade quanto à nomenclatura utilizada (*trigger, threshold, guiding values, intervention, reference values* etc.), os valores orientadores representam a base da política de proteção de solos e de água subterrâneas (CETESB, 2001; SOARES, 2004).

Na Europa, a Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando a multifuncionalidade do solo. Em 1983, formulou-se uma lista como guia de avaliação e remediação de locais contaminados. Esta lista de valores é frequentemente referida como a “Lista Holandesa” ou “Lista ABC” (CETESB, 2001).

O Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda - VROM publicou, em 1994, em atendimento à Lei de Proteção de Solo, uma proposta de novos valores de orientação, derivados com base em conhecimentos científicos atualizados, incluindo a modelagem de avaliação de risco e considerando a variação da porcentagem de matéria orgânica e argila no solo (VROM, 1994). Estes novos valores foram denominados STI (“*Streefwaarde*” - referência, “*Toetsingswaarde*” - alerta e “*Interventiewaarde*” - intervenção). A metodologia consolidada e baseada em critérios científicos, e usando modelagem matemática de avaliação de risco à saúde humana e ambiental, foi atualizada em 2009 (VROM, 2009).

Em 1991, a agência de proteção ambiental americana, organizou estudo técnico, com o objetivo de identificar alternativas para acelerar o processo de remediação nos locais selecionados como prioritários de acordo com a “*National Priorities List*” e com o “*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act*” - CERCLA, mais conhecido como programa “*Superfund*”. Uma das propostas específicas deste estudo foi “avaliar meios para desenvolver padrões e valores guia para solos contaminados” (USEPA, 1996c). Assim, a EPA desenvolveu um procedimento de avaliação da contaminação em solos (“*Soil Screening framework*”), que representa a primeira, de uma série de ferramentas para desenvolver a avaliação e remediação padronizada de solos.

Inicialmente, as avaliações da contaminação de solo eram classificadas com base na abordagem holandesa ou na norte-americana. Apesar de aparentemente divergentes acabaram sendo utilizadas conjuntamente na construção da legislação de outros países. Ocorrendo,

numa primeira etapa, a utilização de listas pré-definidas e, em etapas posteriores, aplicando-se a avaliação de risco específica, ao menos em áreas maiores e de processo de mitigação mais caro, devido ao elevado custo da análise de risco, que inviabiliza sua aplicação a casos de menor complexidade (VISSER, 1994).

Na Alemanha, com a ausência de uma legislação federal sobre o assunto, cada Estado ou Município possuía sua própria lista de valores genéricos com seus próprios critérios. Posteriormente, a Legislação Federal Alemã de Proteção do Solo, entre outras exigências, estabeleceu três tipos de valores orientadores genéricos para solos de modo a evitar alterações prejudiciais a este meio: *valor gatilho (trigger)*, o qual quando excedido, requer uma investigação caso a caso, considerando os usos do solo mais relevantes, identificando se existe perigo ou contaminação no local; *valor de ação (action)*, o qual, se excedido, significa normalmente um sinal de que existe perigo ou contaminação, considerando os usos do solo mais relevantes, e medidas de controle são requeridas; *valor de precaução (precautionary)*, quando excedido, indica que há uma preocupação quanto a uma alteração da qualidade do solo, considerando-se também fatores geogênicos. Este valor de precaução inclui exigências para prevenção ou redução da poluição, estabelecendo cargas poluidoras permissíveis. Além dos valores estabelecidos, a Legislação Federal também inclui regulamentações técnicas sobre amostragem, preparação de amostras, padronização analítica e garantia de qualidade (CETESB, 2001).

No Brasil, com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental, realizaram-se alguns levantamentos dos teores naturais de metais em solos com vistas a estabelecer valores orientadores para algumas regiões (CETESB, 2005; CAMPOS et al., 2003; FADIGAS et al., 2006; PIERANGELI et al., 2009; CAIRES, 2009; PAYE et al., 2010).

A CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) foi à pioneira no estabelecimento de valores orientadores para o Estado de São Paulo, levando em consideração estudos já realizados, como a utilização internacional de valores orientadores em diferentes abordagens de gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas, que após avaliação e comparação entre várias legislações, elegeu a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de valores orientadores próprios para o Estado de São Paulo. Entretanto, ainda não foram definidos e regulamentados valores orientadores para os solos brasileiros.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua resolução 420/2009, de 28 de dezembro de 2009, regulamenta o estabelecimento de critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas, para a proteção da qualidade do solo. Neste documento, o CONAMA compila os valores de prevenção e intervenção da legislação da CETESB. Estabelece ainda que os valores orientadores de qualidade devam ser definidos por cada Estado da Federação, de forma a respeitar a diversidade pedogenética do país. Para tanto, o CONAMA indica a necessidade de cada Estado identificar um conjunto de solos representativos de sua diversidade, baseando-se no material de origem (litologia), relevo e clima, estipulando o prazo de quatro anos a partir da data de publicação da resolução como o prazo limite para que os Órgãos ambientais de cada Estado estabeleçam seus valores orientadores (CONAMA, 2009).

Na Argentina, foram realizados diversos levantamentos dos teores de metais tóxicos nos solos (LAVADO et al., 1998; LAVADO e PORCELLI, 2000; LAVADO et al., 2004; BUFFA e RATTO, 2009), entretanto, ainda não foram definidos seus níveis de referência no solo para uma possível avaliação de contaminação. O conhecimento das concentrações naturais poderá servir de suporte para definição de padrões de referência, visto que, utilizam inadequadamente padrões internacionais.

Nas últimas décadas, vários estudos buscaram estabelecer os teores naturais de metais em solos de regiões dos Estados Unidos, como na Carolina do Sul (GOUGH et al., 1994),

Washington (AMES e PRYCH, 1995), Califórnia (BRADFORD et al., 1996), Flórida (CHEN et al., 1999), e em países como China (CHEN et al., 1991), Suécia, Reino Unido, Itália, Espanha e dentre outros países europeus (EUROPA, 2001). Ratificando assim, a importância da determinação de tais valores para sucesso do gerenciamento ambiental.

2.4 Valores Orientadores no Brasil

Há necessidade de estabelecer critérios para definição de valores orientadores para a prevenção da contaminação dos solos e de definir diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas. A legislação brasileira estabelece que a avaliação da qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser efetuada com base em Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Estes são definidos e têm a sua utilização como segue:

Valor de Referência de Qualidade (VRQ) - É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção (VP) - é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Deve ser utilizada para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Investigação (VI) - É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana considerada um cenário de exposição padronizado. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola - Área de Proteção Máxima - APM_{ax}, Residencial e Industrial. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Investigação, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Esta resolução compila os valores de prevenção e intervenção da legislação da CETESB (2005), modificando o termo intervenção por investigação, uma vez que estes valores não dependem tanto do meio físico e estão mais relacionados às estatísticas da população e a aspectos que interferem no risco à saúde humana.

Na Tabela 1 são apresentados os valores orientadores de substâncias inorgânicas para solos e águas subterrâneas, de acordo com o CONAMA (2009).

Tabela 1. Valores orientadores para solos (mg kg^{-1}) e águas subterrâneas ($\mu\text{g L}^{-1}$), de acordo com o CONAMA (2009).

Substâncias Inorgânicas	Referência de Qualidade	Prevenção	Investigação			Água Subterrânea
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Alumínio	E	-	-	-	-	3.500**
Antimônio	E	2	5	10	25	5*
Arsênio	E	15	35	55	150	10*
Bário	E	150	300	500	750	700*
Boro	E	-	-	-	-	500
Cádmio	E	1,3	3	8	20	5*
Chumbo	E	72	180	300	900	10*
Cobalto	E	25	35	65	90	70
Cobre	E	60	200	400	600	2.000*
Cromo	E	75	150	300	400	50*
Ferro	E	-	-	-	-	2.450**
Manganês	E	-	-	-	-	400**
Mercúrio	E	0,5	12	36	70	1*
Molibdênio	E	30	50	100	120	70
Níquel	E	30	70	100	130	20
Nitrato	E	-	-	-	-	10.000*
Prata	E	2	25	50	100	50
Selênio	E	5	-	-	-	10*
Vanádio	E	-	-	-	1000	-
Zinco	E	300	450	1000	2000	1.050**

E - a ser definido pelo Estado.

* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde; ** Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução.

Para a determinação dos VRQs, a resolução 420/2009 do CONAMA, apresenta em seu Anexo 1, procedimentos para o estabelecimento de valores de referência de qualidade de solos para substâncias inorgânicas, conforme os seguintes itens: 1º) seleção dos tipos de solos, 2º) seleção de parâmetros para caracterização do solo, 3º) metodologias analíticas e 4º) interpretação dos dados e obtenção dos VRQ. Embora, seja um marco para a proteção do solo no país, observa-se certa heterogeneidade nos procedimentos para a determinação dos VRQs. Como por exemplo, tem-se às metodologias analíticas, item 3 do Anexo 1, o CONAMA estabelece que os métodos de extração dos teores naturais de metais, para a obtenção dos valores de referência de qualidade, são os métodos da USEPA 3050, 3051 e suas atualizações, sendo todos esses métodos considerados “pseudototais”. Porém, cada método de análise possui particularidades, como já visto anteriormente, que resultam em diferentes capacidades de solubilizar e oxidar a fração orgânica e mineral do solo e, por consequência, diferentes teores extraídos.

Na avaliação dos índices de recuperação dos elementos químicos são utilizadas amostras certificadas, como por exemplo, as amostras do *National Institute of Standards and Technology* (NIST); entretanto as amostras de solo do NIST não são certificadas para os métodos de extração “pseudototais”, mas sim para a extração total. Nesse sentido, a extração com Água Régia conta com um grande aliado. Algumas amostras de solo do BCR foram certificadas para esse tipo de extração, havendo, claramente, um intervalo de confiança que auxilia o analista na avaliação da qualidade do procedimento de extração (PÉREZ et al., 2013).

Outro fator que contribui para a falta de padronização é a forma que será usada para estabelecer os VRQ. O item 4, compila que “Cada estado poderá estabelecer, por substância,

um único VRQ ou um VRQ para cada tipo de solo” e que “O VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias” (CONAMA, 2009). Contudo, sabe-se que o percentil é outro ponto importante a ser escolhido e avaliado, pois a utilização do percentil 75 é mais restritiva e mais conservacionista, enquanto o uso do percentil 90 é mais permissivo (SANTOS, 2011).

Contudo, fica evidente que a padronização dos procedimentos de coleta de amostras de solo, as técnicas laboratoriais, bem como, a forma de avaliação dos dados é de grande importância, pois com isso, espera-se reduzir as dispersões dos procedimentos metodológicos, melhorando a comparação dos dados nacionais.

2.5 Organossolos

Compreende solos provenientes de material originário de natureza predominantemente orgânica, com menor influência de materiais minerais derivados de rochas ou sedimentos. Dessa forma, possuem propriedades morfológicas, físicas, químicas e mecânicas diferentes daquelas observadas nos solos ditos minerais (PEREIRA et al., 2005).

No Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SANTOS et al., 2013), os Organossolos são definidos como:

“Solos pouco evoluídos, com predominância de características devidas ao material orgânico, de coloração preta, cinzenta muito escura ou brunada, resultantes de acumulação de restos vegetais, em graus variáveis de decomposição, em condições de drenagem restrita (ambientes mal a muito mal drenados), ou em ambientes úmidos de altitudes elevadas, saturados com água por apenas poucos dias durante o período chuvoso.”

Sendo classificados de acordo com os requisitos abaixo (texto extraído do SiBCS) (Santos et al., 2013).

Solos constituídos por material orgânico (teor de carbono orgânico maior ou igual a 80 g kg⁻¹ de TFSA), que apresentam horizonte hístico, satisfazendo os seguintes critérios:

- a) Espessura mínima de 60 cm se 75% ou mais do material orgânico for composto por restos de tecidos vegetais, como raízes, folhas etc, excluindo partes vivas;
- b) Horizonte O com espessura mínima de 20 cm quando sobrejacente a contato lítico ou material fragmentar constituído por 90% ou mais de fragmentos de rocha;
- c) Horizonte O com espessura mínima de 40 cm quando sobrejacente a horizontes A, B ou C;
- d) Horizonte H com espessura mínima de 40 cm.

A composição química dos solos orgânicos é influenciada diretamente pelo estágio de desenvolvimento da porção mineral, pela natureza do material orgânico e pela composição química da água de formação, o que contribui para que ocorra uma ampla variação na composição mineral desses solos entre si e entre os horizontes de um mesmo solo (GALVÃO e VAHL, 1996).

Os Organossolos geralmente apresentam elevados teores de Al³⁺ trocável e baixos valores de pH, entretanto essas características apresentam menor impacto negativo para o crescimento e desenvolvimento das plantas do que nos solos minerais, devido aos elevados teores de material orgânico que conferem alta capacidade de troca de cátions e poder tampão a esses solos (EBELING, 2006). Apresentam elevados valores de acidez potencial, pois a matéria orgânica é fonte de prótons H⁺ e ácidos orgânicos, o que se reflete de modo mais acentuado na acidez extraível do que no pH do solo (PLIESKI, 2004).

Esses solos são muito suscetíveis a degradação pelo cultivo agrícola. Mesmo, quando adotados uso e manejo adequados, estes podem ser lentamente modificados. Segundo Pereira

et al. (2005), o uso dos Organossolos para cultivo, pastagem ou silvicultura promove grandes perdas de carbono no solo, devido à drenagem artificial e práticas mais intensas de manejo, como calagem e preparo do solo.

De acordo com Valladares (2003) e Ebeling (2010), a degradação dos Organossolos situados em ambientes hidromórficos ocorre por meio do processo de subsidência, que significa decréscimo de volume e gradativo aumento da densidade do solo e das partículas, modificando suas características originais. Este processo é causado pela contração, mineralização, combustão e erosão eólica da matéria orgânica após drenagem destes solos. Sua intensidade depende da natureza do material orgânico, da capacidade de absorção de água, da proporção de material mineral do solo e da profundidade de drenagem. Além dos fatores citados, os Organossolos oferecem pequena resistência mecânica e podem ser facilmente compactados por máquinas agrícolas ou pisoteio animal (VALLADARES, 2003).

3. CAPÍTULO I

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO DE METAIS TÓXICOS EM ORGANOSSOLOS

3.1 RESUMO

O conhecimento dos teores naturais de metais nos solos é de grande importância para estudos de contaminação, principalmente, no estabelecimento de padrões de referência. Entretanto, a diversidade de métodos de digestão de amostras de solo para análise de metais dificulta a comparação dos dados obtidos, visto que, resultam em diferentes capacidades de solubilizar a fração orgânica e mineral do solo. Diante disso, o presente capítulo tem como objetivo avaliar três métodos de digestão (abertura) com relação à capacidade de solubilização dos elementos Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cr e Ba presentes em horizontes orgânicos e também propor um método padrão de abertura para a determinação dos VRQ para Organossolos brasileiros. Para tal, foram selecionadas 20 amostras de Organossolos de várias regiões edafoclimáticas do Brasil. Foram avaliados três métodos de abertura: EPA 3051, EPA 3051A e Água Régia em sistema fechado. Para validação dos métodos, foram utilizadas amostras certificadas (NIST SRM 2709a e NIST 2782). A concentração dos elementos foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. As metodologias estudadas foram comparadas pelo teste “t” de Student e coeficientes da regressão linear. Para os metais que apresentaram diferença na quantidade extraída pelos métodos de digestão, foi calculada a taxa de variação entre esses métodos. Para avaliar a interação entre as variáveis do solo e suas influências nas taxas de variação dos métodos, foi realizada Análise de Componentes Principais. Em geral, os teores médios recuperados dos elementos nas amostras NIST SRM 2709a e SRM 2782, pelos diferentes métodos de abertura, foram satisfatórios quando comparados ao valor lixiviado NIST. Os elementos Mn, Fe e Cu apresentaram certa similaridade estatística entre os métodos, diferindo do encontrado no teste “t”, que mostrava maiores quantidades extraídas pelo método da Água Régia. Em relação aos elementos Zn, Pb, Ni e Cr os métodos de digestão não podem ser considerados similares, sendo a Água Régia o que obteve os teores mais elevados dos metais. O Ba apresentou comportamento oposto aos demais metais, apresentando o EPA 3051 como o método de maior extração. O método da Água Régia demonstrou ser adequado para a extração de metais em Organossolos e, dessa forma, poderá ser utilizado como método padrão para a determinação dos valores de referência de qualidade (VRQ).

Palavras chave: Horizontes orgânicos. Teores pseudototais. Métodos de Abertura.

3.2 ABSTRACT

Knowledge of natural levels of metals in soils is of great importance for contamination studies, mainly in establishing of reference patterns. However, the diversity of digestion methods of soil samples for analysis of metals, difficult to compare of data, whereas, result in different capacities of solubilization of organic and mineral fraction of the soil. Therefore, this chapter aims to evaluate three methods of digestion (opening) with respect to solubilization capacity of the elements Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cr and Ba present in organic horizons and also propose a standard opening method for determining of the QRVs for Brazilian Histosols. To this end, we selected 20 samples of Histosols of various soil and climatic regions of Brazil. They evaluated three opening methods: EPA 3051, EPA 3051A and Aqua Regia in closed system. For validation of methods, samples were used certified (NIST SRM 2709a and NIST 2782). The concentration of elements was determined by Atomic Absorption Spectrometry with fire. The methods studied were compared using the "t" test and linear regression coefficients. For metals that showed differences in the amount extracted by digestion methods, the rate of change between these methods was calculated. To evaluate the interaction between soil variables and their influence on change rates of the methods was performed Principal Component Analysis. In general, the average contents of recovered elements in samples NIST SRM 2709a and SRM 2782, by the different methods of opening, were satisfactory when compared to the leachate value NIST. The elements Mn, Fe and Cu showed some statistical similarity between the methods, differing from that found in the "t" test, which showed larger amounts extracted by the method of Aqua Regia. Regarding the elements Zn, Pb, Ni and Cr, digestion methods can not be regarded as similar, with an Aqua Regia method which obtained the highest concentrations of metals. The Ba presented the opposite to the other metals, with the EPA 3051 method as the method of extracting higher. The method of Aqua Regia shown to be a suitable method for the extraction of metals from organic soil characteristics and thus can be used as a standard method for determining the quality reference values (QRVs).

Key words: Organic horizons. Pseudo totals levels. Opening methods.

3.3 INTRODUÇÃO

Os Organossolos apresentam atributos que os diferenciam fortemente dos solos ditos minerais, ou seja, de todas as demais classes de solos. Portanto, o conhecimento da concentração de base (*background*) é fundamental para avaliação do grau de contaminação por um determinado metal para esse tipo de solo. Esses valores são baseados em teores naturais de metais tóxicos a partir da análise de solos que apresentem pouca ou nenhuma interferência antrópica.

A obtenção de resultados confiáveis no laboratório inicia-se com o método adequado de “abertura” das amostras para as posteriores determinações analíticas. Tendo em vista a carência de metodologia de análises específicas para solos orgânicos, faz-se necessário uma avaliação e padronização do método de abertura. Atualmente, na literatura nacional e internacional, é possível identificar diversas formas de digestão ácida, com variabilidade entre soluções solubilizadoras, proporção de ácidos, tempo, temperatura e sistema de digestão (aberto ou fechado). Resultando em diferentes capacidades de solubilizar a fração orgânica e mineral do solo e, por consequência, diferentes teores extraídos (PELOZATO et al., 2011).

Diversos estudos têm apontado diferenças sensíveis na quantidade recuperada dos metais, após o emprego de cada um desses métodos (SALDANHA et al., 1997; CHEN e MA, 2001; CHANDER et al., 2008; CAIRES, 2009; SANTOS, 2011; PÉREZ et al., 2013), o que torna imprescindível a escolha de apenas um método de digestão oficial, no sentido de possibilitar a comparação com valores pré-estabelecidos.

O CONAMA em sua resolução 420/2009, no Anexo I, recomenda utilizar para o estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade de substâncias inorgânicas, as metodologias adotadas pela USEPA 3050 ou USEPA 3051 ou suas atualizações. Entretanto, não levam em consideração as peculiaridades dos solos orgânicos.

Diante do exposto, o objetivo do presente estudo foi avaliar três métodos de digestão (abertura) com relação à capacidade de solubilização dos elementos Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cr e Ba presentes em horizontes orgânicos e também propor um método padrão de abertura para a determinação dos VRQ em Organossolos e solos com horizontes com alto teor de matéria orgânica.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionadas 20 amostras oriundas de horizontes orgânicos de diferentes regiões edafoclimáticas do Brasil, classificados como Organossolos segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (SANTOS et al., 2013). Essas amostras fazem parte de uma coleção de solos do Laboratório de Gênese e Classificação de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, que foram classificadas e caracterizadas por Valladares (2003), Ebeling (2010) e Fontana (2009).

Os valores de pH em H₂O, das bases trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺), hidrogênio (H⁺), alumínio trocável (Al³⁺), acidez potencial (H+Al), CTC à pH 7,0, soma de bases (S) e saturação por bases (V %), foram determinados conforme o Manual de Métodos de Análises de Solos da Embrapa (DONAGEMMA et al., 2011).

O conteúdo mineral (MM) e da matéria orgânica (MO) foram determinados conforme o SiBCS (SANTOS et al., 2013). O método para determinação da matéria orgânica consistiu em pesar uma determinada quantidade da amostra, previamente seca em estufa (105°C por 24h), e colocá-la em mufla durante 6h à 600° C, decorrido esse tempo a amostra foi novamente pesada. O teor de matéria orgânica foi obtido a partir da diferença entre o peso da amostra seca em estufa e a amostra retirada da mufla. A porcentagem de material mineral também foi obtida pela combustão em mufla, em que $\{MM = (\text{peso seco à } 600^\circ \text{ C} / 6 \text{ h}) / (\text{peso seco à } 105^\circ \text{ C} / 24 \text{ h}) \times 100\}$.

Os teores totais de carbono e nitrogênio foram determinados por combustão a seco em analisador elementar PerKin Elmer 2400 CHNS, na Embrapa Solos, utilizando-se amostras de 5,0 ± 0,1 mg. O padrão de referência usado foi a acetanilida (C = 71,09 %, H = 6,71 %, N = 10,36 %).

Para determinar os teores de ácido fúlvico, ácido húmico e humina nas amostras, foi realizado o fracionamento químico, segundo Yeomans e Bremner (1988), modificado por Benites et al. (2003).

Na Tabela 2 são apresentadas a caracterização química e o fracionamento da matéria orgânica dos horizontes orgânicos.

Tabela 2. Caracterização química, teores de material mineral, matéria orgânica, C, N e fracionamento da matéria orgânica dos horizontes orgânicos.

Amostra	Identificação	pH (H ₂ O)	P mg dm ⁻³	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	S	Al ³⁺	H+Al	CTC	V	MM	MO	C-CHN			N-CHN			C/N
															—cmol _c dm ⁻³ —						
1	BA02 Hdoj3	2,5	0,0	0,1	3,8	4,2	0,2	8,2	8,5	88,6	96,9	9,0	26,0	740,0	369,9	9,5	189,5	16,7	175,8	39	
2	BA03 Hdopj1	3,6	54,0	0,4	5,9	5,7	0,3	12,3	1,6	44,9	57,2	21,0	19,0	807,0	387,6	17,9	159,5	36,5	184,3	22	
3	BA03 Hdopj2	3,5	0,0	0,1	1,7	3,1	0,3	5,2	2,6	43,6	48,7	11,0	6,0	939,0	555,4	11,0	198,9	16,2	281,1	50	
4	MA05 Hdo1	4,3	15,0	1,3	9,0	9,2	0,8	20,3	2,7	19,3	39,6	51,0	64,0	355,0	154,1	11,4	34,2	12,7	96,5	14	
5	MA05 Hdo2	4,4	14,0	1,0	7,1	7,9	0,4	16,4	5,0	28,9	45,3	36,0	79,0	208,0	110,4	3,5	23,5	9,0	64,5	20	
6	MG01 Hd	4,6	13,0	0,1	3,2	1,6	0,9	5,8	1,9	45,5	51,3	11,0	59,0	412,0	213,7	9,8	95,5	23,6	77,6	22	
7	MG01 Hdo	4,5	1,0	0,4	0,6	0,9	1,1	3,0	7,9	29,9	32,9	9,0	38,0	615,0	279,0	15,3	65,9	40,0	147,4	18	
8	PR02 Hdp1	4,4	40,0	0,4	5,6	3,3	0,1	9,4	0,7	34,8	44,2	21,0	72,0	279,0	144,1	6,5	89,5	13,1	36,5	22	
9	PR02 Hdp2	4,1	7,0	0,2	3,5	1,8	0,1	5,6	4,5	63,2	68,8	8,0	62,0	376,0	192,8	6,0	143,4	10,0	30,7	32	
10	RJ02 Ho1	4,1	5,0	0,3	3,4	4,8	1,8	10,3	4,4	51,2	61,5	17,0	16,0	837,0	426,1	19,4	87,1	11,6	335,0	22	
11	RJ03 2Hbd	4,8	41,0	0,2	4,5	2,2	0,1	7,1	1,5	25,4	32,5	22,0	66,0	335,0	178,2	15,2	50,5	14,3	78,8	20	
12	RJ03 Hdo1	5,3	2,0	0,3	12,1	14,8	0,7	27,8	1,1	20,0	47,7	58,0	28,0	718,0	314,9	23,3	121,2	42,6	139,2	14	
13	RJ03 Hdp2	4,9	31,0	0,2	5,7	2,8	0,7	9,4	1,4	18,2	27,6	34,0	75,0	254,0	125,9	9,1	43,8	14,1	54,1	14	
14	RJ04 Hdp1	5,5	23,0	0,1	2,5	4,7	0,3	7,6	0,1	20,3	27,9	27,0	81,0	186,0	91,7	5,2	30,5	15,6	20,9	18	
15	RS04 Hdj	3,5	27,0	0,2	4,5	13,4	0,1	18,2	3,8	70,3	88,5	21,0	32,0	678,0	482,2	11,3	153,7	16,6	240,1	43	
16	RS05 Hdj	3,5	27,0	0,1	4,0	6,0	0,1	10,2	2,2	47,2	57,4	18,0	51,0	488,0	291,6	11,5	134,0	24,4	111,4	25	
17	SC01 H2	4,6	N.D	0,7	13,9	8,6	0,1	23,3	0,6	16,4	39,7	59,0	N.D	N.D	N.D	N.D	108,5	26,0	224,5	N.D	
18	SC02 Hdoj2	3,3	6,0	0,2	4,4	3,1	0,2	7,9	2,1	44,2	52,1	15,0	6,0	940,0	528,1	13,6	188,4	24,5	260,3	39	
19	SP01 Hp1	5,2	4,0	0,5	0,6	1,5	0,6	3,2	0,4	58,2	61,4	5,0	61,0	391,0	207,4	9,4	112,8	23,7	53,7	22	
20	SP01 Hp2	5,1	1,0	0,1	0,3	1,1	0,0	1,5	0,3	41,7	43,3	3,0	69,0	313,0	144,4	3,9	95,1	13,2	17,7	37	

Onde: S = Soma de Bases; T = CTC a pH 7,0; MM = material mineral, MO = matéria orgânica, C-CHN = Carbono total determinado em CHN, N-CHN = Nitrogênio total determinado em CHN, C/N = relação Carbono/Nitrogênio, FAF = fração ácido fúlvico, FAH = fração ácido húmico, HUM = humina.

Fonte: Valladares (2003), Ebeling (2010) e Fontana (2009).

Para definir o método mais adequado de digestão para os horizontes orgânicos em estudo, foram avaliados três métodos de digestão: Água Régia (ISO 12914, 2012); USEPA 3051 (USEPA, 1994) e USEPA 3051A (USEPA, 2007), realizados em sistema fechado, através de radiação micro-ondas em aparelho MARS Xpress® (Tabela 3). Todas as análises foram realizadas em triplicata, utilizando ácidos de elevada pureza (P.A) e para diluição água Milli-Q. Após a obtenção dos extratos, foram determinadas às concentrações dos elementos por Espectrometria de Absorção Atômica utilizando-se equipamento de marca Varian SpectrAA 55B.

Tabela 3. Descrição dos métodos de digestão que foram analisados.

Digestão	Método	Proporções (v/v)	Sistema
Pseudototal	Água Régia	1 HNO ₃ : 3 HCl	Fechado (Micro-ondas)
	EPA 3051	HNO ₃	
	EPA 3051A	3 HNO ₃ : 1 HCl	

Para validação dos métodos, foram utilizados materiais certificados de referência da *National Institute of Standards and Technology* (SRM 2709a, San Joaquin Soil e SRM 2782, Industrial Sludge). Os teores obtidos foram comparados aos valores lixiviados (*leachable concentrations*), assim como o recomendado pelo NIST. Visto que, as amostras do NIST têm seus teores certificados determinados com base em métodos de determinação total, ou seja, através de métodos que utilizam ácido fluorídrico (HF) para dissolução dos silicatos do solo ou mediante utilização de fluorescência de raios-X (NIST, 2002).

Nos resultados obtidos nos horizontes orgânicos, foram empregados dois métodos estatísticos, para comparar as metodologias estudadas: o teste de comparação de médias “*t*” de Student ($p < 0,01$) e a regressão linear. Na regressão linear, a hipótese nula buscada, para que dois métodos sejam considerados similares, o coeficiente angular não deve diferir de 1 e o linear de zero. Para tal, foram calculados intervalos de confiança para os respectivos coeficientes.

Para verificar a interação entre as variáveis do solo e suas influências nas taxas de variação dos métodos, foi realizada Análise de Componentes Principais (ACP). Para tal, os dados foram padronizados para média 0 e variância 1, a fim de evitar interferências das unidades de medida nas análises.

Os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS (2010) e o programa Excel® do pacote Office® da Microsoft.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Recuperação de Metais Tóxicos em Amostras de Solos Certificadas

Os teores recuperados de metais tóxicos para as amostras certificadas NIST SRM 2709a e SRM 2782 pelos diferentes métodos de abertura são apresentados na Tabela 4. Observa-se que, quando comparados ao valor certificado alguns metais como Pb, Cr e Ba, apresentaram taxas de recuperação relativamente baixas, inferiores a 50 %. Entretanto, esta comparação pode levar a interpretações equivocadas, visto que, o valor certificado é obtido por digestão contendo ácido fluorídrico ou mediante utilização de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios-X (BIONDI, 2010). Ratifica-se assim, a necessidade da comparação dos teores obtidos por métodos pseudototais serem feitas com o teor lixiviado (*leachable concentrations*), como recomendado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2002). Como exemplo, têm-se as concentrações obtidas de Ba na amostra SRM 2709a, que apesar de relativamente baixas quando comparadas ao valor certificado, podem ser consideradas recuperações muito boas (48 %, 39 % e 36 %), uma vez que, a recuperação do lixiviado obtidas pelos laboratórios credenciados foi 41% do teor certificado. Essa baixa recuperação do elemento pode estar relacionada à associação do elemento com a matriz silicatada, não acessada por métodos pseudototais como EPA 3051, 3051A e Água Régia. Resultados semelhantes foram obtidos por BIONDI et al. (2011), quando analisado o teor do elemento na amostra certificada *Montana Soil* (SRM 2711).

Em geral, quando comparados com os valores lixiviados às taxas de recuperação das amostras certificadas foram satisfatórias, acima de 60 %, para todos os métodos de digestão, indicando a eficiência dos métodos. Exceto, para o elemento Pb, que apresentou taxa de recuperação de 42 % na amostra SRM 2709a, quando utilizado o método que utiliza apenas ácido nítrico (Tabela 4).

Tabela 4. Taxas de recuperação dos teores de metais tóxicos obtidos por três métodos de digestão em amostras certificadas (NIST SRM 2709a e SRM 2782).

Metais	Amostras NIST	Valor Certificado (mg kg ⁻¹)	Recuperação por Lixiviado (NIST)	EPA 3051		EPA 3051A		Água Régia				
				Valor Determinado (mg kg ⁻¹)	Taxa de Recuperação (%)		Valor Determinado (mg kg ⁻¹)	Taxa de Recuperação (%)		Valor Determinado (mg kg ⁻¹)	Taxa de Recuperação (%)	
					Total	Lixiviado		Total	Lixiviado		Total	Lixiviado
Zn	2709a	106 ± 3	94 %	91,6	86 %	86 %	98,5	93 %	99 %	104,4	98 %	105 %
	2782	1254 ± 196	93 %	1183	94 %	101 %	1290	103 %	111 %	1125	90 %	96 %
Fe	2709a	35000 ± 1100	86 %	28270	81 %	94 %	33157	95 %	111%	40205	115 %	134%
	2782	269000 ± 7000	94 %	320939	119 %	126 %	304219	113 %	120%	278927	104 %	110%
Mn	2709a	538 ± 17	87 %	417,1	78 %	89 %	468,9	87 %	100 %	467,1	87 %	100 %
	2782	300	86 %	197,1	66 %	76 %	245,0	82 %	95 %	246,1	82 %	96 %
Cu	2709a	34,6 ± 0,7	92 %	34,4	99 %	108%	33,3	96 %	104 %	31,0	89 %	97 %
	2782	2594 ± 52	94 %	2429	94 %	100 %	2439	94 %	100 %	2327,2	90 %	96 %
Ni	2709a	88 ± 5	89 %	72,7	83 %	93 %	78,1	89 %	100 %	75,3	86 %	96 %
	2782	154,1 ± 3,1	62 %	109,9	71 %	115 %	117,5	76 %	122 %	101,8	66 %	106 %
Pb	2709a	18,9 ± 0,5	69 %	5,5	29 %	42 %	8,6	46 %	66 %	14,5	77 %	112 %
	2782	574 ± 11	97 %	482,5	84 %	87 %	500,5	87 %	90 %	551,5	96 %	100 %
Cr	2709a	130 ± 4	61 %	48,5	37 %	61 %	54,7	42 %	69 %	66,7	51 %	84 %
	2782	109 ± 6,0	61 %	50,1	46 %	76 %	58,5	54 %	89 %	72,0	66 %	109 %
Ba	2709a	968 ± 40	41 %	460,5	48 %	116 %	376,2	39 %	95 %	343,8	36 %	86 %
	2782	254 ± 24	60%	170,5	67 %	112 %	168,7	66 %	111 %	146,8	58 %	97 %

3.5.2 Comparação de Métodos de Digestão para Determinação de Metais em Horizontes Orgânicos

De acordo com os resultados obtidos pelo teste “t” de Student, verifica-se que para todos os elementos em estudo, o método da Água Régia foi o que apresentou os teores mais elevados, diferindo estatisticamente dos demais métodos. Com exceção, para o Ba que apresentou comportamento oposto, em que os teores mais elevados foram obtidos pelo método EPA 3051 (Figura 2). Entretanto, a tomada de decisão somente a partir da utilização do teste “t”, apesar de muito utilizado em comparações de metodologias, pode ser inapropriada, visto que, a faixa de variação das concentrações dos elementos analisados é grande. Segundo Castilho (2006), o teste “t” não permite testar a existência de erros sistemáticos proporcionais. Nesse caso, a utilização da regressão linear é pertinente, conforme sugerem Miller e Miller (2005).

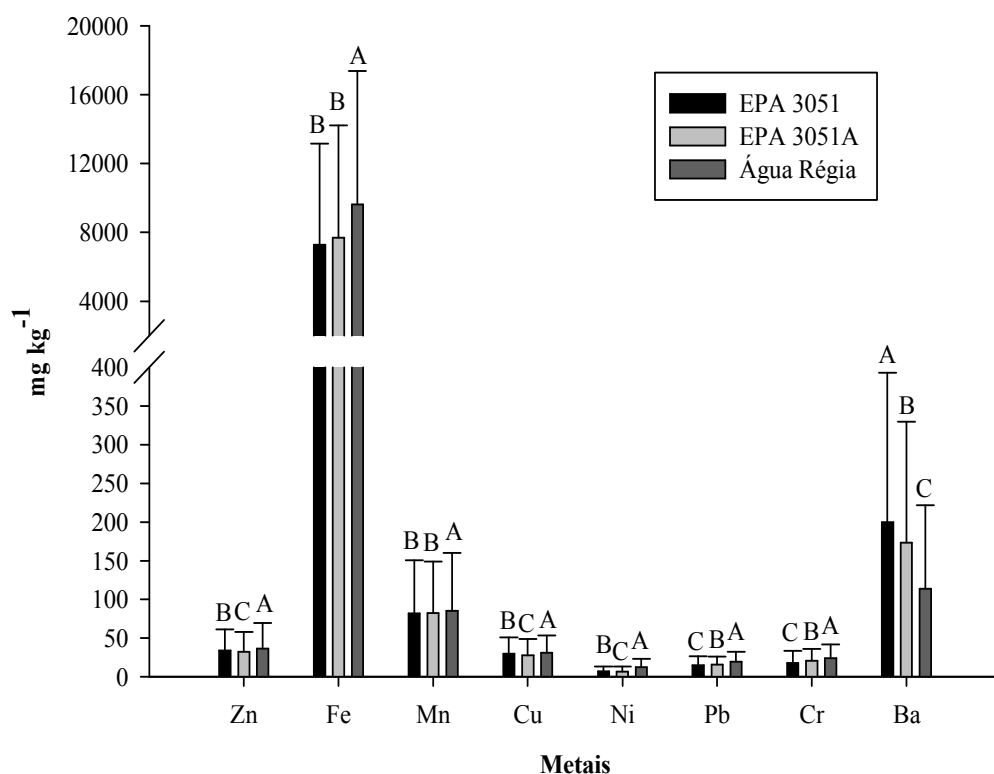


Figura 2. Concentrações (média ± desvio padrão) de metais extraídos pelo método EPA 3051, EPA 3051A e Água Régia das amostras dos horizontes orgânicos.

Na Figura 3 são apresentados os gráficos de regressão entre os metais extraídos com HNO₃ e os teores extraídos com Água Régia e Água Régia Invertida (EPA 3051A). Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros associados à regressão linear ($Y = aX + b$) dos 3 métodos de digestão estudados para os elementos Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cr e Ba e seus respectivos intervalos de confiança (superior e inferior) à um nível de significância de 99 %.

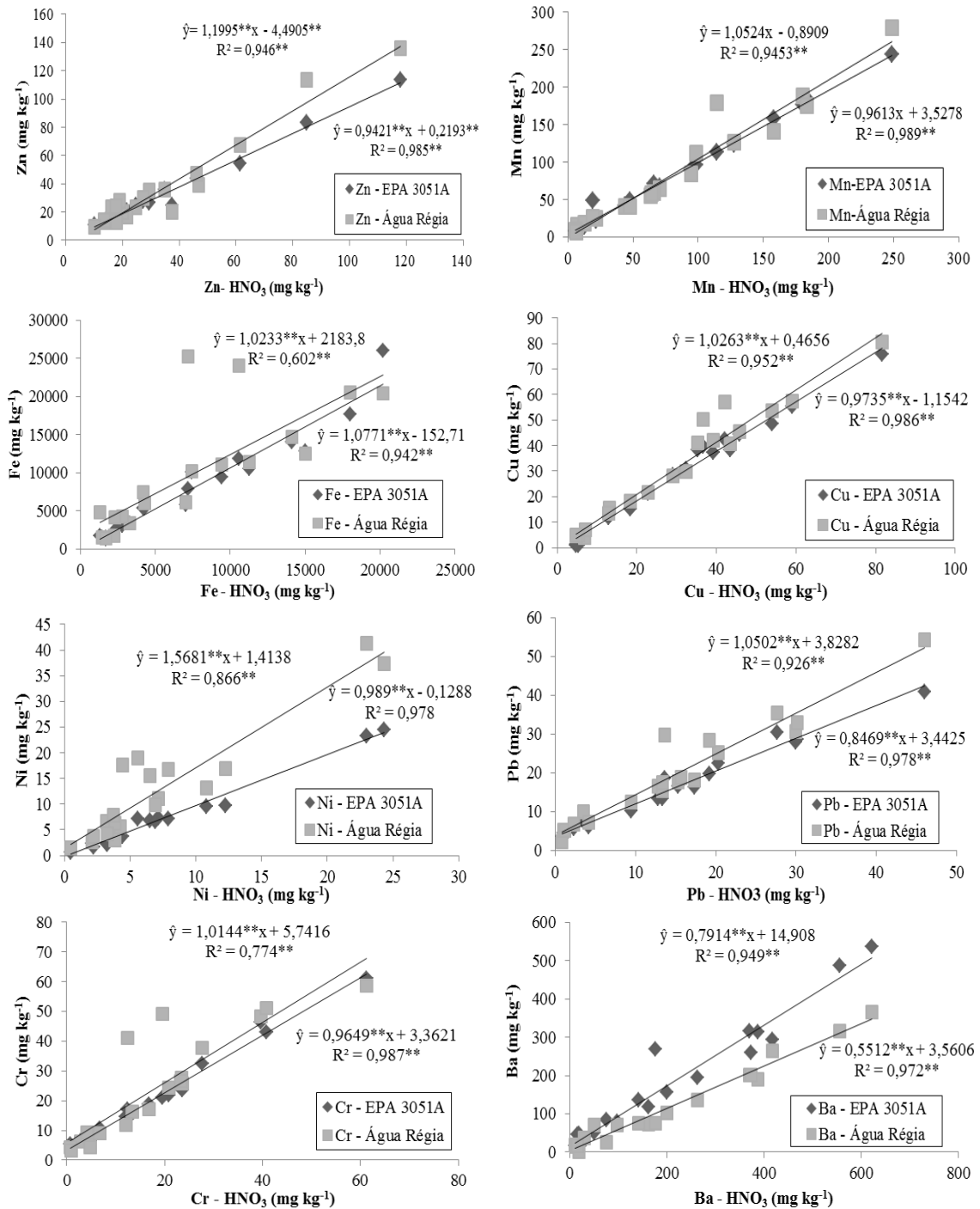


Figura 3. Gráfico de regressão entre os teores dos metais extraídos por HNO₃ e o extraído por Águas Régias e pelo método EPA 3051A para Organossolos.

** significativo a 1% de probabilidade

Tabela 5. Parâmetros associados à regressão linear ($Y = aX + b$) dos 3 métodos de digestão estudados para os elementos Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cr e Ba.

Metais	Y	X	a	b	Intervalo de Confiança (1%)			
					a		b	
					Inferior	Superior	Inferior	Superior
Zn	ARI	HNO ₃	0,94	0,22	0,86	1,02	-3,12	3,56
	AR	HNO ₃	1,20	-4,50	1,01	1,39	-12,89	3,91
	AR	ARI	1,28	-5,01	1,13	1,43	-11,14	1,11
Mn	ARI	HNO ₃	0,96	3,53	0,89	1,02	-3,74	10,80
	AR	HNO ₃	1,05	-0,89	0,88	1,22	-19,07	17,29
	AR	ARI	1,09	-4,02	0,90	1,27	-23,46	15,41
Fe	ARI	HNO ₃	1,08	-152,71	0,89	1,26	-1835	1530
	AR	HNO ₃	1,02	2183	0,46	1,59	-3040	7407
	AR	ARI	0,94	2436	0,44	1,43	-2513	7386
Cu	ARI	HNO ₃	0,97	-1,15	0,89	1,05	-4,04	1,73
	AR	HNO ₃	1,02	0,46	0,87	1,18	-5,18	6,11
	AR	ARI	1,05	1,58	0,93	1,18	-2,55	5,71
Ni	ARI	HNO ₃	0,99	-0,13	0,89	1,09	-1,06	0,80
	AR	HNO ₃	1,57	1,41	1,15	1,98	-2,49	5,32
	AR	ARI	1,59	1,61	1,20	1,97	-1,91	5,13
Pb	ARI	HNO ₃	0,85	3,44	0,76	0,93	1,81	5,07
	AR	HNO ₃	1,05	3,83	0,85	1,25	0,03	7,63
	AR	ARI	1,25	-0,57	1,07	1,42	-3,85	2,70
Cr	ARI	HNO ₃	0,96	3,36	0,89	1,04	1,63	5,09
	AR	HNO ₃	1,01	5,74	0,64	1,39	-3,03	14,51
	AR	ARI	1,06	2,13	0,68	1,42	-7,29	11,54
Ba	ARI	HNO ₃	0,79	14,91	0,67	0,91	-19,07	48,88
	AR	HNO ₃	0,55	3,56	0,49	0,61	-13,80	20,92
	AR	ARI	0,65	0,47	0,51	0,80	-32,96	33,91

ARI- Água Régia Invertida (EPA 3051A); AR – Água Régia; HNO₃ – EPA 3051

Os elementos Mn, Fe e Cu, tomando-se como base a regressão linear, apresentaram similaridade estatística entre os métodos. Visto que, os coeficientes angulares não diferiram de 1 e os lineares de 0, mediante um intervalo de confiança de 99 % (MILLER e MILLER, 2005). Esse resultado difere do encontrado no teste “*t*”, que demonstrava maior poder de extração do método da Água Régia.

Com relação ao elemento Pb, nota-se que as digestões Água Régia e EPA 3051 apresentaram melhor desempenho que a EPA 3051A.

Para os elementos Zn e Ni, observa-se que o método da Água Régia apresentou melhor desempenho do que a digestão nítrica e, conseqüentemente, que o método da EPA 3051A, o qual pode ser considerado similar estatisticamente ao método EPA3051. Este resultado corrobora os obtidos pelo teste “*t*” de Student, que também evidenciou maior capacidade solubilizadora do método da Água Régia. Pérez et al. (2013), também observaram maiores valores nos teores de metais extraídos por este método ao estudar os solos minerais do estado do Mato Grosso do Sul.

Quanto ao Cr, observam-se similaridades estatísticas entre os métodos Água Régia e EPA 3051 e da Água Régia com o método EPA 3051A (ARI). Entretanto, o método EPA 3051A não pode ser considerado similar ao EPA 3051, pois apesar do coeficiente angular estar próximo a 1, o coeficiente linear ficou acima de zero.

Tanto o teste “t” quanto a regressão linear, para o elemento Ba, verifica-se que a digestão nítrica apresentou capacidade de solubilização superior aos demais métodos de digestão. Comportamento oposto aos outros metais analisados que, quando não similares, apresentava o método da Água Régia como o método de maior capacidade de extração. A menor recuperação de Ba pelos métodos que utilizam ácido clorídrico, pode estar associada à formação de precipitados de $BaCl_2$.

Vale ressaltar, que para todos os elementos estudados os métodos apresentaram eficiência, em que os respectivos coeficientes (angular e linear) ficaram dentro do intervalo de confiança obtido no nível de probabilidade de 0,01(Tabela 5).

Contudo, pode-se recomendar o método da Água Régia como o mais adequado para a extração de metais tóxicos em solos com alto teor de matéria orgânica, visto que, para a maioria dos metais analisados este método foi o que apresentou melhor desempenho, exceto para o elemento Ba. Comportamento oposto foi evidenciado por Melo e Silva (2008), que ao avaliarem a influência de métodos de digestão na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos, observaram que o método de digestão que utiliza Água Régia foi o que proporcionou menor índice de recuperação. Porém, a recuperação dos elementos é influenciada não só pelo método empregado, mas também pela natureza dos compostos orgânicos (ZHELJAZKOV e WARMAN, 2002).

O comportamento distinto dos solos orgânicos, em relação a resíduos orgânicos, pode estar relacionado à fração mineral dos Organossolos. Apesar de possuírem na composição maior quantidade de material orgânico que os solos minerais, ainda apresentam porção relativamente relevante de material mineral (Tabela 2), justificando assim o melhor desempenho da digestão com Água Régia. Pois, ao utilizar uma concentração maior de ácido clorídrico na digestão, que possui propriedades dissolutoras da fração mineral, obteve maior ou igual eficiência na abertura das amostras para a maioria dos metais.

3.5.3 Relação Entre as Taxas de Variação dos Métodos e os Atributos dos Solos

Para os metais Zn, Ni, Pb, Cr e Ba que apresentaram diferenças na quantidade extraída pelos métodos de digestão, foi calculada a taxa de variação entre esses métodos (Tabela 6). Sendo assim, foi possível calcular a magnitude dessa diferenciação em cada horizonte estudado. Como não foi feito nenhum método de digestão total, para ser utilizado como base de comparação, optou-se em comparar com o método mais simples, ou seja, o que utiliza apenas ácido nítrico (EPA3051). Na relação AR: ARI foi utilizado como método base a digestão EPA 3051A (ARI), já que é uma atualização da EPA 3051.

As taxas que apresentam valor negativo indicam que o método base foi o que apresentou maior capacidade de extração (maior valor na concentração do metal). As de valor positivo indicam que o método que foi comparado foi superior (Tabela 6).

Observa-se que em função do elemento analisado e da característica peculiar de cada horizonte esta variação pode ser maior ou menor. Como exemplo, pode-se utilizar a amostra 09 (PR02 Hdp2), que apresentou altas taxas de variação entre a Água Régia e o método EPA 3051 e da Água Régia com o EPA 3051A, tanto para Zn quanto para Ni, mas não foi observada uma variação expressiva do método EPA 3051A com o EPA 3051 (HNO_3 concentrado). E para Pb, Cr e Ba, não foram observadas variações relevantes entre os métodos. No entanto, ao analisar as taxas de variação da amostra 12 (RJ03 Hdo1), não foram observadas variações expressivas entre os métodos em nenhum dos metais analisados. A amostra 15 (RS 04 Hdj) apresentou variações expressivas nos teores de Pb e Cr, para os métodos AR e ARI quando comparados com o método nítrico. Diante disso, fica evidente que a diferenciação nas taxas de variação, bem como a eficiência na recuperação do elemento,

está diretamente associada à dinâmica do elemento, ao método empregado e a proporção da fração mineral (composição) do horizonte.

De uma forma geral, para os elementos Zn e Ni as maiores variações foram obtidas quando comparado o método da Água Régia com os demais. No entanto, para Pb e Cr as maiores variações evidenciadas foram dos métodos AR e/ou ARI quando comparados ao que utiliza apenas ácido nítrico. E para Ba, as maiores variações foram entre o método ARI e o do ácido nítrico.

Tabela 6. Taxas de variações (%) entre os métodos de digestão EPA 3051, EPA 3051A e Água Régia, obtidas nos diferentes horizontes orgânicos

Amostra	Zn			Ni			Pb			Cr			Ba		
	ARI: NIT	AR: NIT	AR: ARI	ARI: NIT	AR: NIT	AR: ARI	ARI: NIT	AR: NIT	AR: ARI	ARI: NIT	AR: NIT	AR: ARI	ARI: NIT	AR: NIT	AR: ARI
1	-6	-29	-25	-36	28	99	136	186	21	34	-13	-35	11	-65	-69
2	-11	10	24	-20	39	74	-11	18	33	-1	9	10	-22	-49	-34
3	0	5	5	-25	109	179	3	48	44	7	14	7	63	38	-15
4	-8	-17	-9	5	140	129	8	15	7	17	35	16	-7	22	32
5	-4	15	20	1	53	52	114	186	33	38	231	140	-13	-43	-35
6	2	2	0	-10	-21	-12	11	20	9	124	113	-5	-18	-28	-13
7	-5	2	8	-11	111	136	-7	2	10	5	25	19	-4	-47	-45
8	7	-6	-12	-23	69	119	350	417	15	57	32	-16	145	-91	-96
9	1	45	43	-16	301	377	10	28	16	17	22	4	-17	8	31
10	-34	-47	-19	52	112	40	-6	9	16	0	-4	-4	52	-58	-72
11	2	10	8	3	57	51	4	29	24	15	23	6	-26	-48	-30
12	-1	-5	-4	-11	22	38	-6	4	10	13	1	-10	-15	-45	-36
13	-11	0	12	-4	43	50	0	15	15	20	-2	-18	-19	-51	-39
14	5	-9	-13	-12	31	48	44	72	19	88	83	-2	-28	-55	-38
15	-6	-22	-17	13	32	16	320	160	-38	585	445	-20	-30	-37	-10
16	-1	-11	-10	0	80	80	11	24	12	5	17	11	37	67	22
17	19	36	14	3	65	60	8	31	22	89	119	16	-30	-46	-22
18	-4	48	54	12	195	163	229	343	35	381	230	-31	197	14	-62
19	-2	33	36	1	80	78	7	30	21	7	151	135	-14	-41	-32
20	-10	19	32	26	239	168	37	117	59	6	18	12	-1	40	42
Média*	7	19	18	14	91	98	66	88	23	75	79	26	37	45	39
Máximo*	34	48	54	52	301	377	350	417	59	585	445	140	197	91	96
Mínimo*	0	0	0	0	21	12	0	2	7	0	1	2	1	8	10
Desv Pad*	8	16	14	13	76	82	109	117	14	147	112	39	49	19	22

NIT - EPA 3051 (HNO₃ concentrado); ARI - EPA 3051A (Água Régia Invertida); AR - Água Régia; Desv Pad – desvio padrão; * Valores calculados a partir dos dados em módulo.

Para o melhor entendimento de quais atributos do solo, que mais influenciam nas variações dos teores dos metais extraídos entre os métodos, foram realizadas análises multivariadas através da Análise de Componentes Principais (ACP). Ressalta-se que, para essa análise, os dados foram padronizados para média 0 e variância 1, com o intuito de evitar interferências das diferentes unidades das variáveis. Foi estabelecido para este estudo os valores acima de 0,30 para os pesos das variáveis significativas.

Nas Tabela 7, Tabela 8, Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11 estão apresentados os pesos das componentes principais para os elementos Zn, Pb, Ni, Cr e Ba, variância total e variância acumulada, obtidas em função das taxas de variação e atributos dos solos. A partir dos pesos foram obtidos os gráficos das componentes principais 1 e 2, para melhor visualizar e explicar os resultados, visto que as duas componentes explicam mais de 50% da variância acumulada (Figura 4, Figura 5, Figura 6, Figura 7 e Figura 8).

Tabela 7. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Zn e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
ARI : NIT	0,113	-0,203	0,155	0,476	-0,442
AR : NIT	0,033	-0,405	0,401	0,227	0,242
AR : ARI	-0,001	-0,372	0,393	0,072	0,419
pH	0,297	-0,124	0,078	-0,236	-0,203
Ca	0,126	0,386	0,273	0,291	-0,004
Mg	0,014	0,450	0,158	0,282	-0,117
K	0,202	0,228	0,091	0,138	0,527
H + Al	-0,311	-0,074	-0,284	0,311	0,058
CTC	-0,294	0,089	-0,216	0,415	0,047
MM	0,326	-0,167	-0,270	0,174	-0,042
C	-0,343	0,147	0,205	-0,101	0,049
C-FAH	-0,351	-0,043	0,164	0,229	-0,073
C-FAF	-0,075	0,056	0,504	-0,155	-0,423
C-HUM	-0,291	0,257	0,111	-0,279	0,174
Fe	0,350	0,162	-0,020	0,089	0,091
Mn	0,313	0,277	0,105	0,077	0,071
Variância Total (%)	41,1	20,7	11,5	8,6	7,6
Variância Acumulada (%)	41,1	61,8	73,3	81,9	89,5

Analisando a Tabela 7, observa-se que 61,8 % da variância acumulada das taxas de variação de Zn e dos atributos dos horizontes orgânicos, foram explicadas nas duas primeiras componentes, sendo que a primeira componente (CP1) explica 41,1% e a segunda componente (CP2) explica 20,7 % da variância total.

Na primeira componente os atributos que apresentaram maiores pesos positivos foram o teor do elemento Fe, seguido do Mn e do conteúdo de Material Mineral. Enquanto que, os atributos relacionados ao conteúdo orgânico (carbono total, acidez potencial e carbono na fração ácido húmico) apresentaram os maiores pesos negativos. Na segunda componente as bases Ca e Mg foram as que apresentaram maior relação positiva, enquanto as taxas de variação apresentaram os maiores pesos negativos.

Na Figura 4 é possível relacionar as taxas de variação de Zn com os atributos do solo. A posição dos marcadores em relação ao eixo central (0,0) representa a significância, i.e,

quanto mais distante do eixo central mais significativo; e a maior proximidade entre os marcadores representa a maior contribuição dos atributos. Verifica-se que, para o elemento Zn, as taxas de variação entre os métodos apresentam certa relação com o conteúdo de Material Mineral e o valor de pH, que estão diretamente relacionados ao conteúdo de Fe e Mn. Apesar desta contribuição não ser tão estreita, fica evidente que o aumento do conteúdo mineral nos horizontes orgânicos, pode levar a uma maior variação na extração de zinco entre o método da Água Régia com os demais métodos. Paye et al. (2012), buscando estabelecer VRQ para metais tóxicos em solos de três bacias hidrográficas do Espírito Santo, a partir de técnicas de análise multivariada, também encontraram correlações significativas entre os teores de Zn com os valores de pH e os teores de Fe.

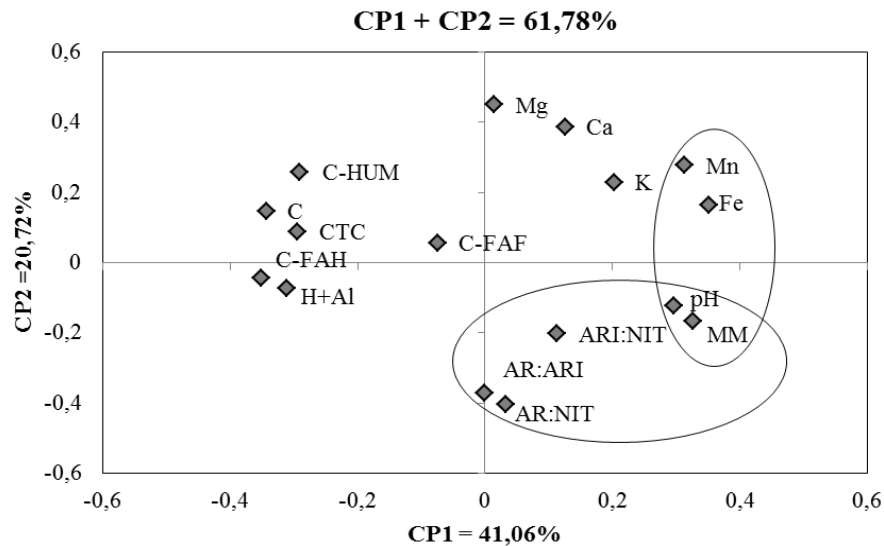


Figura 4. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Zn entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.

Para o elemento Pb, verifica-se que 59,8 % da variância acumulada, foram explicadas nas duas primeiras componentes, sendo que a primeira componente (CP1) explica 41,0 % e a segunda componente (CP2) explica 18,8 % da variância total (Tabela 8). Os atributos que apresentaram maior peso positivo na CP1 foram a acidez potencial (H+Al), CTC a pH 7,0, o conteúdo de carbono total e o conteúdo de carbono na fração ácido húmico. Com isso, pode-se associar a esta componente a maior influência do conteúdo orgânico dos horizontes. Na CP2 as bases e o teor de Mn foram as variáveis com maior peso, atribuindo assim a esta componente a influência do conteúdo mineral do solo.

Tabela 8. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Pb e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
ARI : NIT	0,095	0,264	0,494	0,134	0,345
AR : NIT	0,064	0,155	0,504	0,415	0,289
AR : ARI	-0,026	-0,318	-0,030	0,572	-0,212
pH	-0,302	-0,156	-0,128	-0,101	0,312
Ca	-0,124	0,458	-0,137	0,028	0,031
Mg	-0,012	0,507	-0,134	-0,200	0,073
K	-0,204	0,284	0,021	0,113	-0,479
H + Al	0,317	-0,046	0,233	-0,319	-0,162
CTC	0,300	0,138	0,182	-0,367	-0,161
MM	-0,319	-0,140	0,270	-0,253	0,036
C	0,341	0,151	-0,174	0,201	-0,026
C-FAH	0,358	0,021	-0,016	0,083	0,100
C-FAF	0,070	0,060	-0,449	0,024	0,546
C-HUM	0,281	0,197	-0,208	0,226	-0,213
Fe	-0,346	0,188	0,101	0,112	-0,073
Mn	-0,312	0,304	-0,047	0,080	-0,082
Variação Total (%)	41,0	18,8	14,3	8,3	6,0
Variação Acumulada (%)	41,0	59,8	74,1	82,4	88,4

Ao analisar a Figura 5, verifica-se que as taxas de variação AR : NIT e ARI : NIT, para o elemento Pb, apresentam relação estreita e significativa com as variáveis que representam o conteúdo orgânico dos horizontes, onde o C-FAH apresentou a maior significância entre os atributos. Segundo Sparks (2002), os elementos Cu e Pb apresentam grande afinidade pelos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica e, por isso, geralmente apresentam-se associados à fração orgânica dos solos.

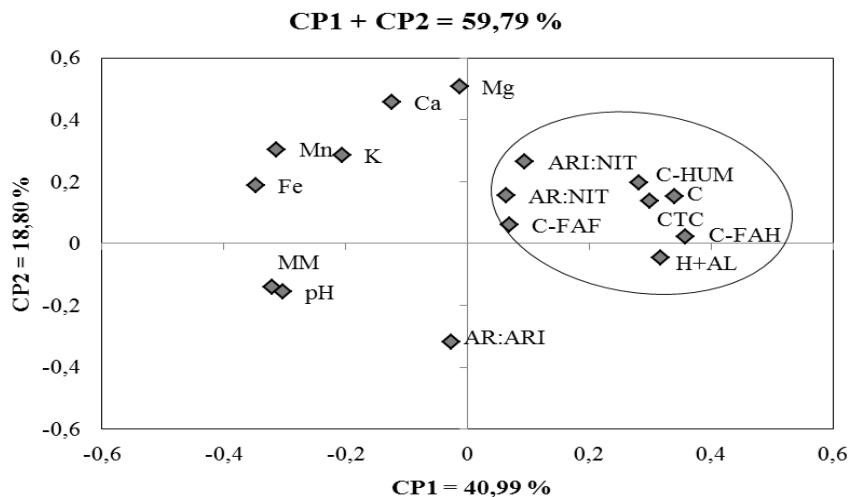


Figura 5. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Pb entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.

De acordo com a Tabela 9, observa-se que as componentes CP1 e CP2, extraídas em função das taxas de variação de Ni e atributos dos solos, explicam 60,0 % da variância acumulada, sendo que 40,9 % e 19,1 % da variância total são explicadas na primeira e segunda componente, respectivamente. Na CP1, assim como para o elemento Pb, verifica-se maior peso positivo para as variáveis acidez potencial (H+Al), carbono total e carbono na fração ácido húmico, e maior peso negativo para as variáveis MM, Fe e Mn. Já na CP2 os maiores pesos positivos foram atribuídos as bases Ca e Mg.

Tabela 9. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Ni e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
ARI : NIT	-0,020	-0,003	0,179	0,664	-0,382
AR : NIT	0,054	-0,340	0,485	0,199	0,256
AR : ARI	0,081	-0,338	0,432	-0,118	0,411
pH	-0,297	-0,101	-0,238	0,203	0,065
Ca	-0,137	0,428	0,213	-0,193	0,130
Mg	-0,031	0,482	0,179	-0,104	-0,098
K	-0,210	0,179	0,410	0,001	-0,020
H + Al	0,316	-0,104	0,077	-0,268	-0,330
CTC	0,292	0,069	0,156	-0,319	-0,344
MM	-0,319	-0,234	-0,043	-0,213	-0,229
C	0,336	0,214	0,057	0,201	0,109
C-FAH	0,360	0,033	0,041	-0,156	0,183
C-FAF	0,071	0,236	-0,351	0,040	0,509
C-HUM	0,275	0,272	0,105	0,347	-0,013
Fe	-0,353	0,092	0,180	-0,103	0,024
Mn	-0,322	0,241	0,201	-0,022	0,060
Variação Total (%)	40,9	19,1	11,3	9,3	8,4
Variação Acumulada (%)	40,9	60,0	71,3	80,6	89,0

As taxas de variação AR:NIT e AR:ARI para o elemento Ni, não apresentaram relação expressiva com os atributos do solo selecionados, sendo a acidez potencial, em relação aos demais atributos analisados, o atributo que apresentou maior contribuição nas taxas de variação (Figura 6). No entanto, apesar do Ni também estar relacionado ao conteúdo orgânico dos solos, que está diretamente ligado a acidez potencial, a contribuição desses atributos foi menor nas taxas de variação dos métodos para este elemento, quando comparado às relações obtidas para Pb, Cr e Ba.

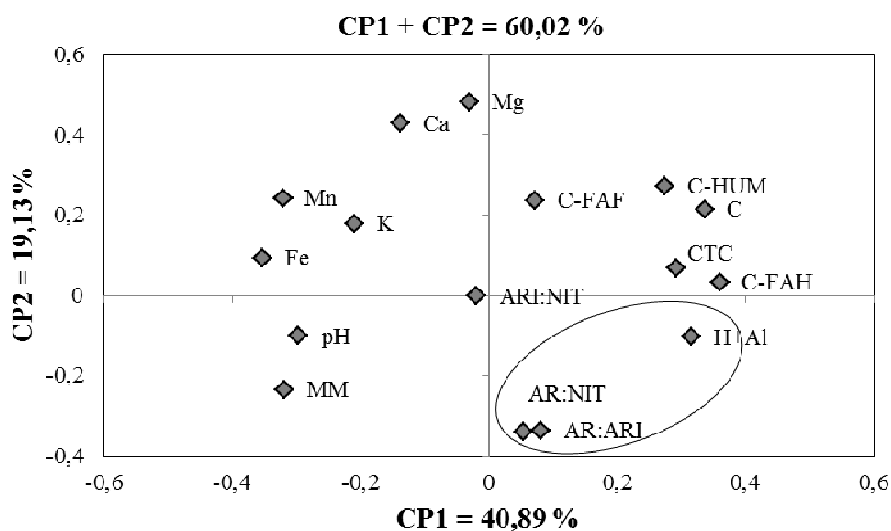


Figura 6. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Ni entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.

Para os elementos Cr e Ba, as componentes 1 e 2 explicaram 61,0 % e 59,1 % da variância acumulada, apresentando variância total de 42,6 % e 41,6 % para CP1 e 18,3 % e 17,5 % e para CP2, respectivamente. Foi observado, o mesmo comportamento nas Análises de Componentes Principais envolvendo as taxas de variação de Pb e Ni (Tabela 10 e Tabela 11).

Tabela 10. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Cr e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
ARI : NIT	0,173	0,275	0,345	-0,499	-0,057
AR : NIT	0,085	0,266	0,513	-0,340	0,241
AR : ARI	-0,149	-0,047	0,288	0,334	0,662
pH	-0,293	-0,105	-0,048	-0,336	0,212
Ca	-0,112	0,458	-0,191	0,156	-0,214
Mg	0,003	0,524	-0,001	0,006	-0,051
K	-0,204	0,299	0,123	0,409	0,238
H + Al	0,303	-0,110	0,293	0,258	-0,106
CTC	0,290	0,077	0,269	0,302	-0,143
MM	-0,316	-0,155	0,288	-0,058	-0,175
C	0,340	0,167	-0,148	-0,028	0,144
C-FAH	0,348	-0,001	-0,072	0,080	-0,023
C-FAF	0,072	0,094	-0,423	-0,194	0,465
C-HUM	0,282	0,216	-0,173	0,051	0,138
Fe	-0,340	0,183	0,026	0,104	-0,107
Mn	-0,296	0,330	-0,058	0,000	-0,143
Variância Total (%)	0,426	0,183	0,125	0,077	0,070
Variância Acumulada (%)	0,426	0,610	0,735	0,811	0,881

Tabela 11. Componentes principais extraídas em função das taxas de variação de Ba e atributos dos solos e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
ARI : NIT	0,141	0,113	-0,286	0,219	0,565
AR : NIT	0,077	-0,146	0,514	0,434	0,261
AR : ARI	-0,057	-0,215	0,643	0,181	-0,042
pH	-0,297	-0,126	-0,116	0,173	-0,295
Ca	-0,127	0,483	0,150	-0,073	-0,065
Mg	-0,024	0,470	0,301	-0,144	-0,211
K	-0,204	0,271	0,177	-0,099	0,285
H + Al	0,303	-0,142	0,104	-0,433	-0,012
CTC	0,282	0,038	0,193	-0,488	-0,065
MM	-0,324	-0,253	0,045	-0,215	0,041
C	0,342	0,215	0,006	0,168	0,028
C-FAH	0,356	0,029	0,089	0,043	-0,021
C-FAF	0,074	0,189	-0,104	0,373	-0,575
C-HUM	0,284	0,288	-0,060	0,124	0,101
Fe	-0,346	0,178	-0,041	-0,096	0,181
Mn	-0,311	0,304	0,092	0,016	0,114
Variação Total (%)	41,6	17,5	11,8	9,5	8,5
Variação Acumulada (%)	41,6	59,1	70,9	80,4	88,8

Observa-se também, que a relação que apresentou as maiores variações para esses elementos (ARI:NIT) está intimamente ligada ao conteúdo de material orgânico do solo, principalmente, ao conteúdo de carbono total, seguido do carbono ligado a fração humina e ácido húmico, que foram os atributos com maior significância. Já as variações entre o método da Água Régia (AR) com o da Água Régia Invertida (ARI) estão relacionadas principalmente ao material mineral (MM) e ao pH (Figura 7 e Figura 8).

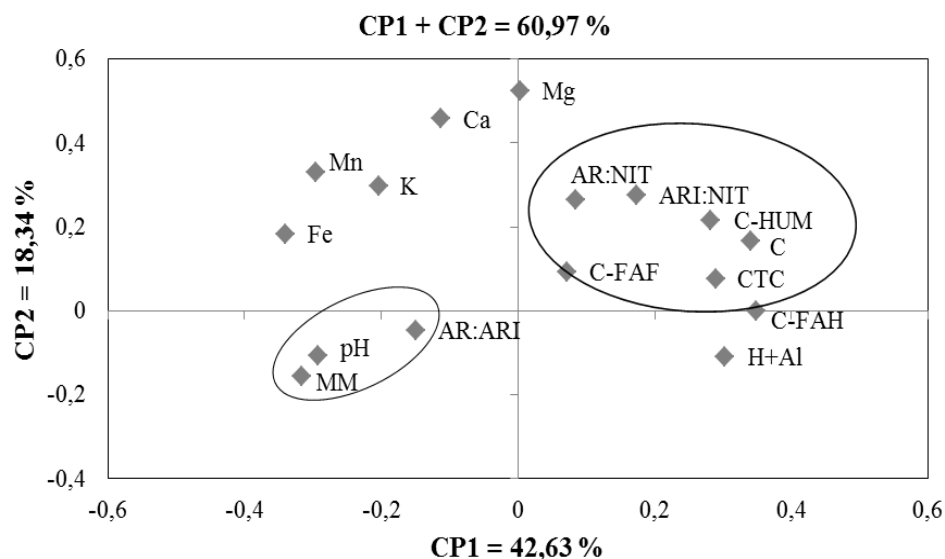


Figura 7. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Cr entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.

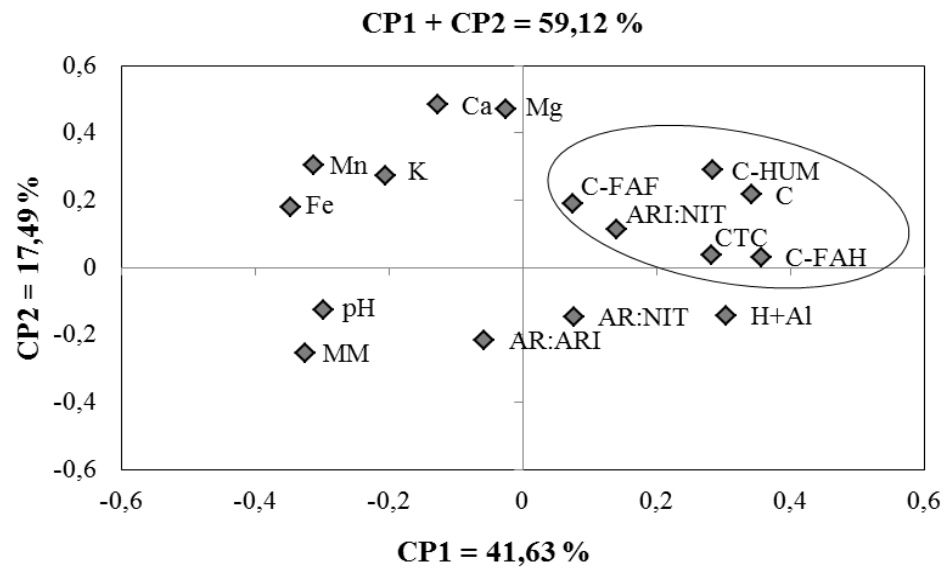


Figura 8. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as taxas de variação de Ba entre os métodos e os atributos dos horizontes orgânicos.

3.6 CONCLUSÕES

- Para os elementos Fe, Mn e Cu, a hipótese nula foi aplicada, encontrando-se similaridades estatísticas entre os três métodos de digestão.
- Em relação aos elementos Zn, Ni, Pb e Cr, os métodos de digestão não podem ser considerados similares, sendo a Água Régia o método que obteve os teores mais elevados dos metais.
- O Ba apresentou comportamento oposto aos demais metais, sendo o EPA 3051 o método mais eficiente na extração.
- O método da Água Régia se mostrou promissor para a extração de metais tóxicos em solos de natureza orgânica e, com isso, pode ser utilizado como método padrão para a determinação dos valores de referência de qualidade (VRQs).
- As maiores taxas de variação de Zn e Ni foram observadas entre a Água Régia (AR) e o método EPA 3051 (NIT) e entre a Água Régia e o EPA 3051A (ARI). Entretanto, para o Pb e Cr, as maiores variações foram entre as relações AR:NIT e ARI:NIT. O Ba apresentou a maior variação entre o método da ARI com o nítrico.
- As taxas de variação de zinco apresentaram influência das variáveis conteúdo de Material Mineral e pH, enquanto para os elementos Pb, Ni, Cr e Ba, os atributos relacionados ao conteúdo orgânico dos horizontes são os que apresentam maior contribuição significativa.

4. CAPÍTULO II

VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS TÓXICOS EM ORGANOSSOLOS

4.1 RESUMO

A determinação de teores naturais e a proposição de Valores de Referência de Qualidade de metais tóxicos para Organossolos são essenciais para o monitoramento dessas áreas, visto que são solos frágeis que apresentam elevada complexibilidade e estão sujeitos a mudanças de forma mais intensa e rápida que outras classes de solos. Diante do exposto, o presente capítulo tem como objetivos: determinar os Valores de Referência de Qualidade de Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Fe e Mn para Organossolos e correlacionar algumas propriedades do solo com a ocorrência desses elementos. Foram selecionadas 40 amostras provenientes de horizontes orgânicos de solos de diferentes regiões edafoclimáticas do Brasil, para a determinação dos teores pseudototais dos metais através de digestão com Água Régia em forno micro-ondas. Para validação do método, foram utilizadas amostras certificadas (NIST SRM 2709a e NIST 2782). A concentração dos elementos foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama. As amostras foram separadas em três grupos, de acordo com a análise de agrupamento. As variáveis do solo conteúdo de Fe e de C foram as que mais influenciaram nos teores de metais tóxicos nos Organossolos, sendo utilizadas na função de classificação dos grupos. Foi proposto o estabelecimento dos VRQs para o percentil 75 dos grupos. O Grupo 1 apresentou os menores teores dos metais e encontra-se relacionado, com o conteúdo orgânico dos solos. O Grupo 2 apresentou teores intermediários dos metais e os teores mais elevados de Pb. Enquanto que, o Grupo 3 apresentou os teores mais altos de metais, exceto para o elemento Pb, e está relacionado, principalmente, com as concentrações mais elevadas de Fe e o conteúdo mineral dos solos. As funções de classificação foram muito úteis e, além de permitir a alocação de novas amostras nos grupos previamente formados, podem ser utilizadas para estimar o grau de degradação desses solos.

Palavras chave: Solos Orgânicos. Teores naturais. Análise multivariada.

4.2 ABSTRACT

The determination of natural levels and the proposition Quality Reference Values (QRVs) of toxic metals to Histosols are essential for monitoring these areas, as they are fragile soils with high complexity and are subject to change more intensely and quickly than other classes solos. Given the above, this chapter aims to: determine the Quality Reference Values of Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Fe and Mn to Histosols and correlate some soil properties with these elements. We selected 40 samples from organic horizons of soil different and climatic regions of Brazil, to determine the pseudo totals levels of metals through digestion with Aqua Regia in a microwave oven. To validate the method, samples were used certified (NIST SRM 2709th and NIST 2782). The concentration of elements was determined by atomic absorption spectrometry with flame. The samples were separated into three groups according to the cluster analysis. The variables of soil content of Fe and C were the ones that most influenced the toxic metal content in Histosols, being used in classification function of groups. The establishment of QRVs been proposed for the 75th percentile of the groups. The Group 1 had the lowest concentrations of metals and is related with the organic content of the soil. The Group 2 showed intermediate levels of metals and higher levels of Pb. While the Group 3 showed the highest levels of metals, except for Pb, and is related mainly with the highest concentrations of Fe and content mineral soil. The classification functions are very useful and, besides allowing the allocation of new samples in pre-formed groups can be used to estimate the degree of degradation of these soils.

Key words: Organic soils. Natural levels. Multivariate analysis.

4.3 INTRODUÇÃO

Apesar da pequena representatividade geográfica em relação às demais ordens de solos no território brasileiro (aproximadamente 1%), os Organossolos desempenham importante papel econômico, social e ambiental (VALLADARES et al., 2008). São utilizados intensamente pela agricultura familiar em sistemas de produção de culturas de subsistência ou mesmo olericultura. Além disso, devido ao elevado teor de matéria orgânica, podem acumular poluentes e/ou serem degradados em função do desenvolvimento de atividades antrópicas (EBELING, 2010; COUTINHO, 2014).

A importância e complexidade dos horizontes orgânicos, que a exemplo dos horizontes minerais, apresentam diferenças genéticas entre si, fizeram com que muitos pesquisadores buscassem entender melhor esta dinâmica (TREVISAN, 1992).

O material de origem do solo influencia fortemente na concentração natural dos metais. Porém, a concentração não pode ser atribuída unicamente por esse fator, e sim uma resultante da ação conjunta dos fatores e processos de formação dos solos. Solos de uma região derivados do mesmo material de origem podem, assim, apresentar diferentes teores de metais, em função da atuação de processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento do solo (CAIRES, 2009).

Variações nos teores de metais tóxicos entre diferentes classes de solos e também entre solos de uma mesma classe foram observadas por Fadigas et al. (2006) e Paye et al. (2010). Indicando que, a seleção dos pontos amostrais a partir de uma análise conjunta do mapa de solos e da geologia de uma região seria uma alternativa mais satisfatória para atender ao disposto no Anexo I da Resolução 420/2009 do CONAMA, ou seja, apresentaria maior representatividade das unidades dentro do Estado. Entretanto, diante das muitas peculiaridades dos solos orgânicos em relação aos solos ditos minerais (demais classes de solos) relatadas na literatura, se faz necessário a determinação dos VRQs específicos para esses solos, visto a sua elevada complexibilidade.

Diante do exposto, esse capítulo tem como objetivos: determinar os Valores de Referência de Qualidade de Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Fe e Mn para os Organossolos e correlacionar alguns atributos do solo com a ocorrência desses elementos.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Seleção e Caracterização dos Solos Orgânicos

Foram selecionadas 40 amostras provenientes de horizontes orgânicos de solos de diferentes regiões edafoclimáticas do Brasil, classificados como Organossolos segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (SANTOS et al., 2013). Essas amostras fazem parte de coleção de solos do Laboratório de Gênese e Classificação de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, que foram classificadas e caracterizadas por Valladares (2003), Fontana (2009) e Ebeling (2010). Na Figura 9 é apresentada a distribuição dos perfis dos Organossolos utilizados no Brasil.



Figura 9. Localização dos perfis dos Organossolos no Brasil (Adaptado de Valladares, 2003).

Os valores de pH em H₂O, das bases trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺), hidrogênio (H⁺), alumínio trocável (Al³⁺), acidez potencial (H+Al), CTC à pH 7,0, soma de bases (SB) e saturação por bases (V), foram determinados conforme o Manual de Métodos de Análises de Solos da Embrapa (DONAGEMMA et al., 2011).

O conteúdo mineral (MM) e da matéria orgânica (MO) foram determinados conforme o SiBCS (SANTOS et al., 2013). O método para determinação da matéria orgânica consistiu em pesar uma determinada quantidade da amostra, previamente seca em estufa (105°C por 24h), e colocá-la em mufla durante 6h à 600° C, decorrido esse tempo a amostra foi novamente pesada. O teor de matéria orgânica foi obtido a partir da diferença entre o peso da amostra seca em estufa e a amostra retirada da mufla. A porcentagem de material mineral também foi obtida pela combustão em mufla, em que {MM = (peso seco à 600° C / 6 h) / (peso seco à 105° C / 24 h) x 100}.

Os teores totais de carbono e nitrogênio foram determinados por combustão a seco em analisador elementar PerKin Elmer 2400 CHNS, na Embrapa Solos, utilizando-se amostras de 5,0 ± 0,1 mg. O padrão de referência usado foi a acetanilida (C = 71,09 %, H = 6,71 %, N = 10,36 %).

Para determinar os teores de ácido fúlvico, ácido húmico e humina nas amostras, foi realizado o fracionamento químico, segundo Yeomans e Bremner (1988), modificado por Benites et al. (2003).

As informações referentes às características gerais como classificação e localização dos solos selecionados são apresentadas na Tabela 12 e a caracterização química dos diferentes horizontes diagnósticos na Tabela 13. Para uma análise mais aprofundada, outros parâmetros também foram considerados, como a porcentagem de material mineral; os teores de matéria orgânica determinada em forno mufla; o conteúdo de carbono total determinado pelo analisador elementar CHN; o conteúdo de carbono nas frações ácido húmico, ácido fúlvico e humina; e suas relações (Tabela 14). Essas análises também foram realizadas por Valladares (2003), Ebeling (2010) e Fontana (2009), conforme Donagemma et al. (2011) e a metodologia de referência de Organossolos no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (SANTOS et al., 2013).

Tabela 12. Classificação e localização dos solos orgânicos selecionados

Fonte	Horiz.	Classificação do Solo (SiBCS)	Localização
Valladares (2003)	AL 01	Organossolo Tiomórfico Fíbrico térreo	Jequiá da Praia - AL
	AL 02	Organossolo Tiomórfico Hêmico típico	Coruripe - AL
	BA 02	Organossolo Tiomórfico Hêmico típico	Ituberá - BA
	BA 03	Organossolo Tiomórfico Hêmico típico	Arraial D'Ajuda - BA
	DF 01	Organossolo Háptico Hêmico típico	Guará II - DF
	MG 01	Organossolo Háptico Hêmico típico	Juiz de Fora - MG
	MS 02	Organossolo Tiomórfico Sáprico térreo	Porto Morumbi - MS
	PR 02	Organossolo Háptico Sáprico típico	Tijucas do Sul - PR
	RJ 03	Organossolo Háptico Hêmico típico	São José da Boa Morte - RJ
	RJ 04	Organossolo Háptico Sáprico térreo	Nova Friburgo - RJ
	RS 03	Organossolo Háptico Sáprico térreo	Cambará do Sul -RS
	RS 04	Organossolo Tiomórfico Sáprico típico	Viamão - RS
	RS 05	Organossolo Tiomórfico Sáprico típico	Viamão - RS
	SC 02	Organossolo Tiomórfico Hêmico típico	Governador Celso Portela - SC
	SP 01	Organossolo Háptico Sáprico térreo	Taubaté - SP
Ebeling (2010)	MA 05	Organossolo Háptico Sáprico típico	Monsão - MA
	RJ 02	Organossolo Háptico Sáprico típico	Silva Jardim - RJ
	RJ 03	Organossolo Háptico Hêmico típico	Macaé - RJ
	RJ 08	Organossolo Háptico Hêmico típico	Macaé - RJ
Fontana (2009)	SC 01	Organossolo Háptico	Gravatal - SC

Tabela 13. Características químicas dos horizontes orgânicos estudados

Nº Amostra	Perfil	Horiz	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	H + Al	CTC	P	Fe	Mn
			água	-----cmolec dm-3-----			mg dm ⁻³	-----mg kg-1-----			
1	AL 01	Hop1	4,4	0,8	1,8	0,14	11,9	14,9	35	1005,9	7,17
2	AL 02	Hdopj	3,2	0,8	1,2	0,19	40,0	42,5	21	7514,3	18,16
3		Hdoj1	3,0	1,0	1,0	0,08	49,3	51,7	0	6986,0	18,01
4		Hdoj1	3,4	5,6	3,6	0,12	78,9	88,3	0	4702,6	9,63
5	BA 02	Hdoj2	3,2	2	2,2	0,05	67,8	72,2	0	1051,1	5,68
6		Hdoj3	2,5	3,8	4,2	0,06	88,6	96,9	0	1512,1	9,04
7	BA 03	Hdopj1	3,6	5,9	5,7	0,39	44,9	57,2	54	3352,7	40,10
8		Hdopj2	3,5	1,7	3,1	0,1	43,6	48,7	0	1402,6	6,57
9	DF 01	Hd2	5,6	8,5	10	0,1	38,3	57,2	6	7436,3	16,64
10	MG 01	Hdo	4,5	0,6	0,9	0,41	29,9	32,9	1	10180,4	63,86
11		Hd	4,6	3,2	1,6	0,07	45,5	51,3	13	4775,0	16,12
12	MS 02	Hdo	4,4	2,7	0,7	0,05	24,4	27,9	26	14817,2	69,56
13		2 Hd	4,3	3,7	2,4	0,06	34,5	40,7	14	14004,6	75,40
14	PR 02	Hdp1	4,4	5,6	3,3	0,42	34,8	44,2	40	20497,0	111,77
15		Hdp2	4,1	3,5	1,8	0,17	63,2	68,8	7	7458,8	26,33
16		Hdp	4,8	8,2	13,7	0,57	25,6	48,9	15	11027,1	93,82
17	RJ 03	Hdo1	5,3	12,1	14,8	0,27	20,0	47,7	2	14701,2	175,01
18		Hdo2	4,9	10,1	13,3	0,18	19,6	43,8	11	22490,1	552,75
19	RJ 04	Hdp1	5,5	2,5	4,7	0,12	20,3	27,9	23	20455,9	187,72
20		Hdp2	5,9	0,4	1,6	0,13	20,3	22,9	2	7344,2	31,81
21	RS 03	Hd1	4,0	0,4	0,9	0,05	42,2	44,2	1	26938,5	86,13
22	RS 04	Hdpj	3,7	3,4	4,3	0,24	89,1	97,1	13	1452,7	26,23
23		Hdj	3,5	4,5	13,4	0,24	70,3	88,5	27	1490,0	55,23
24	RS 05	Hdpj	3,7	8,3	13,4	0,05	53	74,9	13	4881,0	104,02
25		Hdj	3,5	4	6	0,09	47,2	57,4	27	4267,3	59,13
26	SC 02	Hdoj1	3,6	2,9	3,6	0,23	49,7	56,6	28	3213,7	54,80
27		Hdoj2	3,3	4,4	3,1	0,23	44,2	52,1	6	1757,3	58,31
28	SP 01	Hp1	5,2	0,6	1,5	0,45	58,2	61,4	4	4171,9	18,84
29		Hp2	5,1	0,3	1,1	0,12	41,7	43,3	1	6048,3	24,57
30	MA 05	Hdo1	4,3	9	9,23	1,3	19,31	39,6	15	24064,8	279,70
31		Hdo2	4,4	7,1	7,9	0,96	28,88	45,3	14	25254,4	178,87
32	RJ 02	Hdo	3,9	1	1,53	0,21	32,01	35,4	3	13450,7	43,84
33		Ho1	4,1	3,4	4,83	0,29	51,22	61,5	5	6108,6	40,14
34		Hdp1	5	6,6	3,9	0,34	17,16	29	38	11147,7	115,02
35	RJ 03	Hdp2	4,9	5,7	2,83	0,2	18,15	27,6	31	12541,7	141,02
36		2Hbd	4,8	4,5	2,23	0,24	25,41	32,5	41	11113,9	126,57
37		Hdo	4,1	8,7	3,03	0,12	34,49	46,4	4	12790,3	51,43
38	RJ 08	Ho1	4	10,3	6,33	0,11	40,33	57,3	3	4827,2	19,31
39		Ho2	4,5	10,5	9,13	0,11	47,78	67,7	6	3210,8	30,15
40	SC 01	H2	4,6	13,9	8,6	0,7	16,4	39,7	N.D	11457,4	84,45

Fonte: Valladares (2003); Ebeling (2010); Fontana (2009).

N.D - não determinado.

Tabela 14. Conteúdo mineral, teores de matéria orgânica, carbono total e carbono das substâncias húmicas e suas relações nos horizontes orgânicos.

Nº da Amostra	Perfil	Horiz	MM %	g kg ⁻¹				
				MO	COT	FAH	FAF	HUM
1	AL 01	Hop1	24	760	357,8	88,5	39,3	172,7
2	AL 02	Hdopj	47	531	305,8	131	23,9	156,3
3		Hdoj1	8	916	508,1	193,8	24,3	225,6
4		Hdj	9	909	525,3	185,7	23,2	252,8
5	BA 02	Hdoj1	4	963	528,5	188,8	23,8	267,2
6		Hdoj2	26	740	369,9	189,5	16,7	175,8
7	BA 03	Hdopj1	19	807	387,6	159,5	36,5	184,3
8		Hdopj2	6	939	555,4	198,9	16,2	281,1
9	DF 01	Hd2	63	370	196,6	119,4	17,8	35,1
10	MG 01	Hdo	38	615	279	65,9	40	147,4
11		Hd	59	412	213,7	95,5	23,6	77,6
12	MS 02	Hdo	71	291	121,1	52,3	20,2	41,4
13		2 Hd	66	337	189,3	99,4	7,3	79,6
14	PR 02	Hdp1	72	279	144,1	89,5	13,1	36,5
15		Hdp2	62	376	192,8	143,4	10	30,7
16		Hdp	40	605	339,8	115,3	35,5	131,8
17	RJ 03	Hdo1	28	718	314,9	121,2	42,6	139,2
18		Hdo2	25	750	332,3	104,8	51	99,7
19	RJ 04	Hdp1	81	186	91,7	30,5	15,6	20,9
20		Hdp2	82	179	99,5	34,2	17,2	8,9
21	RS 03	Hd1	75	255	110,3	52,8	11	45,2
22	RS 04	Hdpj	24	763	425,7	160,7	19,4	199,4
23		Hdj	32	678	482,2	153,7	16,6	240,1
24	RS 05	Hdpj	35	654	358,5	164,4	22,3	147,8
25		Hdj	51	488	291,6	134	24,4	111,4
26	SC 02	Hdoj1	14	865	460	143,1	30,9	235,6
27		Hdoj2	6	940	528,1	188,4	24,5	260,3
28	SP 01	Hp1	61	391	207,4	112,8	23,7	53,7
29		Hp2	69	313	144,4	95,1	13,2	17,7
30	MA 05	Hdo1	64	355	154,1	34,2	12,7	96,5
31		Hdo2	79	208	110,4	23,5	9	64,5
32	RJ 02	Hdo	25	746	368	88,1	10,8	253,8
33		Ho1	16	837	426,1	87,1	11,6	335
34		Hdp1	78	223	116,4	35,8	16,2	60,1
35	RJ 03	Hdp2	75	254	125,9	43,8	14,1	54,1
36		2Hbd	66	335	178,2	50,5	14,3	78,8
37	RJ 08	Hdo	44	557	317	56,4	22,4	194,5
38		Ho1	23	774	413,5	89,7	12,8	334
39		Ho2	29	714	435	79,1	8,2	318,2
40	SC 01*	H2	N.D	N.D	445,7	108,5	26	224,5

Fonte: Valladares (2003); Ebeling (2010); Fontana (2009).

MO- matéria orgânica determinada em forno mufla; COT- carbono total determinado pelo analisador elementar CHN, exceto o SC 01* (determinado pelo método Donagemma et al., 2011); FAH- fração ácido húmico; FAF- fração ácido fúlvico; HUM- fração húmica; EA=(FAH+FAF). N.D- não determinado.

4.4.2 Determinação dos Teores de Metais Tóxicos

Os teores pseudototais de metais tóxicos nos horizontes orgânicos foram determinados a partir de digestão pelo método da Água Régia em sistema fechado (ISO 12914, 2012), através de radiação micro-ondas em aparelho MARS Xpress®. Após o processo de digestão, os extratos foram avolumados para 25 ml com água destilada em tubos de ensaio e submetidos à filtração lenta e armazenados em frascos tipo Falcon de polietileno.

Para determinação das concentrações dos elementos, os extratos foram analisados em aparelho de espectrometria de absorção atômica marca Varian SpectrAA 55B.

Para validação do método, foram utilizados materiais certificados de referência da *National Institute of Standards and Technology* (SRM 2709a, San Joaquin Soil e SRM 2782, Industrial Sludge). Os teores obtidos foram comparados aos valores lixiviados (*leachable concentrations*), assim como o recomendado pelo NIST (NIST, 2002). Ressalta-se que quando comparados com os valores lixiviados às taxas de recuperação das amostras certificadas foram satisfatórias, ou seja, acima de 80%, para todos os metais analisados, indicando a eficiência do método.

4.4.3 Análises Estatísticas

A análise estatística descritiva dos teores de metais foi realizada por parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão e coeficiente de variação) através da planilha de cálculo do Microsoft® Office Excel®. A determinação dos coeficientes de correlação de Pearson foi realizada no programa computacional SAS (2010) considerando um nível de significância estatística de 5% e de 1% de probabilidade.

Para os procedimentos multivariados foram utilizadas a análise de agrupamento e a análise discriminante. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 9.2 (SAS, 2010).

Na análise de agrupamento foi utilizada como medida de similaridade a distância Euclidiana e como algoritmo de aglomeração foi adotado o método hierárquico de Ward, que minimiza a soma de quadrados (SQ) dentro dos grupos, de maneira a formar grupos mais homogêneos em cada etapa de aglomeração (HAIR et al., 2005). Para isso, utilizou-se como variáveis de agrupamento os valores médios pseudototais de Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Mn e Fe, onde os dados foram padronizados para média 0 e variância 1. Para a interpretação e junção dos grupos, foi adotada como ponto de corte a distância de ligação que fosse superior a 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação entre todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985). Para a seleção do número adequado de grupos, realizou-se a Validação Cruzada na Análise Discriminante, utilizando as mesmas variáveis discriminadoras utilizadas no agrupamento, assumindo igualdade da matriz de covariância e probabilidades de classificação iguais para os grupos.

Após a obtenção dos grupos, foram selecionadas variáveis dos horizontes orgânicos que melhor classificassem os grupos formados e proporcionassem melhor aferição da função discriminante. Para tal, foi aplicado o procedimento *proc stepdisc* do programa estatístico SAS (2010), no qual as variáveis foram escolhidas para entrada ou saída do modelo de acordo com os critérios de seleção *backward* e *stepwise* a 5 % de probabilidade, em 10 subamostras de treinamento. Essas subamostras de treinamento foram formadas a partir da retirada aleatória de 5 amostras (aproximadamente 12%) do conjunto amostral (subamostra de validação). Ressalta-se que diante do número restrito de amostras não foi possível destinar uma maior porcentagem para a subamostra de validação, pois poderia comprometer a formação dos modelos.

Posteriormente, foi verificada, através da Análise Discriminante, a estabilidade de cada conjunto de variáveis, selecionadas pelo procedimento *proc stepdisc*, com base no coeficiente de variação das constantes multiplicadoras (β) do modelo discriminante e na taxa de erro pela Validação Cruzada. Este procedimento permitiu melhor definição das variáveis que serão utilizadas na elaboração das funções discriminantes. Após a definição das variáveis do solo foram então elaboradas as funções discriminantes de classificação de cada grupo.

O VRQ de cada substância foi estabelecido com base nos valores médios gerais, média de cada grupo e percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como sugerido pelo CONAMA (2009), sendo os percentis também determinados para cada grupo formado.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Análise de Correlação Entre os Teores de Metais e os Atributos dos Horizontes Orgânicos

Na Tabela 15 são apresentadas as análises de correlação linear de Pearson ($p \leq 0,05$) entre os teores de Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Mn e Fe e destes com as propriedades selecionadas dos horizontes orgânicos.

Tabela 15. Matriz de correlação de Pearson, entre os teores de metais e atributos dos horizontes orgânicos

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cr	Ba	Mn	Fe
Zn	1							
Cu	0,44**	1						
Ni	0,68**	0,80**	1					
Pb	0,14	0,52**	0,24	1				
Cr	0,43**	0,62**	0,81**	0,35*	1			
Ba	0,52**	0,45**	0,54**	-0,06	0,2	1		
Mn	0,54**	0,23	0,24	0,03	0,09	0,36*	1	
Fe	0,76**	0,58**	0,59**	0,32*	0,45**	0,41**	0,68**	1
pH	0,24	0,28	0,16	0,33*	0,30	0,04	0,33*	0,40*
Ca	0,14	-0,03	0,04	-0,23	-0,06	0,49**	0,42**	0,22
Mg	0,12	-0,14	-0,07	-0,30	-0,18	0,44**	0,48**	0,13
K	0,71**	0,07	0,35*	-0,05	0,18	0,50**	0,36*	0,44**
H+Al	-0,52**	-0,43**	-0,37*	-0,26	-0,20	-0,22	-0,47**	-0,57**
CTC	-0,45**	-0,47**	-0,37*	-0,36*	-0,24	-0,03	-0,28	-0,49**
P	0,21	0,11	0,07	0,02	0,02	0,19	0,15	0,08
MM	0,43**	0,51**	0,45**	0,40**	0,55**	0,22	0,20	0,58**
C-CHN	-0,49**	-0,53**	-0,48**	-0,42**	-0,58**	-0,14	-0,28	-0,63**
N-CHN	-0,19	-0,25	-0,26	-0,29	-0,44**	0,02	0,07	-0,28
FAH	-0,61**	-0,49**	-0,50**	-0,29	-0,38*	-0,30	-0,35*	-0,66**
FAF	-0,10	-0,20	-0,30	-0,14	-0,31	-0,14	0,31*	-0,11
HUM	-0,34*	-0,41**	-0,31*	-0,37*	-0,52**	-0,03	-0,30	-0,52**
C/N	-0,40*	-0,41*	-0,32*	-0,23	-0,22	-0,21	-0,40*	-0,48**

* significativo a 5% de probabilidade; ** significativo a 1% de probabilidade.

H+Al- acidez potencial; CTC – CTC a pH 7,0; MM- material mineral; C-CHN- carbono determinado por CHN; N-CHN- nitrogênio determinado por CHN; FAH- carbono na fração ácido húmico; FAF- carbono na fração ácido fúlvico; HUM- carbono na fração humina; C/N- relação carbono:nitrogênio.

Em geral, os metais apresentaram correlações positivas e significativas entre si. Os maiores coeficientes de correlação obtidos foram entre Ni e Cr ($r = 0,81**$) e Ni e Cu ($r = 0,80**$), sugerindo a ocorrência associada destes metais no ambiente. Estudos de Fabricio Neta (2012) e Biondi (2010), também evidenciaram comportamento semelhante entre esses elementos.

O Fe foi o único elemento que apresentou correlação positiva e altamente significativa ($p < 0,01$) com todos os metais, sugerindo a elevada afinidade geoquímica. O Fe e o Mn são os metais que normalmente aparecem em maior quantidade nos solos. Suas concentrações, em geral, são muito superiores as dos demais elementos, especialmente a do Fe (FADIGAS et al., 2006). Estes dois elementos estão entre os principais constituintes de rochas, sendo os demais metais considerados elementos acessórios. A correlação de Fe e Mn com metais têm sido relacionada à formação de óxidos secundários que têm alta capacidade de adsorver metais (ALLEONI et al., 2005; SIPOS et al., 2008; BURAK et al., 2010). Entretanto, nesse estudo, o Mn apresentou correlação apenas com Zn, Ba e Fe, o que pode ser devido a menor ocorrência de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Mn nos horizontes orgânicos desses solos.

Observa-se que a acidez potencial (H+Al) e a CTC a pH 7,0, apresentaram correlações negativas com os teores dos metais, estando diretamente ligadas ao conteúdo orgânico dos horizontes.

Dos elementos analisados, o Zn foi o que apresentou maior relação com os teores de Fe ($r = 0,76^{**}$) e Mn ($r = 0,54^{**}$). Segundo Meurer et al. (2006), o zinco é preferivelmente adsorvido pelos óxidos de ferro e manganês.

Com exceção do Ba e do Mn, todos os metais apresentaram correlação positiva e altamente significativa ($p < 0,01$) com o conteúdo mineral do solo (MM), e conseqüentemente correlação negativa com o conteúdo de carbono dos horizontes orgânicos. Atribuindo assim, que o conteúdo de metais tóxicos nesses horizontes foi influenciado, principalmente, pela fração mineral, e não pelo material orgânico. Destaque para o Fe que apresentou os maiores coeficientes de correlação ($r_{MM} = 0,58^{**}$; $r_C = -0,63^{**}$). Silva et al. (2009), estudando as turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional - MG, também observaram que o teor de metais tóxicos está principalmente relacionado com o teor e a composição granulométrica da fração mineral e com a localização das turfeiras.

O Ba apresentou correlação positiva e significativa com as bases Ca, Mg e K, com coeficiente de correlação de 0,49, 0,44 e 0,50, respectivamente. Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), relatam que o Ba possui comportamento semelhante ao Ca, Mg e K, podendo até mesmo substituir estes elementos na estrutura de minerais carbonáticos. Assim como o Ba, o Mn também apresentou correlação positiva e significativa com as bases trocáveis.

O pH correlacionou-se significativamente ($p < 0,05$) apenas com Pb, Mn e Fe, porém com coeficientes relativamente baixos.

O fósforo (P) e o nitrogênio elementar (N-CHN) não apresentaram correlações com nenhum metal, exceto o Cr que apresentou correlação negativa com o N-CHN. Assim, essas variáveis foram excluídas das análises estatísticas, visto que, não influenciaram na variação geral dos teores de metais tóxicos.

4.5.2 Classificação das Amostras de Horizontes Orgânicos em Grupos

Visando identificar grupos que apresentem comportamentos similares, foi realizada a análise de agrupamento, em que os horizontes orgânicos foram ligados pelo grau de semelhança em função dos teores de metais tóxicos. Essa técnica, segundo Hugen (2010), pode facilitar a visualização da distribuição desses elementos numa área, em termos estruturais, a qual poderá ser aplicada no estabelecimento de valores de referência.

Na Figura 10 pode ser observado o dendrograma resultante da análise de agrupamento, que foi realizada a partir dos teores pseudototais de Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Mn e Fe (valores médios das três repetições analíticas) das 40 amostras de solo.

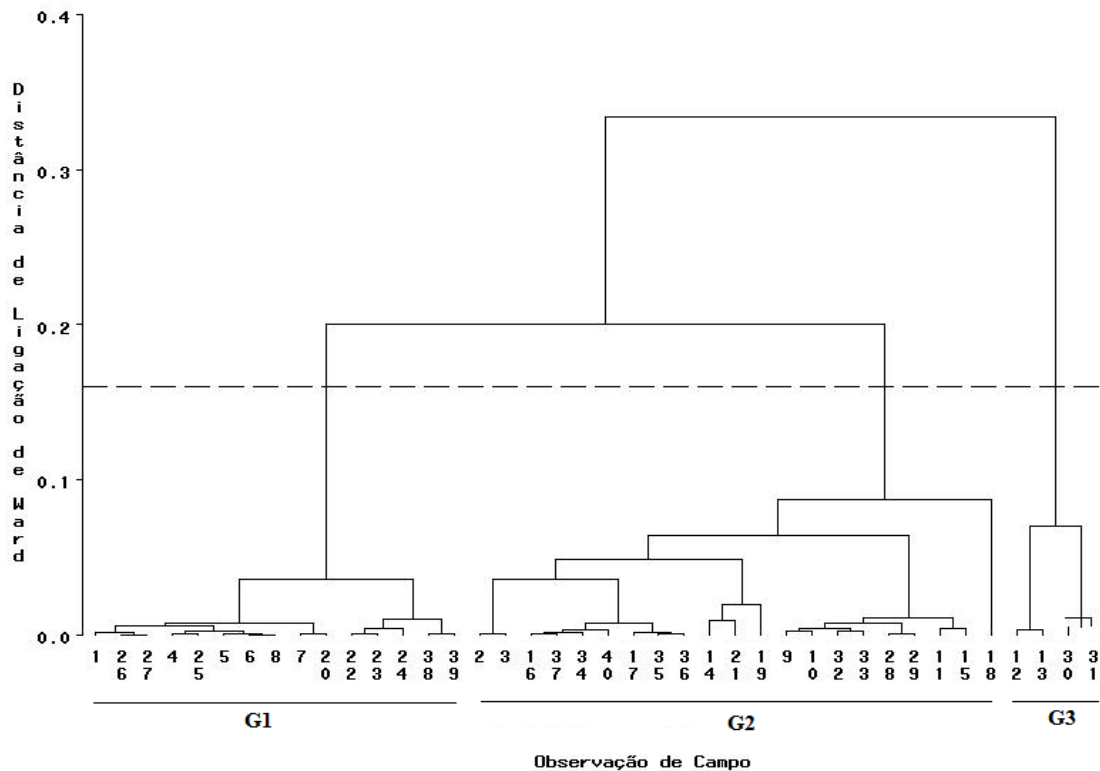


Figura 10. Dendograma obtido pela análise de agrupamento dos horizontes orgânicos pelo método de Ward e distância Euclidiana em função dos teores médios dos metais.

Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendograma a distância de ligação de 0,16. Este valor representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN e COOPER, 1985). Sugerindo assim, a formação de 2 ou 3 grupos.

O resultado proveniente do agrupamento foi submetido à Validação Cruzada na Análise Discriminante, para avaliar a taxa de erro geral da distribuição das amostras nos grupos (Tabela 16). Observou-se que, tanto a formação de dois como a de três grupos seriam adequadas, visto que, apresentaram baixa taxa de erro geral (< 5%). Todavia, optou-se pela formação de maior número de grupos, que proporcionaria maior distinção da variabilidade existente nas amostras. Diante disso, foram formados: Grupo1 (G1) com 15 observações, Grupo 2 (G2) com 21 observações e Grupo 3 (G3) com 4 observações, totalizando 40 amostras de horizontes orgânicos.

Tabela 16. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis distintos números de grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward

Nº Grupos	Taxa de Erro %
2	0,0%
3	3,2%
4	27,5%
5	22,0%

Para a seleção dos atributos dos horizontes orgânicos que mais influenciavam na formação dos grupos, e assim, utilizá-los na análise discriminante, foram aplicados os

critérios de seleção *backward* e *stepwise* do procedimento *procstepdisc* do programa SAS (2010), em 10 subamostras de treinamento (Tabela 17). Verifica-se que foram selecionados 7 modelos distintos, sendo as variáveis de maior ocorrência o Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC, com 8 observações e o Fe, com 6 observações.

Tabela 17. Atributos dos horizontes orgânicos selecionados pelos critérios de seleção *backward* e *stepwise* do procedimento *procstepdisc*, para o modelo discriminante em função da subamostra de treinamento

	Stepwise	Backward
Aleatório 1	K-CTC-C	Fe-pH-Ca-Mg-K-HAl-CTC
Aleatório 2	Fe	Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC
Aleatório 3	Fe-C	Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC
Aleatório 4	Fe-Mn	Fe
Aleatório 5	Fe	Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC
Aleatório 6	Fe	Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC
Aleatório 7	Fe-K	Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC
Aleatório 8	Fe	Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC
Aleatório 9	Fe	Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC
Aleatório 10	Fe-K	Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC

Entretanto, para a seleção do melhor modelo foi necessário verificar a estabilidade que as variáveis apresentavam. Para tal, foram avaliados os coeficientes de variação (CV%) das constantes multiplicadoras (β) das variáveis dos diferentes modelos discriminantes. Os coeficientes de variação foram obtidos a partir da média e do desvio padrão, das constantes multiplicadoras, das 10 subamostras de treinamento (Tabela 18).

Analisando as constantes (β), observa-se que apenas os modelos Fe, Fe-K, Fe-C e K-CTC-C apresentaram valores de coeficiente de variação menores que 50 %. Diante disso, foi selecionado o modelo que apresentou menor taxa de erro de classificação para compor as funções discriminantes, que foi o modelo Fe-C, com taxa de erro de 30 % (Tabela 18).

Tabela 18. Características dos modelos discriminantes, obtidas através de 10 subamostras de treinamento

Modelo	n*	Coeficiente de Variação (%)								Taxa de Erro Geral (%)
		β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	
Fe	6	12	11	—	—	—	—	—	—	37
Fe-Mn	1	18	23	390	—	—	—	—	—	34
Fe-K	2	18	12	34	—	—	—	—	—	38
Fe-C	1	10	13	11	—	—	—	—	—	30
Fe-Ca-Mg-K-HAl-CTC	8	18	20	39	29	60	33	31	—	34
Fe-pH-Ca-Mg-K-HAl-CTC	1	12	16	13	41	32	71	39	35	35
K-CTC-C	1	28	30	31	30	—	—	—	—	36

* Número de ocorrência na seleção de variáveis pelo procedimento STEPDISC.

Após a seleção das variáveis do solo conteúdo de Fe e de C para compor o modelo, a análise discriminante permitiu a elaboração de uma função para cada grupo, gerando um modelo de classificação (Tabela 19), em que novas amostras podem ser alocadas dentro dos grupos estabelecidos. O enquadramento no grupo ao qual a observação pertencerá será definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes (SAS, 2010).

Tabela 19. Funções discriminantes de classificação para alocação de novas amostras nos grupos previamente formados.

Grupo	Função Discriminante
1	$-8,758516 + 0,0003904*Fe + 0,0398333*C$
2	$-7,619992 + 0,0006765*Fe + 0,0297767*C$
3	$-10,962874 + 0,0009410*Fe + 0,0251867*C$

Os coeficientes multiplicadores das variáveis foram estabelecidos pela média dos coeficientes gerados em 10 subamostras aleatórias. Observa-se que a constante da variável Fe aumenta de forma crescente nos grupos, enquanto a constante da variável C diminui. Ficando evidente que o G1 é influenciado principalmente pelo conteúdo de carbono do solo e o G3 pelos teores de Fe. O G2 é um grupo intermediário entre os teores de Fe e C (Tabela 19).

4.5.3 Caracterização dos Grupos Formados

Os dados padronizados (média igual a 0 e variância 1), para cada grupo, dos teores dos metais e dos atributos dos horizontes orgânicos, são apresentadas na Figura 11. Na Tabela 20, estão apresentados os valores absolutos das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos dos solos em cada grupo.

De acordo com a Figura 11 e a Tabela 20, observa-se que o Grupo 1 (G1) que apresenta os menores teores de metais tóxicos também apresenta os maiores teores de carbono (total e nas suas frações), CTC a pH 7,0 e acidez potencial. Essas variáveis estão ligados diretamente ao conteúdo orgânico dos horizontes, cujas as médias são $414,6 \text{ g kg}^{-1}$; $143,9 \text{ g kg}^{-1}$; $22,1 \text{ g kg}^{-1}$; $212,6 \text{ g kg}^{-1}$; $63,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $53,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente. Os resultados ratificam os obtidos na correlação de Pearson (Tabela 15), em que os atributos relacionados ao conteúdo orgânico dos horizontes apresentaram correlação negativa com a maioria dos metais.

O Grupo 2 (G2) apresenta valores intermediários e o maior valor de Pb. Neste grupo também verifica-se os maiores valores de pH, com média de 4,6, máximo de 5,6 e mínimo de 3,0 (Tabela 20).

Os teores mais elevados dos metais, exceto para o elemento Pb, são encontrados no Grupo 3 (G3), em que é expressiva a contribuição do material mineral, associado aos maiores teores de potássio e, principalmente, de ferro. O material mineral no G3 apresentou valor médio quase 3 vezes maior (70%) que o do G1 (25%), e o teor de Fe foi cerca de 6 vezes superior (G3 – 19535 mg kg^{-1} e G1 – 7344 mg kg^{-1}). Essa alta relação do teor ferro com os metais, corrobora o resultado obtido na correlação de Pearson (Tabela 15), em que o Fe apresentou correlação positiva e significativa com todos os metais.

Diante do exposto, ficam evidentes as relações entre os atributos do solo e os metais, cujos resultados apresentados anteriormente ratificam que a seleção dos atributos Fe e C para compor a função de classificação da análise discriminante é desejável.

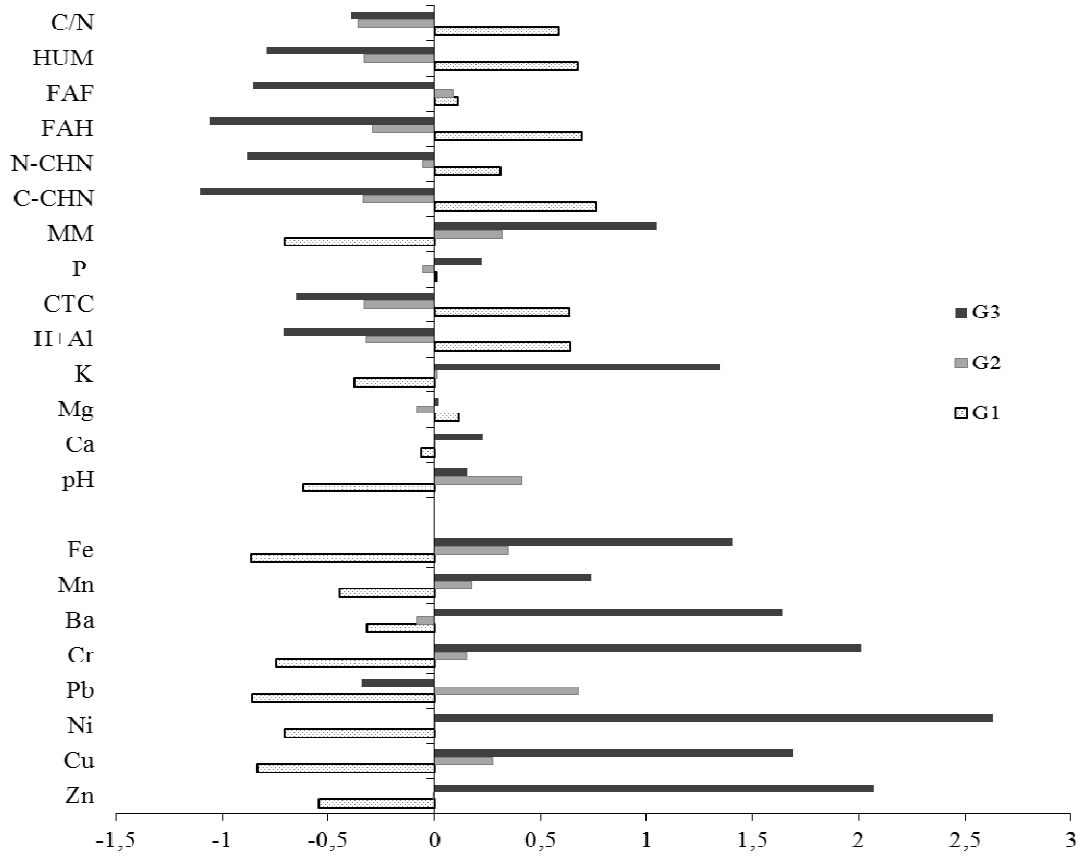


Figura 11. Médias padronizadas das concentrações de metais tóxicos e dos atributos dos horizontes orgânicos nos três grupos formados pela análise de agrupamento.

Tabela 20. Análise descritiva dos atributos do solo e dos teores de Mn e Fe em cada grupo de amostras de horizontes orgânicos.

	pH	Ca	Mg	K	H+Al	CTC	MM	C-CHN	FAH	FAF	HUM	Mn	Fe
		-----cmol _c dm ⁻³ -----					%	-----g kg ⁻¹ -----				-----mg kg ⁻¹ -----	
G1													
Média	3,8	4,6	5,4	0,2	53,2	63,5	25,6	414,6	143,9	22,1	212,6	34,5	3.031,4
Mediana	3,6	4,0	4,2	0,1	47,8	57,4	24,0	425,7	159,5	22,3	235,6	30,1	3.210,8
Desvio Padrão	0,8	3,1	3,8	0,1	22,3	24,2	20,1	116,1	49,4	8,5	83,9	27,8	1.874,9
Mínimo	2,5	0,4	1,6	0,1	11,9	14,9	4,0	99,5	34,2	8,2	8,9	5,7	1.005,9
Máximo	5,9	10,5	13,4	0,4	89,1	97,1	82,0	555,4	198,9	39,3	334,0	104,0	7.344,2
G2													
Média	4,6	4,8	4,6	0,3	34,4	44,7	51,6	255,2	92,4	21,9	115,2	95,8	11.871,0
Mediana	4,6	3,5	2,8	0,2	34,5	44,2	60,0	213,7	95,1	17,8	78,8	63,9	11.113,9
Desvio Padrão	0,7	4,1	4,6	0,2	13,9	11,5	22,4	120,7	40,0	11,6	88,9	117,6	6.177,6
Mínimo	3,0	0,3	0,9	0,1	16,4	27,6	8,0	91,7	30,5	10,0	17,7	16,1	4.171,9
Máximo	5,6	13,9	14,8	0,7	63,2	68,8	81,0	508,1	193,8	51,0	335,0	552,7	26.938,5
G3													
Média	4,4	5,6	5,1	0,6	26,8	38,4	70,0	143,7	52,4	12,3	70,5	150,9	19.535,2
Mediana	4,4	5,4	5,2	0,5	26,6	40,2	68,5	137,6	43,3	10,9	72,1	127,1	19.441,0
Desvio Padrão	0,1	2,9	4,1	0,6	6,5	7,4	6,7	35,6	33,5	5,7	23,4	99,5	5.946,3
Mínimo	4,3	2,7	0,7	0,1	19,3	27,9	64,0	110,4	23,5	7,3	41,4	69,6	14.004,6
Máximo	4,4	9,0	9,2	1,3	34,5	45,3	79,0	189,3	99,4	20,2	96,5	279,7	25.254,4

Analisando as informações da Tabela 21, verifica-se que os horizontes do Grupo 1, que possuem os menores teores de metais e o maior conteúdo de carbono, estão em unidades de proteção ambiental, vegetação nativa, pastagem e áreas sem uso. Enquanto que, o Grupo 3, que reúne os horizontes com os maiores teores de metais, maior conteúdo mineral e principalmente os maiores teores de ferro, estão localizados em áreas de cultivo intensivo e extração de argila para olarias, ou seja, áreas com maior impacto antrópico.

Diante disso, é possível inferir que à medida que esses solos, ditos frágeis, vão sendo utilizados de forma intensiva, com redução do conteúdo orgânico e, conseqüentemente, elevação do conteúdo mineral, aumenta a concentração dos metais. Visto que, os metais tóxicos se destacam pelo fato de serem bastante estáveis na natureza, portanto passíveis de serem acumulados no solo (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Segundo Ebeling (2010), o solo com cultivos MA05 (amostras 30 e 31, referentes aos horizontes Hdo1 e Hdo2), durante o período de janeiro a meados de julho passa por condição de inundação completa, e apenas no período de recuo das águas a área é cultivada com arroz, feijão, melancia, abóbora, mandioca e maracujá, não sendo utilizado nenhum tipo de aração, tão pouco adubação mineral ou calagem. O autor relata ainda, que a densidade do solo foi afetada pelo manejo na área, em que os horizontes superficiais apresentaram ligeiro aumento da densidade do solo quando comparado com os horizontes subsuperficiais. E que o aumento da densidade do solo indicaria a redução do carbono no solo, o que é explicado pela baixa densidade da matéria orgânica em relação a da fração mineral do solo (EBELING, 2010). Reforçando assim, que o aumento no conteúdo de metais não é proveniente de aporte externo, i.e com uso de agroquímicos, e sim pelo aumento relativo do conteúdo mineral pela perda do material orgânico.

Segundo Valladares (2003), o manejo de Organossolos para fins agrícolas envolve práticas de manejo da água, o que pode acarretar em problemas sérios como o decréscimo de volume (devido à rápida oxidação da matéria orgânica) e o gradativo aumento da densidade do solo e das partículas, modificando suas características originais.

Tabela 21. Informações de drenagem e uso atual dos horizontes orgânicos dentro dos diferentes grupos.

Grupo	Nº de Amostras	Identificação	Drenagem	Uso Atual (Nº de ocorrência)
1	15	1,4,5,6,7,8,20, 22,23,24,25,26, 27,38,39	Mal drenado; Muito mal drenado	Unidade de proteção ambiental (3); Pastagem (5); Vegetação nativa (3); Sem uso atual (4)
2	21	2,3,9,10,11,14, 15,16,17,18,19, 21,28,29,32,33, 34,35,36,37,40	Mal drenado; Muito mal drenado	Rotação de culturas (2); Pastagem (8); Em pousio (5); Vegetação nativa (3); Lotes com braquiária (2); Sem uso atual (1)
3	4	12,13,30,31	Muito mal drenado	Extração de argila para olarias (2); Cultivos (2)

Fonte: Valladares (2003); Ebeling (2010); Fontana (2009).

As funções de classificação além de permitirem a alocação de novas amostras nos grupos previamente formados, e com isso subsidiar áreas com suspeitas de estarem poluídas, também poderão ser utilizadas para estimar se esses solos estão em processo de degradação ou se sofreram alguma ação antrópica. Uma vez que, uma amostra hoje classificada como G1, após alguns anos de uso intensivo ou outro uso inadequado pode ser reclassificada como uma amostra do G2 ou G3, e apresentar teores mais elevados de metais.

4.5.4 Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para os Organossolos

Na Tabela 22 são apresentados os teores dos elementos Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Ba, Mn e Fe nos horizontes orgânicos, representados pelas médias gerais e pelos percentis 75 e 90 para o conjunto total de amostras e para os três grupos de classificação.

Tabela 22. Teores de metais tóxicos (mg kg⁻¹) nos horizontes orgânicos. Médias gerais, percentis 75 e 90 do universo amostral, no conjunto total de amostras e na separação em três grupos

Metais	Total			G1			G2			G3		
	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90
Zn	34	40	54	19	25	33	33	44	50	87	119	132
Cu	33	47	72	10	8	27	40	52	72	78	99	87
Ni	12	16	21	4	4	8	12	16	17	44	47	45
Pb	18	23	33	7	8	15	26	31	41	13	15	14
Cr	21	27	49	6	9	10	24	28	48	61	76	70
Ba	117	187	234	87	140	216	110	182	198	271	324	369
Mn	78	96	175	34	55	59	96	115	175	151	204	260
Fe	9.323	12.955	20.696	3.031	4.485	4.859	11.871	13.451	20.497	19.535	24.362	25.016

A discussão da adoção do percentil mais adequado é um aspecto polêmico na resolução do CONAMA. Em São Paulo e Minas Gerais, os VRQs foram definidos utilizando

o percentil 75. Fadigas et al. (2006), BIONDI (2010) e COSTA (2013), também tomaram por base o percentil 75, enquanto que Paye et al. (2010) e SANTOS (2011), consideraram o percentil 90 para o estabelecimento dos VRQs, com a justificativa de que os valores mais elevados podem representar as anomalias naturais que eventualmente são encontradas.

Neste trabalho, foi considerado o percentil 75, ou quartil superior, no estabelecimento dos VRQs para os Organossolos. De acordo com Biondi (2010), esta é a escolha mais apropriada, pelo fato da determinação dos teores naturais terem sido realizados a partir de uma amostragem aleatória por meio de levantamento exploratório, em que as amostras de solo foram coletadas numa grande extensão territorial (diferentes estados brasileiros). Ressalta-se que os horizontes analisados faziam parte de um banco de solos da UFRRJ (VALLADARES, 2003; EBELING, 2010 e FONTANA, 2009). Dessa forma, a eliminação de 25% dos dados é mais apropriada, pois assegura maior e melhor avaliação ambiental, bem como, resulta em dados que garantem segurança à saúde humana. Além de que, como já visto anteriormente, esses solos são frágeis e estão sujeitos a mudanças rapidamente com o uso podendo acarretar graves problemas ambientais. Na Tabela 22, ao analisar a diferença entre os percentis 75 e 90, observa-se que os valores do P90 seriam de 10 a 45% superiores ao do P75.

Entretanto, a adoção de grupos contempla melhor a variabilidade existente nas amostras, e confere maior homogeneidade dentro dos grupos. Dessa forma, torna-se mais adequado utilizar o percentil 75 dos grupos do que o percentil 75 do conjunto geral, visto que tanto situações mais restritivas e situações mais permissivas estão representadas nos grupos e, com isso pode-se obter uma faixa de variação para os teores de metais (Tabela 22).

Os teores de Zn estabelecidos no P75 para os grupos G1, G2 e G3 foram de 25, 44 e 119 mg kg⁻¹ respectivamente, em que apenas o G3 se apresentou acima do valor de referência estabelecido pela CETESB (2014) de 60 mg kg⁻¹ e do COPAM (2011) de 46,5 mg kg⁻¹. Já o valor de Zn no G3 está acima até mesmo dos valores da Europa Mediterrânea (83 mg kg⁻¹) (MICÓ et al., 2007), dos Estados Unidos (48 mg kg⁻¹) e China (67,7) (Chen et al., 1999), estando abaixo apenas da Holanda (140 mg kg⁻¹) (CETESB, 2001).

Os teores de Cu no P75 foram de 8 mg kg⁻¹ no G1, 52 mg kg⁻¹ no G2 e 99 mg kg⁻¹ no G3, sendo inferiores aos valores determinados pela CETESB (2014) (35 mg kg⁻¹) e pelo COPAM (2011) (49 mg kg⁻¹). Apenas no Grupo 1, que é o grupo com maior conteúdo de carbono e provavelmente menos alterado pelo uso agrícola ou de outro tipo. Os grupos G2 e G3 apresentaram valores superiores até mesmo que os preconizados pela Holanda (36 mg kg⁻¹) (CETESB, 2001); que dentre os vários países com valores orientadores, em geral, é o mais permissivo. Porém, se enquadra dentro da faixa estabelecida por Fadigas (2002) que é de 2-119 mg kg⁻¹.

Os teores de Ni e Cr (4 e 9 mg kg⁻¹), assim como o Cu, são inferiores aos de São Paulo (13 mg kg⁻¹ Ni e 40 mg kg⁻¹ Cr) apenas no G1. Quando comparados aos valores de Minas Gerais e Mato Grosso e Rondônia, apenas os valores do G3 (47 e 76 mg kg⁻¹) ficaram acima dos estabelecidos pelo COPAM (2011) (21,5 e 75 mg kg⁻¹) e os estabelecidos por Santos (2011) (19,84 e 30,94 mg kg⁻¹). Os valores do P75 de Ni e Cr dos horizontes orgânicos, nos 3 grupos, foram baixos quando comparados aos valores da Austrália (Chen et al., 1998) de 60 e 100 mg kg⁻¹, respectivamente.

Ao contrário dos demais metais, o maior teor de Pb obtido, para o quartil superior, foi de 31 mg kg⁻¹ no G2. Este valor apesar de superior aos dos diferentes estados brasileiros, encontra-se dentro da faixa estabelecida por Fadigas (2002) de 3-40 mg kg⁻¹.

O elemento bário, para os horizontes orgânicos, apresentou valores elevados até mesmo no G1 (87 mg kg⁻¹), estando acima do estabelecido como Valor de Referência para o Estado de São Paulo (75 mg kg⁻¹) pela CETESB (2014) e para o Rio Grande do Norte (58,91 mg kg⁻¹) (COSTA, 2013). O G2 apresentou valor de Ba de 110 mg kg⁻¹, próximo aos da região do sertão de Pernambuco (111,32 mg kg⁻¹), de acordo com Biondi (2010). O G3 foi o

grupo que apresentou os maiores teores de Ba (271 mg kg^{-1}), superiores ao valor de prevenção (150 mg kg^{-1}) e próximo ao de investigação (300 mg kg^{-1}) estabelecidos pela Resolução 420 do CONAMA (2009). Entretanto, os valores de Ba foram inferiores aos estabelecidos para os solos da Catalunha (669 mg kg^{-1}), China (469 mg kg^{-1}) e Inglaterra (492 mg kg^{-1}) (CAIRES, 2009). Kabata-Pendias & Pendias (2001) reportam teores médios de Ba em solos do mundo como variando de 20-3000 mg kg^{-1} .

Os teores de Fe e Mn, nos 3 grupos, ficaram abaixo dos reportados para o Estado do Rio Grande do Norte (COSTA, 2013), que foram de $73.530 \text{ mg kg}^{-1}$ para Fe e 490 mg kg^{-1} para Mn. Segundo Biondi (2010), o conhecimento dos teores naturais de Mn e Fe nos solos de referência, apesar de esses elementos não serem diretamente referenciados em legislações ambientais, é importante. Segundo o autor, além de se tratar de micronutrientes, a presença destes elementos como constituintes principais de rochas e sedimentos faz com que tenham importância no estudo da geoquímica dos solos, inclusive indicando, indiretamente, os teores de outros metais tóxicos, como já evidenciado no presente estudo.

Diante dos resultados apresentados, é evidente a importância da determinação de Valores de Referência de Qualidade específicos para os Organossolos, uma vez que na maioria dos casos os valores obtidos foram bem distintos dos reportados na literatura para solos ditos minerais.

4.6 CONCLUSÕES

- A separação das amostras de horizonte orgânicos em três grupos expressou melhor a variabilidade do conjunto amostral;
- As variáveis do solo conteúdo de Fe e de C foram as que mais influenciam nos teores de metais tóxicos nos Organossolos, sendo utilizadas na função de classificação dos grupos;
- O G1 apresentou os menores teores dos metais e encontra-se relacionado, com o conteúdo orgânico dos solos, principalmente com os teores de carbono total. O G2 apresentou teores intermediários dos metais e os teores mais elevados de Pb. O G3 apresentou os teores mais altos de metais, exceto para o elemento Pb, e estão relacionados, principalmente, com as concentrações mais elevadas de Fe e o conteúdo mineral dos solos;
- A adoção do percentil 75, nos grupos, se mostrou mais adequada para as condições do estudo. Da mesma forma, o agrupamento dos solos para a identificação dos valores de referência de qualidade dos Organossolos;
- As funções de classificação foram muito úteis e, além de permitir a alocação de novas amostras nos grupos previamente formados, podem ser utilizadas para estimar o grau de degradação desses solos.

5. CAPÍTULO III

VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS TÓXICOS PARA SOLOS DE VÁRIAS REGIÕES DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

5.1 RESUMO

A determinação dos teores naturais de metais tóxicos é o primeiro passo para definição dos valores orientadores de qualidade do solo, os quais são primordiais para a elaboração de legislação direcionada ao monitoramento e remediação de áreas contaminadas. Contudo, dada a grande extensão territorial do Brasil, é necessário estabelecer Valores de Referência estaduais. Neste contexto, o objetivo deste capítulo é estabelecer os Valores de Referência de Qualidade de metais tóxicos para solos das regiões do Médio Paraíba, Norte Fluminense, Noroeste Fluminense e Baixadas Litorâneas, no Estado do Rio de Janeiro, e com isso fornecer subsídios para a caracterização da relação entre as características dos solos e a distribuição dos metais. Para tal, foram coletadas amostras de solos nas profundidades 0-20 cm e 20-40 cm em 141 pontos, totalizando 282, em áreas de mínima interferência antrópica. Para a determinação dos teores pseudototais foi utilizada a digestão em forno micro-ondas, conforme a metodologia 3051A da USEPA. Para validação do método, foi utilizada a amostra certificada NIST SRM 2709a. As leituras dos extratos foram realizadas em aparelho ICP-OES. As amostras foram separadas em quatro grupos, de acordo com a análise de agrupamento. As variáveis do solo K, CTC, Al, Fe e Mn, foram selecionadas para compor as funções de classificação dos grupos, obtidas a partir da análise discriminante. Foi proposto o estabelecimento dos VRQs para o percentil 75 dos grupos. Depois do Grupo 4 (G4), o Grupo 1 (G1) foi o que apresentou os teores de metais mais elevados, sendo influenciado principalmente pelo pH, K, Silte e Mn, além da contribuição das bases Ca e Mg e da CTC. O Grupo 2 (G2) apresentou os teores mais altos de B e Cr, em que a maior contribuição neste grupo foi dos atributos Argila, Al e Fe. O Grupo 3 (G3) que possui os menores teores de metais tóxicos relacionou-se, principalmente, com o alto conteúdo de areia e com os baixos teores de argila, Al, Fe e Mn. Enquanto que, o G4 que apresentou os teores mais altos de metais, exceto para os elementos B e Cr, está relacionado, assim como o G1, com os teores mais elevados de pH, K, Silte e Mn. As técnicas multivariadas se mostraram uma ferramenta adequada e promissora para a obtenção de Valores de Referência.

Palavras chave: Níveis bases. Metais pesados. Funções de classificação.

5.2 ABSTRACT

The determination of natural levels of toxic metals is the first step in defining the guiding values of soil quality, which are paramount to the development of legislation directed at monitoring and remediation of contaminated areas. However, given the large size of Brazil, it is necessary to establish state reference values. In this context, the aim of this chapter is to establish the Quality Reference Values of toxic metals in soils of the regions of the Médio Paraíba, Norte Fluminense, Noroeste Fluminense and Baixadas Litorâneas in the state of Rio de Janeiro, and thus provide a basis for characterization the relationship between the characteristics of the soils and the distribution of metals. For such, we collected 141 points in the depths 0-20 cm and 20-40 cm, totaling 282 samples in areas of minimal interference anthropogenic. To determine the pseudototais levels was used digestion in microwave oven, according to the USEPA 3051A method. For method validation, we used the certified sample NIST SRM 2709a. Readings in the extracts were performed in ICP-OES device. The samples were separated into four groups according to the cluster analysis. Soil variables K, CEC, Al, Fe and Mn were selected to comprise the classification functions of the groups, obtained from the discriminant analysis. The establishment of QRVs been proposed for the 75th percentile of the groups. After of Group 4 (G4), Group 1 (G1) showed the highest metal content and is mainly influenced by pH, K, Silt and Mn in addition to the contribution of bases Ca and Mg and CEC. Group 2 (G2) showed the highest levels of B and Cr, in which the largest contribution in this group was of attributes Clay, Al and Fe. Group 3 (G3) having the least toxic metal content is related, especially with the high content of sand and with low clay content, Al, Fe and Mn. While the G4 showed the highest concentrations of metals, except for the elements Cr and B, as well as the G1, associated with higher levels of pH, K, silt and Mn. Multivariate techniques are appropriate and promising tool for obtaining reference values.

Key words: Base level. Heavy metals. Classification functions.

5.3 INTRODUÇÃO

A comunidade científica nacional e internacional, tem reconhecido o importante papel do solo no ambiente, ressaltado nas áreas de ciência do solo e poluição ambiental. Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas, para conhecer a dinâmica dos contaminantes, no sistema solo, como chave para o sucesso no monitoramento e na mitigação de impactos ambientais (BIONDI, 2010).

A determinação de teores naturais de metais em solos é essencial para a construção de uma legislação que sirva de base ao monitoramento e remediação de áreas contaminadas. A utilização de listas com valores orientadores tem sido prática usual em países que desenvolveram uma eficiente política ambiental para proteção dos recursos naturais. Dentre os valores orientadores têm-se os Valores de Referência de Qualidade, que indicam a concentração natural de uma substância em solos que não tenham sido influenciados por ações antrópicas. Esses valores servem como subsídio para avaliação da qualidade de solos e auxílio na determinação de valores máximos permitidos (CONAMA, 2009).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua resolução 420/2009, dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Neste documento, o CONAMA compila os Valores de Prevenção e Intervenção da legislação da CETESB. Estabelece ainda que os Valores de Referência de Qualidade devam ser definidos por cada Estado da Federação, estipulando o prazo de quatro anos a partir da data de publicação da resolução como o prazo limite para que os órgãos ambientais de cada Estado estabeleçam seus valores orientadores (CONAMA, 2009).

No Brasil, alguns estudos foram realizados com o objetivo de estabelecer valores orientadores para metais em solos (CETESB, 2001; FADIGAS, 2002; PAYE, 2008; CAIRES, 2009; BIONDI, 2010; SANTOS, 2011), entretanto ainda não foram definidos e regulamentados os Valores de Referência de Qualidade para o Estado do Rio de Janeiro. Diante disso, são utilizados padrões desenvolvidos para outros Estados podendo levar a avaliações inadequadas, já que os valores naturais dependem da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento dos solos, características essas específicas para cada ambiente (BIONDI, 2010).

Neste contexto, o objetivo deste capítulo é estabelecer os Valores de Referência de Qualidade de metais tóxicos para os solos das regiões Médio Paraíba, Norte Fluminense, Noroeste Fluminense e Baixadas Litorâneas do Estado do Rio de Janeiro, e com isso fornecer subsídios para o entendimento da relação entre as características dos solos e a distribuição dos metais.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

5.4.1 Área de Estudo

O Estado do Rio de Janeiro está localizado na Região Sudeste do Brasil, fazendo fronteira com os estados do Espírito Santo, São Paulo e Minas Gerais, e possui uma área de 43.780,172 km² (IBGE, 2011). Os seus 92 municípios estão distribuídos em oito regiões administrativas de governo. Segundo a Secretaria de Planejamento e Gestão do Estado do Rio de Janeiro adota-se no Estado a seguinte regionalização: Metropolitana, Noroeste Fluminense, Norte Fluminense, Baixadas Litorâneas, Serrana, Centro-Sul Fluminense, Médio Paraíba e Costa Verde (CEPERJ, 2013). Na Figura 12 é apresentado o mapa com a divisão das regiões do Estado.



Figura 12. Regiões de governo do Estado do Rio de Janeiro (Adaptado de CEPERJ, 2014).

5.4.2 Seleção dos Pontos de Coleta de Amostras de Solos

De acordo com o CONAMA (2009), para o estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade (VRQs), os pontos amostrados deverão ser distribuídos de modo a representar estatisticamente a área geográfica de ocorrência de cada tipo de solo. Com base nesta recomendação, foram selecionados 300 pontos representativos para a coleta, em áreas sem interferência antrópica ou com interferência desprezível.

Esses pontos foram selecionados a partir de uma análise conjunta dos mapas de solos (CARVALHO FILHO et. al., 2000), geologia (SILVA & SILVA, 2000), uso e cobertura do solo do Estado do Rio de Janeiro (CIDE, 2003), todos na escala 1: 500.000. Também foi utilizado o mapa rodoviário do Estado do Rio de Janeiro, para orientar o deslocamento para as áreas de coleta. As amostras de solo foram coletadas a cerca de 200 m da estrada, de forma a evitar a interferência dos gases e particulados emitidos pelos veículos. A sobreposição dos mapas foi realizada utilizando-se o programa ArcGIS Desktop 10, produzido pela empresa ESRI; e para a obtenção dos pontos de amostragem utilizou-se o programa cLHS – *Conditioned Latin Hypercube System*. O método cLHS é um procedimento de amostragem

aleatória estratificada que permite de maneira eficiente a amostragem de variáveis a partir de suas distribuições multivariadas (MINASNY & MCBRATNEY, 2006). Em relação ao programa cLHS, foram discriminadas: 4 variáveis, 300 amostras, peso de dados 1,0 (*default*), peso das correlações 0,5 (*default*) e número de interações 50000.

Foram utilizados 141 pontos de coleta, em duas profundidades (0-20 e 20-40 cm), totalizando 282 amostras, em locais nas regiões do Médio Paraíba, Norte Fluminense, Noroeste Fluminense e Baixadas Litorâneas do Estado do Rio de Janeiro.

Na Tabela 23 são apresentadas as informações referentes aos 141 pontos, e as coordenadas geográficas datum WGS84, obtidas com equipamento GPS de navegação GARMIN®.

Tabela 23. Informações gerais e coordenadas geográficas dos pontos coletados no Estado do Rio de Janeiro.

Pontos	Ident.	Coordenadas		Município	Solo	Geologia	Vegetação
		W	S				
1	S000	41° 51' 30,5"	21° 40' 39,7"	São Fidélis	PV	Gnaisse	Florestas
2	S001	41° 08' 13,2"	21° 39' 41,2"	Italva	PVA	Gnaisse	Pastagem
3	S002	42° 09' 39,6"	21° 08' 27,6"	Itaperuna	LVA	Gnaisse	Pastagem
4	S004	41° 08' 13,2"	22° 04' 58,8"	Campos dos Goytacazes	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
5	S006	44° 05' 48,2"	22° 35' 06,64"	Barra Mansa	LVA	Gnaisse	Pastagem
6	S007	41° 59' 38,4"	21° 02' 56,4"	Natividade	PVA	Granulitos	Pastagem
7	S008	41° 08' 09,6"	21° 57' 10,8"	Campos dos Goytacazes	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
8	S013	43° 45' 9,6"	22° 05' 17,1"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
9	S014	43° 51' 15,9"	22° 36' 06,2"	Pirai	PVA	Gnaisse	Pastagem
10	S018	43° 33' 44,2"	22° 07' 10,5"	Rio das Flores	LVA	Granitóide	Pastagem
11	S019	44° 45' 25,4"	22° 24' 06,7"	Resende	RL	Rochas Alcalinas	Florestas
12	S025	42° 15' 00,0"	22° 19' 01,2"	Araruama	SX	Granitóide	Pastagem
13	S026	41° 28' 10,8"	21° 49' 07,0"	Campos dos Goytacazes	PA	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
14	S027	41° 44' 06,0"	21° 03' 36,0"	Bom Jesus do Itabapoana	PVA	Granulitos	Pastagem
15	S030	42° 01' 30,0"	21° 04' 44,4"	Itaperuna	PV	Granulitos	Florestas
16	S033	44° 33' 29,3"	22° 19' 56,5"	Itatiaia	CX	Gnaisse	Pastagem
17	S034	41° 25' 58,8"	21° 50' 56,4"	Campos dos Goytacazes	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
18	S036	41° 40' 40,8"	21° 28' 04,8"	Italva	PV	Gnaisse	Pastagem
19	S037	41° 05' 16,8"	21° 51' 54,0"	São João da Barra	EK	Sedimentos Holocênicos	Dunas_Restingas
20	S038	41° 38' 16,8"	21° 38' 02,4"	São Fidélis	PVA	Gnaisse	Pastagem
21	S045	41° 49' 40,8"	21° 36' 46,8"	São Fidélis	PV	Gnaisse	Pastagem
22	S046	41° 34' 33,6"	22° 05' 38,4"	Quissamã	PA	Gnaisse	Pastagem
23	S047	41° 09' 07,2"	21° 44' 09,6"	São João da Barra	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
24	S048	41° 59' 52,8"	22° 19' 19,2"	Rio das Ostras	LVA	Migmatitos	Florestas

Continuação Tabela 23.

Pontos	Ident.	Coordenadas		Município	Solo	Geologia	Vegetação
		W	S				
25	S050	41° 30' 39,6"	22° 08' 02,4"	Campos dos Goytacazes	RQ	Gnaisse	Pastagem
26	S051	44° 03' 01,5"	22° 38' 49,1"	Rio Claro	LVA	Gnaisse	Pastagem
27	S052	44° 23' 18,4"	22° 27' 18,1"	Resende	LA	Sedimentos Terciários	Pastagem
28	S056	41° 11' 18,8"	21° 42' 58,2"	Campos dos Goytacazes	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
29	S057	44° 06' 11,1"	22° 35' 24,2"	Barra Mansa	PVA	Gnaisse	Pastagem
30	S058	44° 11' 54,5"	22° 36' 22,2"	Barra Mansa	PVA	Granitóide	Florestas
31	S059	41° 57' 39,6"	22° 20' 02,4"	Macaé	LVA	Migmatitos	Pastagem
32	S062	44° 33' 29,3"	22° 19' 56,5"	Itatiaia	CX	Gnaisse	Pastagem
33	S063	42° 33' 10,8"	22° 47' 13,2"	Rio Bonito	SX	Migmatitos	Pastagem
34	S064	42° 04' 08,4"	22° 14' 16,8"	Macaé	CX	Migmatitos	Pastagem
35	S067	43° 55' 05,1"	22° 37' 27,7"	Piraí	PVA	Gnaisse	Florestas
36	S068	41° 45' 39,6"	22° 23' 16,8"	Itaperuna	PVA	Gnaisse	Pastagem
37	S070	41° 56' 27,6"	21° 07' 01,2"	Natividade	PVA	Granulitos	Pastagem
38	S073	44° 48' 15,9"	22° 21' 02,4"	Resende	RL	Rochas Alcalinas	Florestas
39	S075	43° 55' 54,4"	22° 36' 04,3"	Piraí	LVA	Gnaisse	Pastagem
40	S077	43° 59' 26,9"	22° 21' 24,9"	Barra do Piraí	LVA	Gnaisse	Pastagem
41	S078	44° 07' 31,1"	22° 16' 17,2"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
42	S081	41° 18' 43,2"	22° 07' 48,0"	Quissamã	EK	Sedimentos Holocênicos	Dunas_Restingas
43	S083	41° 49' 40,8"	20° 55' 15,6"	Varre Sai	LVA	Gnaisse	Pastagem
44	S085	40° 01' 50,7"	20° 26' 08,1"	São Francisco de Itabapoana	RL	Sedimentos Terciários	Pastagem
45	S086	44° 24' 02,8"	22° 19' 26,4"	Resende	CX	Gnaisse	Pastagem
46	S087	43° 57' 19,2"	22° 18' 21,7"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
47	S088	41° 27' 32,4"	21° 13' 40,8"	São Francisco de Itabapoana	PVA	Gnaisse	Pastagem
48	S089	41° 08' 27,6"	21° 08' 02,4"	Itaperuna	LVA	Granulitos	Pastagem
49	S090	41° 58' 15,6"	21° 43' 22,8"	Itaocara	PVA	Gnaisse	Pastagem
50	S093	43° 50' 19,0"	22° 18' 15,2"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
51	S094	42° 02' 52,8"	21° 37' 12,0"	Cambuci	PVA	Granulitos	Pastagem
52	S097	43° 55' 05,1"	22° 37' 27,7"	Piraí	PVA	Gnaisse	Florestas
53	S100	41° 56' 50,7"	21° 21' 35,2"	São José de Ubá	PV	Granulitos	Pastagem
54	S101	43° 52' 08,6"	22° 24' 29,8"	Barra do Piraí	PVA	Granitóide	Florestas
55	S102	41° 42' 36,0"	21° 20' 06,0"	Itaperuna	PV	Migmatitos	Pastagem
56	S103	41° 48' 46,8"	22° 15' 00,0"	Macaé	LVA	Gnaisse	Pastagem
57	S104	41° 24' 36,0"	21° 49' 51,6"	Campos dos Goytacazes	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
58	S107	41° 40' 40,8"	22° 00' 57,6"	Campos dos Goytacazes	LVA	Gnaisse	Pastagem
59	S109	44° 16' 30,1"	22° 28' 24,8"	Barra Mansa	PVA	Gnaisse	Pastagem
60	S110	41° 52' 44,4"	21° 35' 45,6"	São Fidélis	PV	Gnaisse	Pastagem
61	S111	41° 24' 07,2"	22° 06' 00,0"	Quissamã	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
62	S112	43° 46' 19,0"	22° 8' 57,5"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
63	S114	43° 57' 49,4"	22° 8' 24,5"	Valença	CX	Gnaisse	Pastagem

Continuação Tabela 23.

Pontos	Ident.	Coordenadas		Município	Solo	Geologia	Vegetação
		W	S				
64	S115	41° 45' 00,0"	21° 14' 06,0"	São Francisco de Itabapoana	PV	Gnaisse	Pastagem
65	S116	43° 45' 9,6"	22° 5' 17,1"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
66	S121	41° 08' 34,8"	21° 58' 44,4"	Campos dos Goytacazes	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
67	S122	41° 07' 58,0"	21° 39' 36,6"	São Francisco de Itabapoana	RY	Sedimentos Holocênicos	Dunas_Restingas
68	S128	44° 10' 28,2"	22° 23' 54,1"	Barra Mansa	LVA	Gnaisse	Pastagem
69	S132	41° 34' 55,2"	21° 30' 39,6"	Cardoso Moreira	PV	Gnaisse	Pastagem
70	S134	41° 10' 50,5"	21° 42' 41,0"	Campos dos Goytacazes	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
71	S135	41° 49' 40,8"	21° 06' 14,4"	Itaperuna	PV	Granulitos	Florestas
72	S136	42° 01' 08,4"	22° 43' 01,2"	Cabo Frio	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
73	S138	41° 51' 25,2"	21° 18' 39,6"	São José de Ubá	PV	Granulitos	Pastagem
74	S139	41° 54' 00,0"	21° 25' 44,4"	Cambuci	PV	Granulitos	Pastagem
75	S142	43° 59' 51,6"	22° 31' 35,4"	Pinheiral	PVA	Gnaisse	Florestas
76	S144	41° 31' 51,6"	21° 31' 48,0"	Cardoso Moreira	PVA	Granulitos	Pastagem
77	S148	41° 07' 04,8"	21° 43' 12,0"	São João da Barra	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
78	S153	41° 51' 07,2"	20° 56' 27,6"	Varre Sai	LVA	Gnaisse	Pastagem
79	S155	41° 05' 45,6"	22° 00' 57,6"	Campos dos Goytacazes	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
80	S159	42° 09' 21,6"	21° 24' 36,0"	Miracema	PVA	Gnaisse	Florestas
81	S160	42° 06' 18,0"	21° 10' 26,4"	Itaperuna	LVA	Granulitos	Pastagem
82	S163	41° 03' 21,6"	21° 40' 22,8"	São João da Barra	RQ	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
83	S165	41° 38' 54,8"	21° 52' 16,4"	Campos dos Goytacazes	LVA	Granulitos	Pastagem
84	S169	41° 33' 36,0"	21° 57' 43,2"	Campos dos Goytacazes	LVA	Sedimentos Terciários	Pastagem
85	S172	42° 01' 26,4"	21° 29' 20,4"	Santo Antônio de Pádua	PV	Gnaisse	Pastagem
86	S173	43° 59' 50,5"	22° 34' 6,9"	Pinheiral	PVA	Gnaisse	Pastagem
87	S175	41° 53' 38,4"	21° 24' 43,2"	Cambuci	PV	Gnaisse	Pastagem
88	S177	41° 51' 43,2"	20° 55' 22,8"	Varre Sai	LVA	Gnaisse	Pastagem
89	S178	41° 30' 07,2"	21° 13' 40,8"	Bom Jesus do Itabapoana	PVA	Gnaisse	Pastagem
90	S179	44° 10' 28,2"	22° 23' 54,1"	Barra Mansa	LVA	Gnaisse	Pastagem
91	S181	41° 41' 13,2"	22° 05' 16,8"	Conceição de Macabu	PVA	Gnaisse	Pastagem
92	S190	41° 03' 36,8"	21° 27' 58,2"	São Francisco de Itabapoana	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
93	S191	42° 03' 50,4"	21° 22' 44,4"	São José de Ubá	PVA	Gnaisse	Pastagem
94	S193	44° 7' 31,1"	22° 16' 17,2"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem

Continuação Tabela 23.

Pontos	Ident.	Coordenadas		Município	Solo	Geologia	Vegetação
		W	S				
95	S194	44° 14' 09,6"	22° 20' 34,8"	Quatis	LVA	Gnaisse	Pastagem
96	S195	44° 35' 27,3"	22° 19' 19,5"	Itatiaia	LVA	Granitóide	Pastagem
97	S199	44° 10' 28,2"	22° 23' 54,1"	Barra Mansa	LVA	Gnaisse	Pastagem
98	S200	43° 45' 9,6"	22° 5' 17,1"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
99	S201	43° 46' 50,9"	22° 19' 29,5"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
100	S202	41° 03' 10,8"	21° 27' 54,0"	São Francisco de Itabapoana	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
101	S206	42° 03' 54,0"	21° 10' 40,8"	Itaperuna	LVA	Granulitos	Pastagem
102	S207	43° 59' 12,0"	22° 40' 32,0"	Rio Claro	LVA	Granitóide	Florestas
103	S209	44° 12' 32,4"	22° 19' 30,0"	Quatis	LVA	Gnaisse	Florestas
104	S213	41° 43' 37,2"	21° 34' 40,8"	São Fidélis	PV	Gnaisse	Pastagem
105	S216	41° 07' 26,2"	21° 47' 21,1"	São João da Barra	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
106	S218	41° 32' 13,2"	22° 00' 36,0"	Campos dos Goytacazes	O	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
109	S225	41° 45' 03,2"	20° 57' 14,0"	Bom Jesus do Itabapoana	PVA	Granulitos	Pastagem
110	S226	44° 14' 49,4"	22° 21' 21,7"	Quatis	LVA	Gnaisse	Pastagem
111	S227	41° 26' 27,6"	21° 24' 25,2"	Campos dos Goytacazes	PVA	Gnaisse	Pastagem
112	S228	43° 51' 19,7"	22° 40' 9"	Pirai	LVA	Granitóide	Florestas
113	S229	43° 37' 21,9"	22° 4' 58,2"	Rio da Flores	LVA	Gnaisse	Pastagem
114	S230	41° 44' 42,0"	21° 13' 44,4"	Itaperuna	PV	Gnaisse	Pastagem
115	S231	41° 48' 50,4"	20° 54' 46,8"	Varre Sai	LVA	Gnaisse	Pastagem
116	S233	41° 15' 25,2"	22° 07' 08,4"	Quissamã	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
117	S234	41° 46' 51,6"	21° 35' 09,6"	São Fidélis	PV	Gnaisse	Pastagem
118	S238	41° 49' 26,4"	20° 55' 19,2"	Varre Sai	LVA	Gnaisse	Pastagem
119	S239	43° 55' 6,1"	22° 37' 4,9"	Pirai	LVA	Gnaisse	Pastagem
120	S242	41° 19' 26,4"	21° 34' 15,6"	Campos dos Goytacazes	LA	Sedimentos Terciários	Pastagem
121	S244	41° 41' 20,4"	21° 35' 42,0"	São Fidélis	PV	Gnaisse	Pastagem
122	S247	43° 54' 8,6"	22° 21' 8,5"	Barra do Pirai	LVA	Granulitos	Pastagem
123	S249	42° 06' 00,0"	21° 38' 09,6"	Aperibé	PVA	Gnaisse	Pastagem
124	S253	41° 28' 55,2"	21° 49' 22,8"	Campos dos Goytacazes	PA	Sedimentos Terciários	Pastagem
125	S254	41° 06' 21,6"	21° 38' 27,6"	São Francisco de Itabapoana	EK	Sedimentos Holocênicos	Dunas_Restingas
126	S256	41° 48' 32,4"	21° 26' 52,8"	Cambuci	PVA	Granulitos	Pastagem
127	S259	43° 55' 13,0"	22° 19' 27,9"	Valença	LVA	Granulitos	Pastagem
128	S260	41° 32' 24,0"	22° 00' 00,0"	Campos dos Goytacazes	PA	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
129	S262	41° 42' 54,0"	21° 21' 50,4"	Itaperuna	PV	Gnaisse	Pastagem
130	S263	44° 11' 45,3"	22° 35' 56,7"	Barra Mansa	PVA	Granitóide	Florestas
131	S265	44° 18' 50,1"	22° 25' 27,1"	Porto Real	LA	Sedimentos Terciários	Pastagem
132	S267	43° 33' 35,7"	22° 5' 32,1"	Rio da Flores	LVA	Gnaisse	Pastagem
133	S273	41° 14' 34,8"	21° 18' 14,4"	São Francisco de Itabapoana	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
134	S274	42° 00' 21,6"	21° 20' 27,6"	Itaperuna	PV	Granulitos	Florestas
135	S276	44° 42' 50,4"	22° 28' 18,7"	Resende	LVA	Gnaisse	Pastagem

Continuação Tabela 23.

Pontos	Ident.	Coordenadas		Município	Solo	Geologia	Vegetação
		W	S				
136	S278	41° 11' 09,6"	22° 04' 26,4"	Campos dos Goytacazes	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
137	S282	41° 06' 46,8"	21° 36' 14,4"	São Francisco de Itabapoana	EK	Sedimentos Holocênicos	Dunas_Restingas
138	S283	44° 7' 49,4"	22° 23' 51,6"	Barra Mansa	LVA	Granitóide	Pastagem
139	S290	41° 08' 27,6"	21° 58' 44,4"	Campos dos Goytacazes	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
140	S295	41° 48' 14,4"	22° 14' 45,6"	Macaé	LVA	Gnaisse	Pastagem
141	S298	41° 54' 28,8"	20° 59' 20,4"	Natividade	PVA	Gnaisse	Pastagem

5.4.3 Coleta, Preparação e Caracterização das Amostras de Solo

Para cada ponto de amostragem, foram abertas pequenas trincheiras com auxílio de pá reta, em que foram coletadas amostras de aproximadamente 2 kg nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm. Com a finalidade de evitar possíveis contaminações foram coletadas primeiramente as amostras da profundidade inferior. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos para o transporte, devidamente identificados.

As amostras de terra foram secas ao ar utilizando papel branco e uma tela tipo filô para evitar contaminação. Após a secagem foram destorroadas em almofariz de ágata, homogeneizadas e passadas em peneira de aço inox com malha de 10 mesh (aproximadamente 2 mm), para as análises físicas e químicas, e parte em peneira de 100 mesh para o procedimento da digestão do solo (Figura 13). Posteriormente, as amostras de 10 mesh foram armazenadas em potes plásticos e identificadas para compor banco de amostras de solos georreferenciadas do Estado do Rio de Janeiro, que ficará armazenado no Laboratório de Química e Poluição do Solo da UFRRJ.

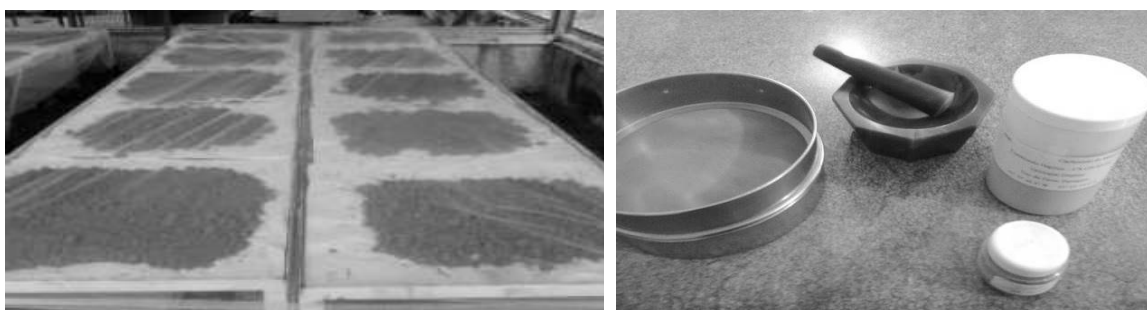


Figura 13. Secagem e preparo das amostras de terra.

Os atributos caracterizados nas amostras de solo de 10 mesh foram: carbono orgânico, pH em H₂O (1:2,5), cátions trocáveis, acidez potencial, cálculo da soma das bases, capacidade de troca catiônica e quantificação das frações granulométricas (areia, silte e argila), segundo métodos propostos DONAGEMMA et al. (2011). Os resultados analíticos são apresentados na Tabela 32, do Anexo.

5.4.4 Determinação dos Teores de Metais Tóxicos nos Solos

Para a determinação dos teores de metais foram adotados os procedimentos de ataque ácido, com digestão em forno de micro-ondas (Mars Xpress, CEM Corporation), conforme

método SW-846 3051A da *Environmental Protection Agency*. Para tal, foram pesados 0,5 g de amostra de terra de 100 mesh e transferido para tubos de teflon, em que foram adicionados $9 \pm 0,1$ mL de HNO_3 e $3 \pm 0,1$ mL de HCl . (USEPA, 2007). A rampa de temperatura utilizada foi de 10 minutos para atingir 175°C , mantendo-se esta temperatura por mais 4 minutos e 30 segundos em potencia máxima (1600 w). Após o resfriamento a temperatura ambiente, em capela, os extratos obtidos pela digestão foram transferidos para tubos de ensaio, avolumados a 25 ml com água Milli-Q e filtrados em papel de filtragem lenta.

As análises foram realizadas em triplicata e, para o controle da qualidade da análise, foram avaliadas as taxas de recuperação dos elementos em amostra certificada (NIST SRM 2709a, *San Joaquin Soil*). O NIST recomenda que a comparação dos métodos que não utilizam ácido fluorídrico (3050, 3051 e suas atualizações) seja feita com as recuperações baseadas em valores lixiviados (*leachable concentrations*), pois os valores certificados são baseados em teores totais.

As determinações das concentrações de metais tóxicos nos extratos foram realizadas por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), no Laboratório de Análises de Solo e Planta (LASP) da Embrapa Solos.

Para os resultados analíticos que foram menores que o limite de quantificação praticável (LQP), foi considerado como resultado na matriz de dados o valor $\text{LQP}/2$, como sugerido pelo CONAMA (2009). O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação praticável foram calculados a partir das seguintes expressões:

$$\text{LD} = 3 \sigma (\text{tg } \alpha)^{-1} \quad \text{e} \quad \text{LQP} = \text{LD.FD}$$

Onde:

σ – desvio padrão de 10 leituras do branco;

$\text{tg } \alpha$ – inclinação da curva de calibração;

FD – fator de diluição das amostras após digestão

5.4.5 Análises Estatísticas

Foram utilizados os mesmos procedimentos estatísticos univariados e multivariados apresentados no Capítulo II. Diferindo apenas no método utilizado para análise de correlação, em que foi adotado o método de Spearman ao invés do método de Pearson. Visto que, vários atributos do solo não apresentavam distribuição normal, sendo assim, a análise de Spearman mais adequada para correlacionar os teores dos metais com os atributos dos solos.

Também foi modificada a porcentagem de amostras retiradas aleatoriamente para formar as 10 subamostras de treinamento, utilizadas nas análises multivariadas. Nesse estudo, optou-se em retirar 20 % do conjunto amostral, diante no maior número de amostras disponíveis e da maior variação de classes de solo (Tabela 23).

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1 Recuperação de Metais Tóxicos em Solos Certificados

Para avaliar a qualidade dos procedimentos analíticos, os dados de metais tóxicos foram comparados com os resultados do material de referência SRM 2709 *San Joaquin soil* certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2003) (Tabela 24). Observa-se que quando comparados aos valores certificados, alguns metais apresentaram taxa de recuperação baixa, inferiores a 50%. Entretanto, a comparação com o valor certificado é inadequada, visto que, este é obtido através de digestão total e o método utilizado neste estudo foi de digestão pseudototal (EPA3051A). Portanto, como sugerido pelo NIST (NIST, 2002) foram comparados os resultados com os valores lixiviados (*leachable concentrations*), em que as taxas de recuperação da amostra certificada foram satisfatórias, acima de 65%, para todos os metais, indicando a eficiência do método. A amostra SRM 2709, não apresenta o teor do boro na lista dos elementos certificados, nem dos valores lixiviados, razão pela qual não foi possível avaliar a qualidade da análise para este elemento.

Tabela 24. Taxa de recuperação dos metais no solo de referência NIST SRM 2709 – *San Joaquin soil*, obtido pelo método EPA 3051A.

Metais	Valor Certificado (mg kg ⁻¹)	Recuperação por Lixiviado (NIST)	Valor Lixiviado (NIST)	Valor Determinado (mg kg ⁻¹)	Taxa de Recuperação (%)	
					do Total ⁽¹⁾	do Lixiviado ⁽¹⁾
B	N.D	N.D	N.D	93,4	—	—
Zn	106 ± 3	94%	100	65,9	62%	66%
Cr	130 ± 4	61%	79	71,0	55%	90%
Ba	968 ± 40	41%	398	291,4	30%	73%
Co	13,4 ± 0,7	90%	12	11,3	84%	94%
Cu	34,6 ± 0,7	92%	32	27,9	81%	87%
Ni	88 ± 5	89%	78	74,1	84%	95%
Pb	18,9 ± 0,5	69%	13	11,3	60%	87%
Al	75.000 ± 600	35%	26.000	26.070	35%	100%
Fe	35.000 ± 1100	86%	30.000	19.410	55%	65%
Mn	538 ± 17	87%	470	333	62%	71%

N.D - Não determinado;

(1) Taxa de recuperação do valor determinado = (valor determinado/valor certificado (NIST) ou Valor Lixiviado (NIST)) x 100.

5.5.2 Análise de Correlação Entre os Teores de Metais e os Atributos dos Solos

As análises de correlação de Spearman ($p \leq 0,05$), entre os teores de B, Zn, Cr, Ba, Co, Cu, Ni, Pb Al, Fe e Mn e destes com as propriedades dos solos, são apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25. Matriz de correlação de Spearman, entre os teores de metais tóxicos e atributos dos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro

	B	Zn	Cr	Ba	Co	Cu	Ni	Pb	Al	Fe	Mn
B	1										
Zn	0,32**	1									
Cr	0,63**	0,39**	1								
Ba	0,08	0,77**	0,23**	1							
Co	0,19**	0,65**	0,29**	0,66**	1						
Cu	0,24**	0,55**	0,50**	0,51**	0,74**	1					
Ni	0,21**	0,57**	0,51**	0,59**	0,79**	0,84**	1				
Pb	0,19**	0,46**	0,28**	0,46**	0,49**	0,41**	0,45**	1			
Al	0,48**	0,27**	0,59**	0,21**	0,18**	0,34**	0,47**	0,33**	1		
Fe	0,98**	0,33**	0,65**	0,10	0,22**	0,28**	0,26**	0,20**	0,50**	1	
Mn	0,28**	0,73**	0,22**	0,62**	0,59**	0,40**	0,36**	0,29**	-0,03	0,30**	1
pH	0,09	0,43**	0,06	0,43**	0,31**	0,17*	0,20*	0,17*	-0,01	0,11	0,48**
P	-0,27**	0,17**	-0,16**	0,20**	0,01	0,03	0,04	0,11	-0,12*	-0,28**	0,04
K	0,11	0,40**	0,11	0,26*	0,24*	0,13*	0,15*	0,23**	0,05	0,09	0,25**
Ca	0,08	0,62**	0,16**	0,64**	0,45**	0,36**	0,40**	0,26*	0,09	0,10	0,54**
Mg	0,09	0,61**	0,13*	0,68**	0,50**	0,34**	0,42**	0,31**	0,11	0,12	0,48**
Al³⁺	-0,09	-0,41**	-0,08	-0,45**	-0,36**	-0,22**	-0,28**	-0,14*	-0,01	-0,13	-0,53**
H+Al	0,15*	-0,08	0,07	-0,18**	-0,14*	0,02	-0,08	0,01	0,21**	0,11	-0,23**
C	0,14*	0,23**	0,20**	0,10	0,06	0,14*	0,11	0,15*	0,26**	0,11	0,09
CTC	0,16**	0,49**	0,17**	0,40**	0,30**	0,30**	0,31**	0,23**	0,21**	0,13*	0,23**
Areia	-0,64**	-0,25**	-0,44**	-0,08	-0,17*	-0,19**	-0,22**	-0,17**	-0,40**	-0,64**	-0,06
Silte	0,40**	0,56**	0,26**	0,39**	0,39**	0,26**	0,26**	0,25**	0,16**	0,38**	0,43**
Argila	0,60**	0,04	0,43**	-0,07	0,05	0,14*	0,15*	0,10	0,43**	0,60**	-0,11

* significativo a 5% de probabilidade; ** significativo a 1% de probabilidade.

H+Al- acidez potencial; C- carbono orgânico; CTC – CTC a pH 7,0; AlT- teor pseudototal de alumínio; FeT - Teor pseudototal de ferro; MnT- teor pseudototal de manganês.

No geral, os metais apresentaram correlações positivas e significativas entre si, possivelmente devido às ocorrências conjuntas nos minerais primários, presentes no material de origem (OLIVEIRA & COSTA, 2004). Os maiores coeficientes de correlação obtidos foram entre B e Fe ($r = 0,98^{**}$) e Ni e Cu ($r = 0,84^{**}$).

Foram observadas correlações positivas e significativas de Al, Fe e Mn com todos os metais sugerindo elevada afinidade geoquímica entre esses elementos; portanto, esses elementos podem indicar indiretamente quantidades de outros metais. Correlações de Al, Fe e Mn com metais têm sido relacionadas à formação de óxidos secundários que têm alta capacidade de adsorver metais (ALLEONI et al., 2005; SIPOS et al., 2008; BURAK et al., 2010).

O B e o Cr apresentaram comportamento semelhante, visto que a correlação foi alta entre eles ($r = 0,63^{**}$), sendo assim, influenciados pelos mesmos atributos (Al, Fe e Argila).

Os elementos Zn e Ba apresentaram estreita correlação entre si ($r = 0,77^{**}$). O comportamento desses elementos no solo foi bastante semelhante, e os atributos que se correlacionaram, positivamente foram o Mn, pH, Ca, Mg, CTC e a fração Silte, e negativamente o Al trocável (Al^{3+}). Além destes atributos, o Zn se correlacionou ainda com o K ($r = 0,40^{**}$).

O Ba apresentou correlação positiva e altamente significativa com as bases Ca e Mg ($r > 0,60$). Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007), o Ba possui comportamento semelhante ao Ca e Mg, podendo até mesmo substituir estes elementos na estrutura de minerais carbonáticos.

Foi evidenciada elevada afinidade entre os metais Co, Cu e Ni ($r > 0,70$), e destes com os teores de Mn e com os atributos Ca, Mg e CTC. Em estudos com solos de Pernambuco, Bionde (2010), encontrou resultados semelhantes, em que o Cu mostrou correlação ($p \leq 0,01$) com o Co ($r = 0,81$ e $r=0,76$) e com o Ni ($r = 0,73$ e $r=0,71$), nos horizontes superficiais e subsuperficiais, respectivamente. Segundo o mesmo autor, o Co também apresentou estreitas correlações com Ni ($r = 0,73$ e $r=0,71$).

Com relação ao elemento Pb, este apresentou correlação com a maioria dos metais, exceto o Cr e B, estando relacionado principalmente aos teores de Al e Mg.

A CTC a pH 7,0, correlacionou-se significativamente ($p < 0,05$) e positivamente com todos os metais analisados. A CTC é um parâmetro que exerce forte influência sobre a retenção e disponibilidade de metais tóxicos no solo. Solos que apresentam valores mais elevados de CTC possuem, em geral, maior capacidade de adsorção de metais que os de baixa capacidade de troca, pois, possuem mais sítios de adsorção disponíveis nos colóides do solo para adsorver metais (BARRY et al., 1995).

De modo geral, houve tendência de maior correlação na fração silte comparativamente as demais frações do solo. No entanto, essa fração é determinada por diferença, com isso todos os erros analíticos das outras duas frações acabam sendo inseridos nesta.

É importante lembrar que a fração argila possui grande importância nos estudos de disponibilidade e mobilidade de metais tóxicos. Nesse estudo, a maior correlação observada entre os metais e a fração argila foi com o Fe e B, ambos com coeficiente de correlação de 0,60. Resultados similares foram obtidos por Costa (2013), ao verificar associações positivas destas frações com a maioria dos metais.

Os atributos que contribuíram pouco para a variação geral de metais, nas classes de solos avaliadas no estudo, foram P, H+Al e C (carbono orgânico).

5.5.3 Classificação dos Solos em Grupos

Com o objetivo de identificar grupos que apresentassem comportamentos similares, foi realizada a análise de agrupamento, em que as amostras de solos das regiões do Estado do Rio de Janeiro foram ligadas pelo grau de semelhança, em função dos teores de metais tóxicos. Para a análise estatística, foi considerado que a distribuição dos metais em profundidade (0-20 e 20-40 cm) não apresentava diferença significativa, tendo em vista que as amostras foram obtidas em áreas com mínima ou nenhuma intervenção antrópica. Diante disso, o universo amostral passou a ser composto por 282 amostras de terra.

Na Figura 14, pode ser observado o dendrograma resultante da análise de agrupamento, a partir dos teores pseudototais de B, Zn, Cr, Ba, Co, Cu, Ni e Pb (valores médios das três repetições analíticas) das 282 amostras de terra.

Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendrograma a distância de ligação de 0,03. Este valor representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985). Sugerindo assim, a formação de 2 a 9 grupos.

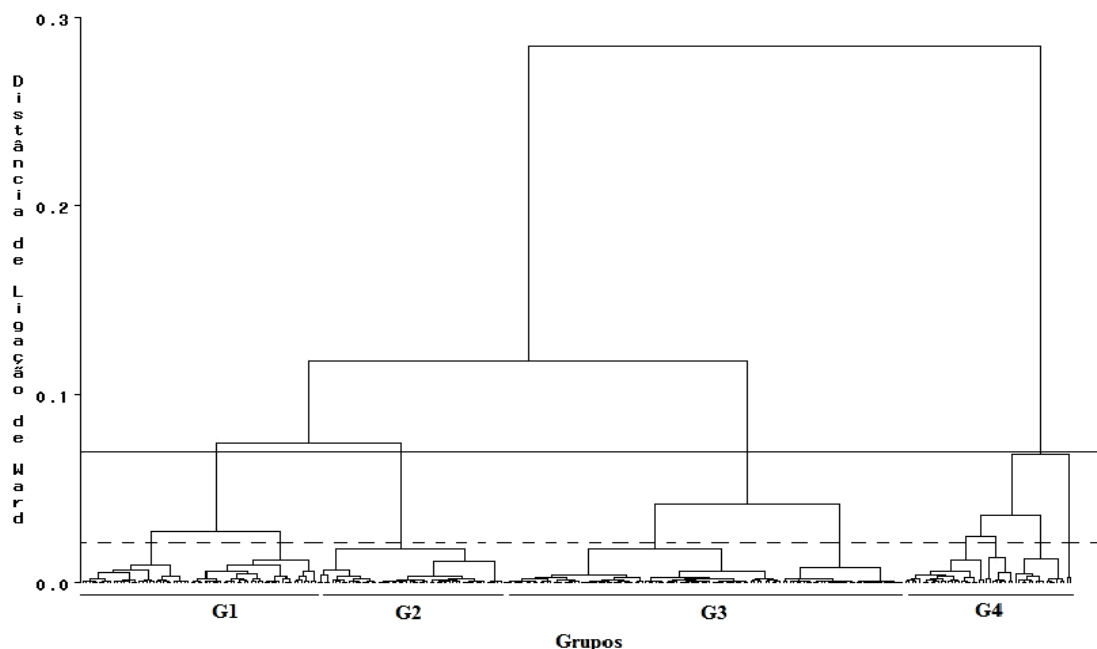


Figura 14. Dendrograma obtido pela análise de agrupamento dos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro, pelo método de Ward e distância Euclidiana, em função dos teores médios dos metais.

O resultado proveniente do agrupamento foi submetido à Validação Cruzada na Análise Discriminante, para avaliar a taxa de erro geral da distribuição das amostras nos grupos (Tabela 26). Verificou-se que, a formação de mais de 4 grupos não seria adequada, visto que, um dos grupos formados teria apenas duas amostras, que representam apenas 1 ponto de coleta. Sendo assim, a formação de 2, 3 ou 4 grupos seria mais adequada.

Todavia, optou-se pela formação de quatro grupos, pois apesar de apresentar a maior taxa de erro geral (10%), esta ainda é considerada uma taxa baixa, além de que, a formação de um maior número de grupos proporciona maior distinção da variabilidade existente nas amostras e classes de solo. Diante disso, os grupos formados foram: Grupo1 (G1) com 67 observações, Grupo 2 (G2) com 53 observações, Grupo 3 (G3) com 114 observações e Grupo 4 (G4) com 48 observações, totalizando 282 amostras.

Tabela 26. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis números de grupos formados pela Análise de Agrupamento para os solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo (pontos*)									Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
2	234 (119)	48 (27)	—	—	—	—	—	—	—	5,29%
3	120 (73)	140 (68)	48 (27)	—	—	—	—	—	—	9,28%
4	67 (46)	53 (31)	114 (68)	48 (27)	—	—	—	—	—	10,03%
5	67 (46)	53 (31)	114 (68)	46 (26)	2 (1)	—	—	—	—	8,76%
6	67 (46)	53 (31)	79 (53)	35 (23)	46 (26)	2 (1)	—	—	—	8,45%
7	67 (46)	53 (31)	79 (53)	35 (23)	31 (18)	15 (9)	2 (1)	—	—	7,03%
8	31 (23)	36 (23)	53 (31)	79 (53)	35 (23)	31 (18)	15 (9)	2 (1)	—	7,79%
9	31 (23)	36 (23)	53 (31)	79 (53)	35 (23)	23 (15)	8 (5)	15 (9)	2 (1)	6,46%

* número de pontos de coleta

Na Tabela 27 são apresentadas as amostras que compõem cada grupo. Verifica-se que, são comumente encontradas as duas profundidades (0-20 e 20-40), dos pontos coletados, no mesmo grupo. Ratificando assim, a hipótese de que a distribuição dos metais em profundidade, para os solos amostrados, não apresentava diferença marcante.

Tabela 27. Identificação das amostras dos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro, nas duas profundidades, em cada grupo formado.

Grupo	Nº de Amostras	Identificação das Amostras
G1	67	1A, 2A, 2B, 4A, 8B, 9A, 17A, 17B, 19A, 22B, 23B, 26B, 28A, 28B, 29B, 30A, 30B, 32A, 33A, 33B, 35A, 36A, 36B, 43A, 43B, 44A, 49B, 51A, 51B, 52B, 53A, 53B, 59A, 63A, 63B, 67A, 69A, 69B, 70B, 72A, 72B, 73A, 73B, 74A, 75A, 75B, 87A, 87B, 90A, 90B, 93A, 102B, 106B, 111A, 113A, 113B, 114B, 116A, 126A, 126B, 129A, 129B, 132A, 132B, 141A, 141B
G2	53	3A, 3B, 10A, 10B, 14A, 14B, 16A, 16B, 20A, 20B, 21B, 22A, 31A, 31B, 41B, 45B, 47A, 47B, 54A, 54B, 62A, 62B, 74B, 78A, 78B, 83A, 83B, 88A, 88B, 93B, 94A, 96A, 96B, 99A, 99B, 101A, 101B, 107A, 107B, 110B, 118A, 118B, 119A, 119B, 122A, 122B, 124A, 127A, 127B, 135A, 135B, 140A, 140B
G3	114	4B, 5A, 5B, 8A, 9B, 11A, 11B, 12A, 12B, 13A, 13B, 19B, 21A, 23A, 24A, 24B, 25A, 25B, 26A, 27A, 27B, 35B, 38A, 38B, 39A, 40A, 40B, 41A, 42A, 42B, 44B, 45A, 46A, 46B, 48A, 48B, 50A, 50B, 56A, 56B, 58A, 58B, 59B, 61A, 61B, 65A, 65B, 67B, 68A, 68B, 76A, 76B, 79A, 79B, 80A, 80B, 81A, 81B, 82A, 82B, 84A, 84B, 86A, 86B, 89A, 89B, 91A, 91B, 92A, 92B, 94B, 95A, 95B, 97A, 97B, 98A, 98B, 100A, 100B, 102A, 103A, 103B, 105A, 105B, 106A, 108A, 108B, 110A, 111B, 114A, 115A, 115B, 116B, 120A, 120B, 123A, 123B, 124B, 125A, 125B, 128A, 128B, 130A, 130B, 131A, 131B, 133A, 133B, 136A, 136B, 137A, 137B, 138A, 138B
G4	48	1B, 6A, 6B, 7A, 7B, 15A, 15B, 18A, 18B, 29A, 32B, 34A, 34B, 37A, 37B, 39B, 52A, 55A, 55B, 57A, 57B, 60A, 60B, 64A, 64B, 66A, 66B, 70A, 71A, 71B, 77A, 77B, 85A, 85B, 104A, 104B, 109A, 109B, 112A, 112B, 117A, 117B, 121A, 121B, 134A, 134B, 139A, 139B

Para a seleção dos atributos dos solos das regiões do Estado do Rio de Janeiro que mais influenciavam na formação dos grupos, e assim, utilizá-los na análise discriminante, foram utilizados os critérios de seleção *backward* e *stepwise* do procedimento *procstepdisc* do programa SAS (2010), em 10 subamostras de treinamento (Tabela 28). Verifica-se que foram selecionados 7 modelos distintos, sendo os de maior ocorrência o pH-K-Arg-AlT-FeT-MnT, com 5 observações e o pH-K-AlT-FeT-MnT, com 4 observações.

Tabela 28. Características dos modelos discriminantes para os solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro, obtidas através de 10 subamostras de treinamento

Modelo	n*	Coeficiente de Variação (%)								Taxa de Erro Geral (%)
		β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	
pH-K-AIT-FeT-MnT	4	6	8	91	10	273	79	—	—	39
K-CTC-AIT-FeT-MnT	2	11	15	16	15	43	44	—	—	42
K-Ca-AIT-FeT-MnT	5	11	12	67	14	44	51	—	—	41
pH-K-Arg-AIT-FeT-MnT	4	22	7	80	9	12	43	70	—	41
pH-K-C-AIT-FeT-MnT	3	25	7	88	21	13	262	98	—	42
pH-K-CTC-AIT-FeT-MnT	1	25	7	309	28	10	296	56	—	42
pH-K-C-CTC-AIT-FeT-MnT	1	24	87	145	109	372	318	272	53	43

* Número de ocorrência na seleção de variáveis pelo procedimento STEPDISC.

Para a seleção do melhor modelo foi necessário verificar a estabilidade que as variáveis apresentavam. Para tal, foram avaliados os coeficientes de variação (CV%) das constantes multiplicadoras (β) das variáveis dos diferentes modelos discriminantes. Os coeficientes de variação foram obtidos a partir da média e do desvio padrão, das constantes multiplicadoras, das 10 subamostras de treinamento (Tabela 28).

Analisando as constantes (β), observa-se que apenas o modelo K-CTC-AIT-FeT-MnT apresentou valores de coeficiente de variação menores que 50 %, sendo assim selecionado para compor as funções discriminantes. Este modelo apresentou taxa de erro de classificação de 42% (Tabela 28).

Após a seleção das variáveis do solo, K, CTC a pH 7,0, e os teores pseudototais de Al, Fe e Mn, para compor o modelo, a análise discriminante permitiu elaborar uma função para cada grupo, gerando um modelo de classificação (Tabela 29), onde novas amostras podem ser alocadas dentro dos grupos estabelecidos. O enquadramento no grupo ao qual a observação pertencerá será definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes (SAS, 2010).

Tabela 29. Funções discriminantes de classificação para solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro

Grupo	Função Discriminante
G1	$-5,46547 + 0,01167*\mathbf{K} + 0,20865*\mathbf{CTC} + 0,00011*\mathbf{AIT} + 0,00011*\mathbf{FeT} + 0,00544*\mathbf{MnT}$
G2	$-8,04818 + 0,01419*\mathbf{K} + 0,09234*\mathbf{CTC} + 0,00012*\mathbf{AIT} + 0,00024*\mathbf{FeT} + 0,00118*\mathbf{MnT}$
G3	$-2,69976 + 0,00947*\mathbf{K} + 0,12801*\mathbf{CTC} + 0,00007*\mathbf{AIT} + 0,00011*\mathbf{FeT} + 0,00208*\mathbf{MnT}$
G4	$-9,40790 + 0,02441*\mathbf{K} + 0,16740*\mathbf{CTC} + 0,00016*\mathbf{AIT} + 0,00013*\mathbf{FeT} + 0,00848*\mathbf{MnT}$

Os maiores valores das constantes foram observados no G4, exceto para as variáveis FeT e CTC (Tabela 29). O G1 é influenciado principalmente pela capacidade de troca catiônica (CTC) e pelos teores de Mn. Enquanto que, o G2 é influenciado principalmente pelos teores de FeT, já que, foi o grupo que apresentou o maior valor da constante. O G3 foi o grupo com os menores valores das constantes, exceto para a variável CTC.

5.5.4 Caracterização dos Grupos Formados

Na Figura 15, são apresentados os dados padronizados (média igual a 0 e variância 1), para cada grupo, dos teores dos metais e dos atributos dos solos das regiões do Rio de Janeiro. Na Tabela 30, estão apresentados os valores absolutos das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos dos solos em cada grupo.

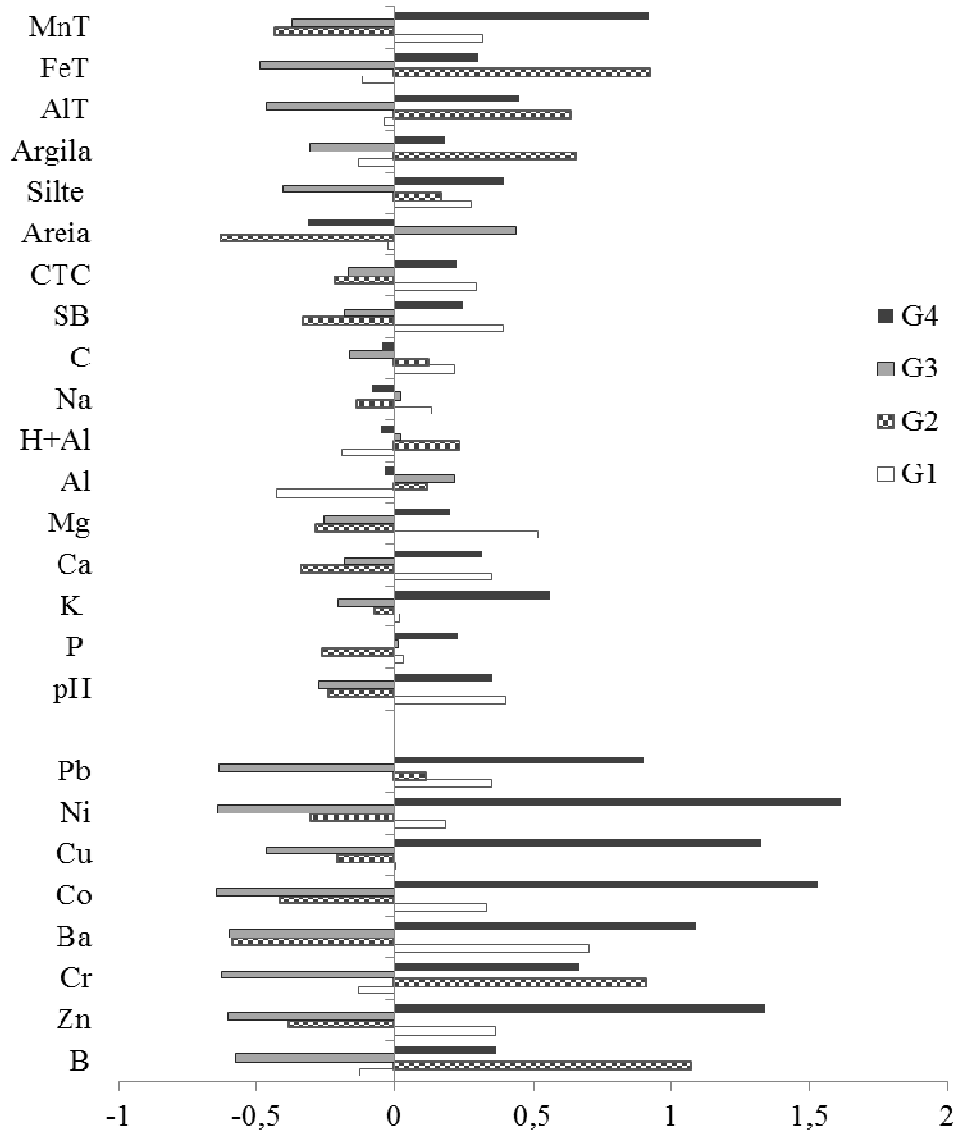


Figura 15. Médias padronizadas das concentrações de metais tóxicos e dos atributos dos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro nos quatro grupos formados pela análise de agrupamento.

Tabela 30. Análise descritiva dos atributos do solo e dos teores pseudototais de Al, Fe e Mn em cada grupo de amostras de solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro

	pH	K mg kg ⁻¹	Ca -----cmol _c dm ⁻³ -----	Mg	H+Al	CTC	C %	Areia -----g kg ⁻¹ -----	Silte	Argila	AlT -----mg kg ⁻¹ -----	FeT	MnT
G1													
Média	5,8	49,7	3,8	1,9	3,0	9,3	1,4	517	187	294	30.809	25.452	393
Mediana	5,8	31,0	2,5	1,2	2,5	6,2	1,1	532	181	286	25.206	26.265	328
Desvio Padrão	0,7	48,3	4,6	2,9	3,2	9,6	1,2	183	94	132	15.271	8.050	327
Mínimo	4,3	5,0	0,1	0,1	0,0	1,4	0,4	51	5,0	8,0	6.932	6.159	18
Máximo	7,5	216,0	23,3	15,0	23,8	54,2	9,6	987	546	626	70.866	48.106	1292
G2													
Média	5,4	44,3	1,0	0,5	4,2	5,9	1,3	395	177	412	42.749	40.414	139
Mediana	5,3	26,0	0,7	0,4	4,0	5,8	1,3	376	163	418	40.121	38.343	87
Desvio Padrão	0,6	44,6	1,3	0,5	2,0	2,1	0,5	96	68	102	21.621	20.280	134
Mínimo	4,4	3,0	0,1	0,1	0,9	1,5	0,4	193	57	192	11.965	25.365	25
Máximo	7,6	186,0	6,5	2,9	8,7	11,8	2,9	605	432	680	78.356	178.988	760
G3													
Média	5,3	36,4	1,7	0,6	3,6	6,2	1,1	610	122	268	23.200	20.110	159
Mediana	5,2	22,0	0,6	0,3	3,3	4,9	1,0	569	115	281	22.543	22.782	60
Desvio Padrão	0,7	40,1	4,6	1,0	3,0	6,3	0,6	219	102	161	13.528	10.348	264
Mínimo	3,3	1,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,2	65	0,0	7,0	308	170	2,2
Máximo	7,4	228,0	43,9	8,8	21,0	49,0	4,0	993	589	652	74.780	38.288	1.799
G4													
Média	5,8	81,8	3,7	1,3	3,4	8,8	1,2	459	198	341	39.388	31.522	596
Mediana	5,8	44,0	2,8	1,2	2,5	7,0	1,1	492	205	327	42.257	32.072	572
Desvio Padrão	0,8	101,7	3,1	0,8	3,1	4,4	0,5	171	76	135	15.249	9.347	410
Mínimo	4,0	10,0	0,1	0,1	0,0	2,7	0,4	41	82	157	6.572	14.195	22
Máximo	7,9	456,0	12,9	3,9	13,0	18,6	2,6	713	484	721	65.797	56.627	1.597

AlT, FeT e MnT – Teor pseudototal de Al, Fe e Mn, obtido através do método de digestão EPA 3051A.

De acordo com a Figura 15, verifica-se que o G1 é o grupo com os teores de metais intermediários, este grupo é influenciado pelos mesmos atributos que o G4 (pH, K, Silte e Mn), entretanto observa-se também contribuição das bases Ca (3,8 cmol_c dm⁻³) e Mg (1,9 cmol_c dm⁻³) e da CTC (9,3 cmol_c dm⁻³) que apresentam os maiores valores médios nesse grupo.

O G2 apresenta os maiores teores de B e Cr e teores mais baixos dos outros metais, em que a maior contribuição neste grupo foi dos atributos Argila, Al e Fe, com valores médios de 412 g kg⁻¹, 42.749 mg kg⁻¹ e 40.414 mg kg⁻¹, máximo de 680 g kg⁻¹, 78.356 mg kg⁻¹ e 178.988 mg kg⁻¹ e mínimo de 192 g kg⁻¹, 11.965 mg kg⁻¹ e 25.365 mg kg⁻¹, respectivamente.

O G3 foi o grupo que apresentou os menores teores de metais, neste grupo também se verificou os maiores teores de Areia e os menores de Argila, Al, Fe e Mn. Paye (2008), estudando os solos das bacias hidrográficas Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória, no Estado do Espírito Santo, atribuiu os baixos teores de metais do Grupo 4, formado por as amostras de Latossolo, Argissolo, Neossolo, Espodossolo e um solo de mangue (Gleissolo), principalmente ao maior conteúdo de areia e conseqüentemente menor conteúdo de argila. O mesmo autor ressalta que, a abundância de areia nos solos os torna vulnerável à erosão e muito permeáveis, características que levam a sérios problemas de assoreamento e poluição por metais tóxicos de mananciais e águas subterrâneas.

O Grupo 4 (G4) que apresenta os maiores teores dos elementos estudados, exceto para B e Cr, também possui os maiores teores de pH, K, Silte e, principalmente Mn, cujas as médias são 5,8, 81,8 mg kg⁻¹, 198 g kg⁻¹ e 596 mg kg⁻¹, respectivamente. Esses resultados corroboram com os obtidos na correlação de Spearman (Tabela 25), em que os atributos Silte e Mn, correlacionaram-se positiva e significativamente com todos os metais. O pH e o K também apresentaram correlação com alguns metais, porém menor que os outros atributos.

Diante do exposto, é evidente que os teores de Al, Fe e, principalmente Mn, são os atributos que mais influenciam nos teores de metais, cujos resultados já apresentados, ratificam a sua seleção para compor a função de classificação da análise discriminante. Os parâmetros K e CTC, comparados aos teores de Al, Fe e Mn, apresentam contribuição menor, entretanto, são importantes para a caracterização dos grupos formados. Acredita-se que, a contribuição do K pode estar relacionada ao fato desse elemento fazer parte da estrutura cristalina das micas, minerais primários dominantes no gnaiss. Já que há predomínio deste material de origem nos solos das regiões estudadas no Estado do Rio de Janeiro.

Na Tabela 31, são apresentadas as classes de solos e a geologia, dos solos do Estado do Rio de Janeiro, pertencentes a cada grupo formado. Observa-se que todos os grupos reuniram solos de diferentes classes e geologias distintas.

Variações nos teores de metais tóxicos entre solos de classes diferentes e também entre solos pertencentes a uma mesma classe foram observadas por Fadigas et al. (2006). Segundo o autor, isso se deve as variações nas propriedades químicas e físicas dos mesmos, que refletem em diferentes teores de metais.

Tabela 31. Classe de solos e geologia de solos das regiões do Estado do Rio de Janeiro dentro dos quatro grupos formados

Grupo	Nº de Amostras	Classe de Solo (% no Grupo)	Geologia (% no Grupo)
1	67	PVA (34%), PV (19%), LVA (15%), RY (9%), EK (4%), CX (4%), GX (4%), SX (3%), RL (1%), PA (1%), O (1%)	Gnaiss (58%), Sedimentos Holocênicos (19%), Granulitos (13%), Granitóide (4%), Migmatitos (3%), Sedimentos Terciários (1%)
2	53	LVA (66%), PVA (17%), CX (9%), PV (4%), PA (4%)	Gnaiss (62%), Granulitos (21%), Granitóide (11%), Migmatitos (4%), Sedimentos Terciários (2%)
3	114	LVA (39%), PVA (16%), LA (5%), EK (13%), RY (6%), RL (4%), RQ (4%), PA (4%), GX (3%), SX (2%), PV (2%), CX (1%), O (1%)	Gnaiss (45%), Sedimentos Holocênicos (28%), Sedimentos Terciários (9%), Granulitos (7%), Granitóide (6%), Rochas Alcalinas (4%), Migmatitos (2%)
4	48	PV (48%), PVA (17%), RY (15%), GX (8%), CX (6%), LVA (6%)	Gnaiss (40%), Sedimentos Holocênicos (23%), Granulitos (25%), Migmatitos (8%), Granitóide (4%)

CX- Cambissolo Háplico; EK- Espodossolo Humilúvico; GX- Gleissolo Háplico; LV- Latossolo Vermelho; LVA- Latossolo Vermelho Amarelo; O- Organossolo; PA- Argissolo Amarelo; PV- Argissolo Vermelho; PVA- Argissolo Vermelho Amarelo; RL- Neossolo Litólico; RQ- Neossolo Quartzarênico; RY- Neossolo Flúvico; SX- Planossolo Háplico.

Analisando as informações da Tabela 31, verifica-se que o G1, que apresenta os valores intermediários dos metais, é representado em sua maioria por solos das classes Argissolo Vermelho e Argissolo Vermelho-Amarelo, estando os Argissolos Vermelho-Amarelos em maior quantidade (34 %). Essas classes, provavelmente, possuem a mineralogia da fração argila associada aos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn, que estão intimamente ligados a retenção dos metais.

A cor é um dos principais e mais usados atributos para caracterizar e diferenciar solos, estando associada principalmente ao tipo de óxidos de ferro predominante. Solos com colorações mais avermelhadas são resultantes da presença de hematita, enquanto que os

amarelos possuem predomínio de goethita (CORREA et al., 2008). Os principais fatores que favorecem a formação da hematita em relação a goethita no solo, são os maiores teores de ferro no material de origem, associado as condições de clima quente e úmido (SCHWERTMANN, 1988).

Nota-se ainda a expressão de gnaisses (58%), principal material formador dos Argissolos (PVA e PV), e de sedimentos holocênicos (19%), que contribuem para a formação de solos menos desenvolvidos (RY, CX, GX, SX); portanto, com contribuições variadas de minerais para os solos formados.

O G2 que apresenta os maiores teores de B e Cr, e baixos teores dos outros metais, é representado principalmente pela classe dos Latossolos Vermelho-Amarelo (66%). Esse grupo, ao contrário do G3, apresenta os maiores teores de argila, Al e Fe. No entanto, esta argila provavelmente é composta pelos minerais caulinita e gibbsita, caracterizando assim, a menor retenção dos metais nesses solos. Antonello et al. (2002), realizando levantamento mineralógico em solos do Estado do Rio de Janeiro, verificaram que nessa classe de solo para essas condições, há predomínio de caulinita e gibbsita na fração argila, e que estas ocorrem em quantidades equivalentes. A maior retenção de Cr, e conseqüentemente de B, pode ser explicada pela preferência do elemento em ser adsorvido pela caulinita, tal comportamento foi evidenciado por Covelo et al. (2007) ao estudarem a sorção de alguns metais tóxicos em solos.

O G3 que possui os menores teores de metais, e maior conteúdo de areia, é representado principalmente pelas classes Latossolo Vermelho-Amarelo (39%); Argissolo Vermelho-Amarelo (16%); Neossolos Litólico, Flúvico e Quartzarenico (14%); Espodossolo Humilúvico (13%). Os baixos teores de metais e alto conteúdo de areia, nas profundidades amostradas, deste grupo refletem principalmente o alto grau de lixiviação dos solos. É o grupo com maior quantidade de sedimentos (Holocênicos + Terciários = 37%), estando as amostras localizadas principalmente na região Norte do Estado. Nessa região ocorrem os sedimentos cenozóicos, constituídos por depósitos sedimentares terciários (Formação Barreiras) e os sedimentares quaternários holocênicos. A Formação Barreiras caracterizam-se por sedimentos areno-argilosos e argilo-arenosos inconsolidados, enquanto que os sedimentos quaternários são representados pelos depósitos colúvio-aluvionares; depósitos praias eólicos, marinhos e/ou lagunares; e pelos depósitos flúvio-lagunares (CEIVAP, 2011).

O G4, que reúne os solos com os maiores teores de metais (exceto B e Cr), apresenta em sua maioria solos pertencentes às classes Argissolo Vermelho (48%) e Argissolo Vermelho-Amarelo (17%), entretanto com proporção inversa ao G1. Diante do exposto, conclui-se que os solos com maior proporção hematita/goethita apresentam maior capacidade de retenção de metais, devido ao maior conteúdo de ferro. Ratificando, os resultados obtidos na análise de correlação de Spearman, que evidenciou correlação positiva e significativa do conteúdo de Fe com todos os metais analisados.

5.5.5 Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para os Solos do Rio de Janeiro

Na Tabela 32, estão apresentados os teores dos elementos B, Zn, Cr, Ba, Co, Cu, Ni e Pb, além dos teores de Al, Fe e Mn nos solos das regiões do Estado do Rio de Janeiro, representado pelas médias gerais e pelos percentis 75 e 90 para o conjunto total de amostras e para os quatro grupos de classificação.

Nesse trabalho, foi considerado o percentil 75 (P75), ou quartil superior, no estabelecimento dos VRQ, pelo mesmo motivo discutido anteriormente no capítulo II. Em que, a eliminação de 25% dos dados se torna mais apropriada, pois assegura maior e melhor avaliação ambiental, bem como, segurança à saúde humana. No entanto, a adoção de grupos

contempla melhor a variabilidade existente nas amostras e respectivas classes de solo, e apresenta maior homogeneidade dentro dos grupos. Dessa forma, é recomendado utilizar o percentil 75 dos grupos, ao invés do percentil 75 do conjunto geral, visto que tanto as situações mais restritivas como as mais permissivas estariam representadas (Tabela 32).

Os teores de B encontrados nos solos das regiões do Estado do Rio de Janeiro, tanto no percentil 75, quanto no percentil 90, são mais elevados que os teores de referência estabelecidos pelo COPAM (2011) para os solos de Minas Gerais, que é de $11,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Os maiores teores de B estão presentes nos solos do G2 (140 mg kg^{-1} no P75 e 152 mg kg^{-1} no P90), seguidos pelo G4, G1 e o G3 que apresentou os menores teores do elemento (86 mg kg^{-1} no P75 e 102 mg kg^{-1} no P90). Poucos estudos de teores naturais de B nos solos foram realizados, dessa forma, não foi possível comparar com resultados de outros Estados.

Os teores de Zn estabelecidos no P75 para os grupos G1, G2, G3 e G4 foram de 43, 25, 22 e 69 mg kg^{-1} respectivamente, em que apenas o G4 se apresentou acima do valor de referência estabelecido pela CETESB (2014), de 60 mg kg^{-1} , e pelo COPAM (2011), de $46,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Entretanto, este valor do G4 encontra-se dentro da faixa proposta por FADIGAS (2002), para solos brasileiros ($6 - 79 \text{ mg kg}^{-1}$), e abaixo dos valores da Europa Mediterrânea (83 mg kg^{-1}) (MICÓ et al., 2007) e da Holanda (140 mg kg^{-1}) (CETESB, 2001).

Os teores de Cr no P75, nos quatro grupos formados, foram inferiores aos propostos pelo COPAM (2011) para os solos de Minas Gerais (75 mg kg^{-1}) e por Martinez-Lladó et al. (2008), para os solos da Catalunha (Espanha) ($83,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, foram superiores, quando comparados aos resultados dos Estados da Paraíba ($28,8 \text{ mg kg}^{-1}$) (ALMEIDA JÚNIOR, 2014) e do Rio Grande do Norte ($30,94 \text{ mg kg}^{-1}$) (COSTA, 2013).

Os teores de Ba apresentaram grande variação, o P75 variou de 32 a 219 mg kg^{-1} nos grupos. Os valores do P75 dos grupos G3 e G2 (32 e 35 mg kg^{-1} , respectivamente) ficaram abaixo dos valores determinados para São Paulo ($75,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (CETESB, 2014), Minas Gerais ($93,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (COPAM, 2011), Rio Grande do Norte ($58,91 \text{ mg kg}^{-1}$) (COSTA, 2013) e Paraíba ($88,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (ALMEIDA JÚNIOR, 2014). Já os grupos G4 e G1 (219 e 170 mg kg^{-1} , respectivamente), apresentaram valores superiores ao Valor de Prevenção (150 mg kg^{-1}) estabelecido pela Resolução 420 do CONAMA (2009). Entretanto, os valores de Ba foram inferiores aos estabelecidos para os solos da Catalunha (669 mg kg^{-1}), China (469 mg kg^{-1}) e Inglaterra (492 mg kg^{-1}) (CAIRES, 2009).

Os teores de Co estabelecidos no P75 para os grupos G1, G2, G3 e G4 foram de 15, 6, 3 e 27 mg kg^{-1} , respectivamente. Os grupos G3 e G4 apresentaram valores próximos aos obtidos pelo COPAM (2011) ($6,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e por Paye (2008) para o Espírito Santo ($7,9 \text{ mg kg}^{-1}$). O G1 apresentou valores próximos aos obtidos para o Mato Grosso e Rondônia ($15,8 \text{ mg kg}^{-1}$) (SANTOS, 2011). Entretanto o G4, apresentou valores acima do Valor de Prevenção (25 mg kg^{-1}) preconizados pelo CONAMA (2009).

No geral, os teores de Cu foram baixos variando de 7- 35 mg kg^{-1} , sendo inferiores aos valores determinados pela CETESB (2005) (35 mg kg^{-1}) e pelo COPAM (49 mg kg^{-1}). Porém, superiores aos obtidos por Paye (2008) para os solos do Espírito Santo ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$).

Com relação ao elemento Ni, observa-se que os solos dos grupos G1, G2 e G3 apresentaram valores inferiores aos de Minas Gerais ($21,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e Rio Grande do Norte ($19,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, os teores do G4, assim como para Co, também ficaram acima do Valor de Prevenção (30 mg kg^{-1}) (CONAMA, 2009). Esse comportamento semelhante dos teores de Co e Ni sugere a ocorrência associada destes metais no ambiente, como já evidenciado na análise de correlação.

O elemento Pb, variou pouco entre os grupos (14 a 29 mg kg^{-1} no P75), estando dentro da faixa proposta por Fadigas (2002) ($3-40 \text{ mg kg}^{-1}$) e abaixo dos valores utilizados na Holanda (85 mg kg^{-1}) (CETESB, 2014) e Austrália (150 mg kg^{-1}) (Chen et al., 1998).

Entretanto, superior ao valor proposto para o Estado de São Paulo (13 mg kg⁻¹) (CETESB, 2014) e para Mato Grosso e Rondônia (10,3 mg kg⁻¹) (SANTOS, 2011).

Apesar de não serem diretamente referenciados em legislações ambientais, optou-se por incluir os teores naturais de Al, Fe e Mn na determinação dos VRQ. O conhecimento destes valores é de suma importância, pois, s como constituintes principais de rochas e sedimentos são importantes no estudo da geoquímica dos solos, inclusive indicando, indiretamente, os teores de outros metais tóxicos (BIONDI, 2010).

Não foi possível a análise comparativa dos teores de Al, pela ausência da determinação do elemento em estudos anteriores de teores naturais, para outras localidades. No entanto, os teores de Fe, que apresentaram correlação significativa com o Al, apresentaram nos 4 grupos valores abaixo dos reportados para o Estado do Rio Grande do Norte (COSTA, 2013), que foram de 73.530 mg kg⁻¹ e superiores aos da Paraíba (18.740 mg kg⁻¹). Este resultado, quanto aos teores de Fe, é coerente com o predomínio do gnaiss dente os materiais de origem dos solos (Tabela 30). Entretanto o Al é um elemento dominante, junto com o silício e o oxigênio, na estrutura dos minerais primários que compõem os materiais de origem indicados, bem como nos minerais que constituem a fração argila dos solos.

Nos grupos G2 e G3, os teores de Mn, apresentaram teores inferiores aos relatados para o Estado do Rio Grande do Norte (482 mg kg⁻¹) e para o Estado da Paraíba (350 mg kg⁻¹). Enquanto, os grupos G1 e G4 apresentaram teores superiores aos desses Estados, porém inferiores aos compilados por Cancela et al. (2004) para solos da Galícia, Espanha (1.733 mg kg⁻¹).

Nesse contexto, fica implícita a importância da proposição dos Valores de Referência de Qualidade por cada Estado da Federação, diante as grandes diferenças geomorfológicas, pedológicas e geológicas existentes, que refletem em diferentes teores naturais de metais tóxicos.

Além disso, os VRQs obtidos a partir de grupos de solos apresentaram diferenças substanciais, comparado ao procedimento regulado pela Resolução 420/2009 do CONAMA. Apesar de G2 e G3, apresentarem valores inferiores ou próximos aos obtidos quando se utiliza todo universo amostral para a maioria dos metais analisados, a existência de G1 e G4, que se destacam pelos valores superiores aos demais, indica o risco de desconsiderá-los como eventuais “*outliers*”. A importância da separação de grupos traduz-se, então, em vantagem para o gerenciamento de áreas contaminadas.

Tabela 32. Teores de metais tóxicos (mg kg⁻¹) nos solos de regiões do Estado do Rio de Janeiro. Médias gerais, percentis 75 e 90 do universo amostral, no conjunto total de amostras e na separação em quatro grupos

Metais	Total			G1			G2			G3			G4		
	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90
B	83	106	132	79	94	110	124	140	152	62	86	102	97	108	130
Zn	28	38	54	35	43	56	22	25	29	18	22	31	52	62	72
Cr	43	55	70	40	52	57	63	71	88	28	38	51	58	69	85
Ba	76	118	182	133	170	241	27	35	60	26	32	57	165	219	267
Co	8	12	19	11	15	17	4	6	9	2	3	5	21	27	33
Cu	13	16	29	13	17	24	10	13	17	6	7	13	35	35	49
Ni	12	16	27	14	18	23	9	12	17	5	7	10	28	33	37
Pb	16	21	26	19	23	25	17	20	24	11	14	18	23	29	34
Al	31.437	42.581	57.371	30.809	41.554	50.872	42.749	61.937	72.225	23.200	32.963	39.793	39.388	48.435	58.349
Fe	27.137	33.724	39.798	25.452	30.684	34.106	40.414	43.149	45.497	20.110	28.309	32.145	31.522	36.400	41.782
Mn	285	438	820	393	574	915	139	181	325	159	163	418	596	896	1.049

5.6 CONCLUSÕES

- A separação das amostras em quatro grupos expressou melhor a variabilidade existente no conjunto de solos das regiões estudadas do Estado do Rio de Janeiro;
- O G1, depois do G4, foi o grupo com os teores de metais mais elevados, este grupo foi influenciado pelos mesmos atributos que o G4, entretanto, observa-se também contribuição das bases Ca e Mg e da CTC.
- O Grupo 2 (G2) apresentou os teores mais altos de B e Cr, em que a maior contribuição neste grupo foi dos atributos argila, Al e Fe;
- O Grupo 3 (G3) apresentou os menores teores dos metais e encontram-se relacionados, com o alto conteúdo de areia e com os baixos teores de argila, Al, Fe e Mn;
- O Grupo 4 (G4) apresentou os teores mais altos de metais, exceto para o elemento B e Cr, e estão relacionados, principalmente, com os teores mais elevados de pH, K, Silte e Mn;
- As variáveis do solo K, CTC Al, Fe e Mn foram selecionadas para compor as funções de classificação dos grupos;
- As funções de classificação se mostraram como ferramenta adequada para a alocação de novas amostras nos grupos previamente estabelecidos;
- A adoção do percentil 75 nos grupos, para determinação dos VRQs, se mostrou mais adequada para as condições do estudo;
- As variações nos valores de referência, para os elementos analisados nos solos das regiões do Estado do Rio de Janeiro, em relação a outros estados e outros países, evidenciam a correção da decisão de estabelecer parâmetros de VRQ para cada Estado da Federação.

6. CONCLUSÕES GERAIS

- O método da Água Régia se mostrou como adequado para a extração de metais em solos com domínio de matéria orgânica, como os Organossolos;
- Para os Organossolos, a separação das amostras em três grupos expressou melhor a variabilidade existente nas distintas regiões do Brasil. As variáveis do solo Fe e C foram selecionadas para compor as funções de classificação dos grupos, obtidas a partir da análise discriminante;
- Para os solos das regiões do Estado do Rio de Janeiro, com variação de classes de solos e materiais de origem, a separação em quatro grupos foi mais adequada. As variáveis K, CTC, Al, Fe e Mn foram selecionadas para compor as funções de classificação dos grupos;
- O uso de técnicas multivariadas se mostrou uma ferramenta adequada e promissora para a obtenção de Valores de Referência de Qualidade.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No Brasil, nos últimos anos, as pesquisas para a obtenção dos Valores de Referência de Qualidade avançaram muito; entretanto, ainda são necessários muitos estudos e esforços por parte do governo e das instituições de pesquisa, no sentido de estabelecer pontos em comum para a obtenção de valores de referência e dos demais valores orientadores para cada Estado da Federação.

O estabelecimento dos valores orientadores significa, na prática, estabelecer parâmetros que permitam aos órgãos responsáveis autorizar, acompanhar e fiscalizar atividades potencialmente poluidoras, com impacto direto ou indireto no solo. No entanto, a padronização de uma metodologia universal de obtenção dos valores orientadores ainda está bem distante da realidade. Entretanto, a nível nacional, é fundamental que haja uniformização das metodologias de coleta, preparo e análise, para que os resultados gerados possam ser comparados e compilados em documentos oficiais e sirvam de base para normativas e resoluções, nos vários níveis de governo.

Para o estabelecimento dos VRQs de substâncias inorgânicas, a legislação brasileira preconiza o uso do percentil 75 ou 90 do universo amostral, sendo previamente retirados os valores anômalos (*outliers*) (CONAMA, 2009). No entanto, a determinação de VRQs a partir de critérios estatísticos simples, seja com base na média ou em percentis da distribuição de frequência dos dados, apresenta limitações. Além disso, a retirada de valores considerados *outliers*, pode representar outro erro. Visto que, podem ocorrer particularidades em uma área que poderão gerar valores naturais de elementos-traço acima dos observados para as demais áreas em estudo. Diante disso, o estabelecimento de faixas de concentração de referência, obtidas a partir de análises multivariadas, representa uma boa alternativa para minimizar tal problema.

Os resultados apresentados evidenciam as diferenças substanciais dos VRQs obtidos a partir de grupos de solos, comparado ao procedimento regulado pela Resolução 420/2009 do Conama. A importância da separação de grupos traduz-se, então, em vantagem para o gerenciamento de áreas contaminadas devendo ser considerado numa próxima reavaliação da referida Resolução.

Os Valores de Referência de Qualidade estabelecidos nesse estudo representam um avanço para o Estado do Rio de Janeiro. Porém estudos futuros devem ser realizados para o refinamento dos valores, onde todas as regiões devem ser representadas. Ressalta-se que as amostras de solos das regiões Serrana, Costa Verde e Centro-Sul Fluminense, já foram coletadas e se encontram em processo de análise no Laboratório de Química e Poluição do Solo (LQPS), no Departamento de Solos da UFRRJ.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, M. F. Extração e determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônomo. 135f. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.
- AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na Plataforma Continental Nordeste Oriental Brasileira. *Geochimica Brasiliensis*, v. 21, n° 3, p.304-323, 2007.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A.W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.
- ALLEONI, L.R.F. Adsorção de boro em podzólico e latossolos paulistas. 1996. 127p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, v. 27, n 4, p. 729-737, 2005.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. de. Teores naturais e Valores de Referência de Qualidade para metais pesados em solos do Estado da Paraíba. 2014 93f. (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2014.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELLO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (eds.). *Química e Mineralogia do Solo. Parte II – Aplicações*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, p.249-312, 2009.
- AMES, K.C.; PRYCH, E.A. Background concentrations of metals in soils from selected regions in the State of Washington. U.S.Geological Survey Water Resources. Investigations. Report. 95-4018. Tacoma, WA. 1995. 103p.
- 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.
- ANTONELLO, L. L.; WITTERN, K. P.; CLAESSEN, M. E. C.; BERTOLINO, L. C. Mineralogia e química de algumas unidades de solos do Estado do Rio de Janeiro. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento - Embrapa Solos*, 2002. 21p.
- BAKER, D.E.; AMACHER, M.L. Nickel, copper, zinc and cadmium. 2.ed. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R., eds. *Methods of soil analysis. Part 2*. Madison, American Society of Agronomy, p.323-335, 1982.
- BARRY, G.A.; CHUDEK, P.J.; BEST E.K.; MOODY, P.W. Estimating sludgapplication rates to land based on heavy metal and phosphorus sorptioncharacteristics of soil. *Water Research*, v. 29, p.2031- 2034, 1995.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, n.16).

BIONDI, C.M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. 2010. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2010.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRÍCIO NETA, A.B. & RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. Revista Brasileira de Ciencia do Solo, v 35, p. 1.057-1.066, 2011.

BRADFORD, G.R.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; BAKHTAR, D.; FRAMPTON, J.A.; WRIGHT, H. Background concentrations of trace and major elements in California soils. Kearney Foundation Special Report, University of California, Riverside, 1996.

BUFFA, E. V.; RATTO, S. E. Contenido pseudototal de cobre, cinc, hierro y manganeso como estimador del fondo geoquímico en suelos de La Llanura Chaco-pampeana de Córdoba, Argentina. CI. SUELO (ARGENTINA) 27(2): 185-198, 2009.

BURAK, D.L.; FONTES, M.P.F.; SANTOS, N.T.; MONTEIRO, L.V.S.; MARTINS, E.S.; BECQUER, T. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. Geoderma, v.160, p.131–142, 2010.

CAIRES, S. M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade. 2009. 304p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal Viçosa, Viçosa, MG, 2009.

CAMARGO, O. A; ALLEONI, L. R. F; CASAGRANDE, J. C. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. CNPq, FAPESP, POTAFOS, 2001.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES J. J.; CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. Comm. Soil Sci. and Plant. Anal. vol 34, p.547–557, 2003.

CANCELA, R. C., ABREU, C. A.; GONZÁLEZ, A. P. Heavy metal reference limitvalues proposol obtained from natural soils from the region of Galicia, Spain. Papers of Eurosoil, v.1, p.1–6, 2004.

CARVALHO FILHO, A.; LUMBRERAS, J. F; SANTOS, R. D. Os solos do Estado do Rio de Janeiro. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil: Rio de Janeiro. 1CD-Rom, 2000.

CARVALHO, S. R. L. de; Vilas-Boas, G. da S.; Fadigas, F.S. Estimativa da concentração de metais pesados em solos dos Tabuleiros do Recôncavo da Bahia. Cadernos de Geociências, n. 7, p. 63- 79, 2010.

CASTILHO, M.V. Comparação de dois métodos de análise química considerando a modelagem matemática da precisão. 136 f. Dissertação (Mestrado em Estatística). Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

CEIVAP – Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Seção 3: Geologia, Geomorfologia e Solos. In: Estudo de Impacto Ambiental – EIA, Infraestrutura do Distrito Industrial de São João da Barra. Rev. 00, maio, 2011. 67 p. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/downloads/eia%20rima/EIA%20%20DISJB/Volume%20II/VI.%20Diagnostico/VI.3.%20Geologia,%20Geomorfologia%20e%20Solos.pdf>>

CEPERJ – Centro Estadual de Estatística, Pesquisa e Formação de Servidores Públicos do Rio de Janeiro. Estado do Rio de Janeiro – Regiões de Governo. 2013. Disponível em: <http://www.ceperj.rj.gov.br/ceep/info_territorios/divis_regional.html 2013>

CEPERJ – Centro Estadual de Estatística, Pesquisa e Formação de Servidores Públicos do Rio de Janeiro. Mapa do Estado do Rio de Janeiro – Regiões de Governo. 2014. Disponível em: <http://www.ceperj.rj.gov.br/ceep/info_territorios/Reg%20Gov_2013.pdf>

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. Decisão da Diretoria nº195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 2005. 4p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de diretoria nº 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências, 2014. 4p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais).

CHANDER, K.; HARTMANN, G.; JOERGENSEN, R. G.; KHAN, K. S.; LAMERSDORF, N. Comparison of methods for measuring heavy metals and total phosphorus in soils contaminated by different sources. Archives of Agronomy and Soil Science Vol. 54, No. 4, p.413–422, 2008.

CHEN, M.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. Journal of Environmental Quality, v. 28, n. 4, p. 1173-1181, 1999.

CHEN, M.; MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 65: 491-499, 2001.

CHEN, M; MA, L.Q.; Harris, W. Background Concentrations of Trace Metals in Florida Surface Soils: Comparison of Four EPA Digestion Methods and Baseline Concentration of 15 Metals. (Annual Progress Report), University of Florida, 1998, 71p

CHEN, T.B.; WONG, J.W.C.; ZHOU, H.Y.; WONG, M.H. Assessments of trace metal distribution and contamination in surface soil of Hong Kong. Environmental Pollution, v. 96, p. 61-68, 1991.

CIDE - Centro de Informações e Dados do Rio de Janeiro. Mapa de uso e cobertura do solo: Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, escala 1:50.000. 2003.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. 2009. 16p.

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Diário do Executivo de Minas Gerais, 2011.

CORREA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros. R. Bras. Ci. Solo, v. 32, p.1017-1031, 2008.

COSTA, A.C.S.; KRUG, F.J.; OLIVEIRA, E.; NÓBREGA, J.A.; MATIAS, T.B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: KRUG, F.J. Ed. Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1.ed. Piracicaba, p.140-168, 2008.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A. & SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo 3º Edição, Porto Alegre: Evangraf, p.285, 2006.

COSTA, W. P. B. Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas. 2013. 121p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

COUTINHO, I. B. Sorção de zinco, cádmio, cobre e chumbo em Organossolos. 2014. 77f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2014.

DONAGEMMA, G.K.; CAMPOS, D.V.B.de; CALDERANO, S.B.; TEIXEIRA, W.G.; VIANA, J.H.M. Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

EBELING, A. G. Características Estruturais da Matéria Orgânica em Organossolos Háplicos. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

EBELING, A.G. Caracterização analítica da acidez em Organossolos. Rio de Janeiro, 2006. 88f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006.

EUROPA. Disposal and recycling routes for sewage sludge. Regulatory report, part 2. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001. p.64-137. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/sludge_disposal2.pdf> Acesso em: 30 de agosto de 2013.

FABRICIO NETA, A. B. Teores naturais de metais pesados em solos da Ilha de Fernando de Noronha. 49 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2012.

FADIGAS, F. S. Estimativa das concentrações naturais (pseudototal) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas de estatística multivariada. 116f. Tese (Doutorado em Agronomia- Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10, p. 699-705, 2006.

FONTANA, A. Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

GALVÃO, F. de A. D.; VAHL, L. C. Propriedades químicas de solos orgânicos do litoral do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. *Revista Brasileira de Agrociência*, v.2, nº 2, p. 131-135, 1996.

GIACHETTI, G., Sebastiani, L.: Metal accumulation in poplar plant grown with industrial wastes. - *Chemosphere* 64: 446-454, 2006.

GOUGH, L.P.; SEVERSON, R. C.; JACKSON, L.L. Baseline element concentrations in soils and plants, Bull Island, Cape Romain National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. *Water Air Soil Pollut.* 74:1-17, 1994.

GUO, G. L.; ZHOU, Q. X.; KOVAL, P. V.; BELOGOLOVA, G. A. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. *Australian Journal of Soil Research*, v.44, p.135-142, 2006.

HAIR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. & BLACK, W.C. *Análise multivariada de dados*. Trad. Adonai S. Sant’Anna e Anselmo C. Neto. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 600 p., 2005.

HSEU, Z.Y., CHEN, Z.S., TSAI, C.C., TSUI, C.C., CHENG, S.F., LIU, C.L., LIN, H.T. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. *Water Air Soil Pollut*, v.141, p.189–205, 2002.

HUGEN, C. Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina. 70 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Lages, SC, 2010.

IBGE. Censo Demográfico 2010 - Características da População e dos Domicílios. Resultados do Universo. Rio de Janeiro, 2011. 270p. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/caracteristicas_da_populacao/resultados_do_universo.pdf>. Acessado em: fevereiro de 2013.

ISO 11466 International Standard: Soil quality– Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03–01, 1995.

ISO 12914 International Standard. Soil quality - Microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements, 2012, 7p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. New York: Springer, 2007. 450 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KRUG, F.J., ed. Métodos de decomposição de amostras. In:WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 3., São Carlos, 2000. 149p

LAVADO, R.S.; PORCELLI, C.A. Contents and main fractions of trace elements in Typic Argiudolls of the Argentinean Pampas. Chem. Speciation and Bioavailability 12, 67–70, 2000.

LAVADO, R.S.; RODRÍGUEZ, M.B.; SCHEINER, S.D.; TABOADA, M.A.; RUBIO, G.; ALVAREZ, R.; ALCONADA, M.; ZUBILLAGA, M.S. Heavy metals in soils of Argentina: Comparison between urban and agricultural soils. Comm. in Soil Science and Plant Analysis 29, 1913–1917, 1998.

LAVADO, R.S.; ZUBILLAGA, M.S.; ALVAREZ, R.; TABOADA, M.A. Baseline Levels of Potentially Toxic Elements in Pampas Soils. Soil and Sediment Contamination, 13:329–339, 2004.

LEMONS, S. Métodos convencionais de preparo de amostras por via úmida. Aula 3 – Apresentação. Universidade Federal da Paraíba, 2011.

MALAVOLTA, E., 1994, Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, Produquímica, 153pp.

MARTINEZ-LLADÓ, X.; VILÀ, M.; MARTÍ, V.; ROVIRA, M.; DOMÈNECH, J.A.; PABLO, J. Trace Element Distribution in Topsoils in Catalonia: Background and Reference Values and Relationship with Regional Geology. Environmental Engineering Science, v. 25, n. 6, p. 863- 878, 2008.

MATTOS, A. G. Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados em solos da Região do Médio Paraíba – RJ. 2014. 57f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. Química Nova, v. 31, n°. 3, p.556-561, 2008. MEURER, E. J.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo, 4a Edição, Porto Alegre: Evangraf, p.108-148, 2008.

MEURER, E. J.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solo. In: 3ed. Fundamentos de química do solo. Porto Alegre: Evangraf, 2006, 285p.

MICÓ, C.; PERIS, M.; RECATALÁ, L.; SÁNCHEZ, J. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region Science of The Total Environment V. 378, n°1-2, p. 13-17, 2007

MILLER, J.N.; MILLER, J.C. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 5th ed. Pearson Education Limited, Harlow, UK, 2005, 267p.

MILLIGAN, G.W., COOPER, M.C An examination of procedures for determining the number of cluster in a data set. Psychometrika v.50, p.159-179, 1985.

MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. A conditioned Latin hypercube method for sampling in the presence of ancillary information. Computers & Geoscience, v.32, p.1378–1388, 2006.

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002.

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709 - San Joaquin Soil. Baseline Trace Element Concentrations. Certificate Issue Date: 18 July 2003.

OLIVEIRA T. S., COSTA L. M. Metais pesados em solos de uma topolitoseqüência do Triângulo Mineiro. Revista Brasileira de Ciência do Solo, p.785-796, 2004.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends, J. Braz. Chem. Soc., v.14, p.174-182, 2003.

PAYE, H. S.; VARGAS, J. W.; MELLO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. R. Bras. Ci. Solo, v. 36, p.1031- 1041, 2012.

PAYE, H. S. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. 55f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B.; FRANÇA, M. M.. Valores de referencia de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. R. Brasileira de Ciência do Solo, v.34, p.2041- 2051, 2010.

PELOZATO, M.; HUGEN, C.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; SILVEIRA, C. B.; MIQUELLUTI, D. J.; SOUZA, M. C. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. Revista de Ciências Agroveterinárias. Lages, v. 10, n. 1, p. 54-61, 2011.

PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; VALLADARES, G.S. Organossolos: Ocorrência, gênese, classificação, alterações pelo uso agrícola e manejo. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, Á.P.; CARDOSO, E.J. (Org.). Tópicos em Ciência do Solo. 4.ed. Viçosa v.4, p.233-276 , 2005.

PÉREZ, D.V.; SANTOS, F.A.; SANTOS, F.T.; ESCALEIRA, V.; BIANCHI, S.; PEREIRA, N.R. Comparação de métodos de digestão para determinação de metais em amostras de solos provenientes do estado do Mato Grosso do Sul. 17º Encontro Nacional de Química Analítica – Belo Horizonte, 06 a 09 de outubro de 2013.

PIERANGELI, M. A. P.; EGUCHI, E. S.; RUPPIN, R. F.; Vieira, F.V; COSTA, R. B. F.. Teores de As, Pb, Cd e Hg e fertilidade de solos da região do Vale do Alto Guaporé, sudoeste do estado de Mato Grosso. *Acta Amazonica*, vol. 39, p. 59-67, 2009.

PIRES, A. M. M; MATTIAZZO, M. E. Cinética de solubilização de metais pesados por ácidos orgânicos em solos tratados com lodo de esgoto. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, v. 31, p. 143-151. 2007.

PLIESKI, G. L. do A.; EBELING, A. G.; ANJOS L. H. C. dos; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S. Avaliação de métodos analíticos para determinar acidez em solos com alto teor de matéria orgânica. *REVISTA UNIVERSIDADE RURAL, Série Ciências da Vida*, v. 24, n.2, p.15-21, Julho-Dezenbro, 2004.

SALDANHA, M.F.C.; PÉREZ, D.V.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros. *EMBRAPA – CNPS*, n.1, p.1-10, 1997. Disponível em: http://www.cnps.embrapa.br/publicacoes/pdfs/pesquisaand_011997.pdf. Acesso em: 08 de março de 2012.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3a ed. Brasília, DF: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; 2013. 353p.

SANTOS, S. N. Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia. 101 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2011.

SAS Institute Inc. SAS Online Doc® 9.2. Cary, NC: SAS Institute Inc, 2010.

SAS Institute. SAS: User`s guide: statistics. Versão 8.2. 6 ed. SAS Institute Inc., Cary, 2002.

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, v. 462, p. 59-72, 2002.

SCHWERTMANN, U. Ocurrence and formation of iron oxides in varius pedoenvironments. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, V. Iron in soils and clay minerals. Dardrecht: Reidel Publishing Company, p. 267-308, 1988.

SILVA, A. C.; HORÁK, I.; CORTIZAS, A. M.; VIDAL-TORRADO, P.; RACEDO, J. R.; GRAZZIOTTI, P. H.; SILVA, E. B.; FERREIRA, C. A. Turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional – MG. I – Caracterização e Classificação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.33, p.1385-1398, 2009.

SILVA, F. C.; NETO, J. W.; ZANFELICI, M. R. Comparação metodológica para abertura de resíduos sólidos orgânicos urbanos na determinação dos teores totais de metais pesados. *International Conference on Engineering and Computer Education*, São Paulo, p. 501-504, 2007.

SILVA, L. C.; SILVA, H. C. Geologia do Estado do Rio de Janeiro. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil : Rio de Janeiro. 1CD Rom, 2000.

SIPOS, P.; NÉMETH, T.; KIS, V.K.; MOHAI, I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*, v. 73, p. 461–469, 2008.

SOARES, M.R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. 2004. 202p.

SODRÉ, F. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GRASSI, M. T. Digestão fotoquímica, assistida por micro-ondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. *Quim. Nova*, v. 27, n° 5, p. 695-700, 2004.

SPARKS, D.L. *Environmental soil chemistry*. 2.ed. San Diego, Academic Press, 2002. 353p.

TREVISAN, E. Classificação e caracterização de horizontes orgânicos sob povoamentos de Pinus taeda L. na região de Ponta Grossa - PR -1a Aproximação. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Curitiba, PR, 1992.

URE, A. M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, p.40-80, 1990.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996a. 12p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3052 - Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1996b. 20p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1. Washington, DC, 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Acid Extraction of Sediments, Sludges, and Soils (EPA 3050). Revision 1, 2008. 14p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051 - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1994. 14p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Soil screening guidance: Technical background document. Washington, Office of Solid Waste and Emergency Response. 1996c. 168p.

VALLADARES, G. S. Caracterização de Organossolos, Auxílio à sua classificação. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2003.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; EBELING, A. G. Caracterização de solos brasileiros com elevados teores de material orgânico. *Magistra*, Cruz das Almas-BA, v.20, n.1, p.95-104, jan./mar., 2008.

VISSER, W.J.F. Contaminated land policies in some industrialized countries. 2 ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee, 1994. 149p

VROM - Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Soil Remediation Circular. The Hague, The Netherlands. 2009. Disponível em: <<http://www.esdat.com.au/Environmental%20Standards/Dutch/ENGELSE%20versie%20circul%20aire%20Bodemsanering%202009.pdf>> Acesso em agosto de 2013.

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. Intervention values and target values: soil quality standards. The Hague: VROM, 1994, 19p. (DBO/07494013)

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. Commun. In Soil Sci. Plant Anal., v.19, n.13, p.1467-1476, 1988.

ZHELJAZKOV, V. D.; WARMAN, P. R. Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts. Compost Science and Utilization, v.10, p.197-203, 2002.

9. ANEXO

Tabela 33. Análise química e granulométrica das amostras de solo em duas profundidades

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
1A	S000	0-20	5,7	2,0	72,0	3,1	1,3	0,0	4,6	0,0	1,5	6,1	1,4	23,6	576	134	290
1B	S000	20-40	5,8	2,0	41,0	2,5	1,1	0,0	3,7	0,0	0,8	4,5	0,8	13,3	339	108	553
2A	S001	0-20	5,5	3,0	86,0	2,6	1,4	0,1	4,3	0,1	2,4	6,7	1,4	23,6	483	142	375
2B	S001	20-40	5,6	2,0	36,0	2,6	1,0	0,1	3,8	0,0	1,6	5,4	1,1	18,3	577	93	330
3A	S002	0-20	4,4	3,0	22,0	0,2	0,1	0,2	0,5	1,3	2,8	3,3	1,1	19,1	489	93	418
3B	S002	20-40	4,7	1,0	10,0	0,2	0,1	0,0	0,3	1,1	1,8	2,1	0,9	15,0	499	77	424
4A	S004	0-20	6,7	9,0	174,0	16,4	15,0	22,3	54,2	0,0	0,0	54,2	1,0	17,4	134	546	320
4B	S004	20-40	7,0	7,0	124,0	9,2	8,8	18,6	36,9	0,0	0,0	36,9	0,4	6,7	515	379	106
5A	S006	0-20	4,9	2,0	95,0	0,8	0,7	0,0	1,8	0,5	3,6	5,4	1,3	22,8	413	138	449
5B	S006	20-40	5,4	3,0	29,0	1,0	0,7	0,0	1,8	0,1	1,7	3,5	0,7	11,7	354	92	554
6A	S007	0-20	6,0	2,0	88,0	3,4	1,4	0,0	5,1	0,0	2,0	7,1	1,3	22,8	366	247	387
6B	S007	20-40	6,3	1,0	29,0	3,5	1,0	0,0	4,6	0,0	1,7	6,3	1,2	20,0	408	207	385
7A	S008	0-20	6,7	13,1	663,0	11,7	2,9	0,3	16,6	0,0	2,0	18,6	2,6	45,5	536	258	206
7B	S008	20-40	7,5	4,5	454,8	8,4	3,6	0,3	13,4	0,0	0,0	13,4	1,0	16,6	108	484	408
8A	S013	0-20	5,8	3,0	57,0	2,5	0,9	0,1	3,6	0,0	3,6	7,2	1,7	29,5	606	220	174
8B	S013	20-40	5,8	1,0	17,0	2,3	0,6	0,1	3,0	0,1	2,0	5,0	0,9	15,9	569	178	253
9A	S014	0-20	4,8	3,0	86,0	0,7	0,4	0,1	1,4	1,5	4,7	6,1	1,3	22,8	448	160	392
9B	S014	20-40	4,7	2,0	60,0	0,4	0,2	0,1	0,8	2,2	5,1	5,9	1,3	22,8	462	150	388
10A	S018	0-20	5,6	8,0	88,0	1,7	1,5	0,0	3,5	0,1	3,7	7,2	2,3	39,3	405	180	415
10B	S018	20-40	5,1	1,0	17,0	0,2	0,1	0,0	0,4	0,4	2,6	3,0	0,9	15,0	474	114	412
11A	S018	0-20	6,5	6,0	79,0	7,4	0,5	0,1	8,2	0,0	2,0	10,2	2,3	39,3	570	257	173
11B	S018	20-40	5,3	3,0	110,0	1,5	0,2	0,1	2,0	1,5	3,7	5,7	0,9	15,0	224	589	187

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
12A	S025	0-20	5,5	2,0	7,0	0,6	0,6	0,5	1,7	0,2	2,8	4,5	0,6	11,0	834	59	107
12B	S025	20-40	5,4	4,0	45,0	1,2	0,6	0,7	2,6	0,2	4,2	6,8	1,3	22,8	774	108	118
13A	S026	0-20	5,8	9,0	22,0	0,5	0,3	0,02	0,9	0,4	1,5	2,4	0,73	12,6	822	28	150
13B	S026	20-40	5,4	3,0	10,0	0,6	0,2	0,02	0,8	0,6	1,7	2,5	0,64	11,0	689	43	268
14A	S027	0-20	5,4	3,0	26,0	1,5	0,5	0,06	2,1	0,7	4,1	6,2	1,77	30,5	343	163	494
14B	S027	20-40	5,6	4,0	10,0	1,2	0,1	0,05	1,4	0,6	3,4	4,8	1,16	20,0	298	107	595
15A	S030	0-20	5,5	2,0	86,0	4,4	1,8	0,06	6,5	0,0	1,6	8,1	1,32	22,8	530	206	264
15B	S030	20-40	5,8	2,0	43,0	4,4	1,9	0,02	6,4	0,0	1,7	8,1	1,11	19,1	526	209	265
16A	S033	0-20	6,0	6,0	72,0	3,5	1,0	0,0	4,7	0,0	5,2	9,9	2,4	41,7	605	145	250
16B	S033	20-40	5,6	2,0	41,0	0,5	0,3	0,1	1,0	0,5	7,2	8,2	1,9	32,6	569	136	295
17A	S034	0-20	5,6	13,0	7,0	0,5	0,1	0,23	0,8	0,7	3,6	4,4	1,37	23,6	857	13	130
17B	S034	20-40	5,3	7,0	29,0	1,0	0,2	0,21	1,5	1,6	10,6	12,1	3,48	60,0	538	123	339
18A	S036	0-20	5,7	3,0	48,0	2,4	1,6	0,05	4,2	0,0	1,9	6,1	1,59	27,4	645	108	247
18B	S036	20-40	5,9	3,0	14,0	2,6	1,1	0,04	3,8	0,0	1,1	4,9	0,77	13,3	384	92	524
19A	S037	0-20	6,3	5,0	57,0	11,3	3,1	1,56	16,1	0,0	1,7	17,8	2,87	49,5	454	187	359
19B	S037	20-40	6,6	1,0	14,0	4,1	1,3	1,80	7,2	0,0	0,0	7,2	0,96	16,6	685	123	192
20A	S038	0-20	5,0	4,0	112,0	1,0	0,8	0,06	2,1	0,4	3,7	5,8	1,42	24,5	354	148	498
20B	S038	20-40	4,5	3,0	26,0	0,9	0,5	0,04	1,5	0,7	3,0	4,5	1,16	20,0	303	128	569
21A	S045	0-20	5,5	5,0	148,0	2,2	2,7	0,07	5,3	0,1	2,2	7,5	1,37	23,6	359	184	457
21B	S045	20-40	5,8	2,0	24,0	1,5	2,9	0,04	4,5	0,0	1,3	5,8	0,60	10,3	246	253	501
22A	S046	0-20	5,6	2,0	79,0	2,2	1,1	0,01	3,5	0,0	1,3	4,8	1,32	22,8	532	116	352
22B	S046	20-40	6,1	2,0	33,0	1,2	0,6	0,04	1,9	0,0	0,0	1,9	0,60	10,3	520	86	394
23A	S047	0-20	4,8	2,0	17,0	0,4	0,1	0,02	0,6	0,9	3,0	3,6	1,21	20,9	940	1	59
23B	S047	20-40	5,3	2,0	5,0	0,1	0,1	0,01	0,2	0,4	1,2	1,4	0,47	8,1	987	5	8
24A	S048	0-20	5,3	3,0	88,0	0,6	0,6	0,0	1,5	0,6	4,9	6,4	1,4	24,5	779	181	40
24B	S048	20-40	5,4	1,0	41,0	0,1	0,2	0,0	0,4	1,4	4,9	5,3	0,8	14,1	536	86	378

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	-----cmolc dm ⁻³ -----							C	MO	Areia	Silte	Argila
						Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC					
25A	S050	0-20	5,1	3,0	14,0	0,2	0,1	0,03	0,4	1,0	3,4	3,8	1,26	21,7	899	6	95
25B	S050	20-40	5,2	2,0	5,0	0,1	0,1	0,02	0,2	1,0	3,7	3,9	0,96	16,6	894	7	99
26A	S051	0-20	5,9	3,0	33,0	2,0	1,4	0,1	3,6	0,2	2,6	6,2	1,3	21,7	596	156	248
26B	S051	20-40	6,0	2,0	14,0	1,5	1,6	0,1	3,2	0,3	2,0	5,2	0,8	13,3	546	161	293
27A	S052	0-20	5,0	3,0	31,0	0,4	0,2	0,0	0,7	1,8	6,0	6,7	1,3	22,8	608	99	293
27B	S052	20-40	4,5	1,0	7,0	0,1	0,1	0,0	0,3	2,3	4,9	5,2	0,9	15,9	597	77	326
28A	S056	0-20	5,4	6,0	52,0	4,1	1,6	0,10	5,9	0,0	3,0	8,9	1,37	23,6	347	375	278
28B	S056	20-40	5,8	8,0	26,0	3,1	1,2	0,07	4,4	0,0	1,5	5,9	0,77	13,3	627	197	176
29A	S057	0-20	6,6	34,0	110,0	8,4	2,1	0,1	10,9	0,0	1,6	12,5	1,7	28,4	438	236	326
29B	S057	20-40	6,5	4,0	36,0	7,7	2,6	0,2	10,6	0,0	2,1	12,7	1,0	17,4	123	251	626
30A	S058	0-20	4,5	5,0	112,0	0,4	0,8	0,0	1,5	1,6	5,5	7,0	1,6	27,4	574	220	206
30B	S058	20-40	4,3	2,0	64,0	0,1	0,1	0,0	0,4	1,7	4,2	4,6	1,0	16,6	581	205	214
31A	S059	0-20	5,0	2,0	36,0	0,3	0,3	0,0	0,7	1,5	5,8	6,5	1,7	29,5	566	129	305
31B	S059	20-40	5,0	1,0	14,0	0,1	0,1	0,0	0,3	1,5	5,6	5,9	1,3	22,8	349	156	495
32A	S062	0-20	5,9	4,0	33,0	2,8	0,8	0,1	3,7	0,2	4,4	8,1	2,1	35,9	520	267	213
32B	S062	20-40	5,4	1,0	10,0	0,4	0,5	0,1	1,0	1,4	5,0	6,0	0,9	15,9	500	236	264
33A	S063	0-20	5,5	7,0	29,0	2,6	1,5	0,5	4,7	0,2	4,6	9,3	1,4	23,6	660	139	201
33B	S063	20-40	5,5	4,0	14,0	2,6	1,6	0,6	4,8	0,2	3,9	8,7	1,1	19,1	668	145	187
34A	S064	0-20	6,1	2,0	126,0	2,7	1,1	0,0	4,2	0,0	4,2	8,4	1,1	18,3	346	256	398
34B	S064	20-40	6,1	2,0	31,0	2,6	1,0	0,0	3,7	0,0	3,3	7,0	0,8	13,3	319	215	466
35A	S067	0-20	5,4	3,0	69,0	0,9	0,6	0,1	1,8	0,6	4,4	6,2	1,7	28,4	681	125	194
35B	S067	20-40	5,0	1,0	19,0	0,3	0,2	0,0	0,6	1,7	3,6	4,2	1,0	16,6	689	115	196
36A	S068	0-20	5,7	5,0	31,0	2,6	2,3	0,07	5,0	0,0	1,7	6,7	1,26	21,7	558	182	260
36B	S068	20-40	6,2	1,0	14,0	3,1	1,7	0,10	4,9	0,0	1,7	6,6	1,06	18,3	478	199	323
37A	S070	0-20	5,9	2,0	38,0	1,5	1,5	0,06	3,2	0,0	1,3	4,5	1,21	20,9	664	179	157
37B	S070	20-40	5,8	1,0	14,0	0,9	0,4	0,04	1,4	0,0	1,3	2,7	0,64	11,0	713	127	160

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	%	g dm ⁻³
38A	S073	0-20	4,8	6,0	79,0	0,4	0,1	0,1	0,8	4,1	16,3	17,1	3,3	56,7	400	216	384
38B	S073	20-40	4,9	1,0	29,0	0,1	0,1	0,0	0,3	4,4	11,1	11,4	1,8	30,5	410	239	351
39A	S075	0-20	4,3	6,0	26,0	0,1	0,1	0,0	0,3	2,8	8,6	8,9	1,7	29,5	523	97	380
39B	S075	20-40	4,2	2,0	14,0	0,1	0,1	0,0	0,3	2,6	5,7	6,0	1,2	20,9	487	92	421
40A	S077	0-20	5,0	3,0	50,0	0,7	0,2	0,1	1,1	0,6	5,3	6,4	1,8	31,5	506	250	244
40B	S077	20-40	5,2	1,0	14,0	0,1	0,1	0,0	0,3	0,6	3,3	3,6	0,9	15,9	467	195	338
41A	S078	0-20	5,4	9,0	79,0	1,8	1,3	0,0	3,3	0,2	5,1	8,4	1,8	31,5	426	181	393
41B	S078	20-40	4,9	3,0	26,0	0,2	0,2	0,0	0,5	1,3	4,9	5,4	1,1	19,1	443	138	419
42A	S081	0-20	5,1	13,0	17,0	0,5	0,2	0,03	0,8	0,4	1,6	2,4	0,77	13,3	970	0	30
42B	S081	20-40	5,4	2,0	5,0	0,1	0,1	0,01	0,2	0,1	0,0	0,2	0,27	4,7	992	0	8
43A	S083	0-20	5,4	2,0	69,0	1,6	1,0	0,02	2,8	0,2	2,8	5,6	1,59	27,4	434	248	318
43B	S083	20-40	5,7	1,0	17,0	1,5	0,8	0,01	2,4	0,0	1,4	3,8	0,87	15,0	271	167	562
44A	S085	0-20	7,5	4,0	10,0	7,0	0,5	0,22	7,7	0,0	0,0	7,7	1,21	20,9	804	51	145
44B	S085	20-40	7,4	13,0	5,0	3,9	0,4	0,06	4,4	0,0	0,0	4,4	0,96	16,6	833	35	132
45A	S086	0-20	5,0	4,0	91,0	0,8	0,2	0,1	1,3	1,3	6,6	7,9	1,9	32,6	516	191	293
45B	S086	20-40	5,0	2,0	26,0	0,1	0,1	0,1	0,3	1,7	6,0	6,3	1,4	23,6	538	162	300
46A	S087	0-20	6,0	4,0	72,0	2,2	0,8	0,0	3,2	0,1	3,6	6,8	1,9	32,6	522	214	264
46B	S087	20-40	5,3	2,0	14,0	0,4	0,1	0,0	0,6	0,5	3,7	4,3	1,1	18,3	590	155	255
47A	S088	0-20	6,0	2,0	17,0	1,0	0,6	0,04	1,7	0,0	1,8	3,5	1,06	18,3	397	129	474
47B	S088	20-40	5,4	1,0	10,0	1,1	0,4	0,03	1,6	0,2	1,7	3,3	1,01	17,4	373	129	498
48A	S089	0-20	5,6	1,0	14,0	1,6	0,4	0,0	2,1	0,0	1,6	3,7	0,9	15,9	440	141	419
48B	S089	20-40	5,3	1,0	33,0	0,6	0,3	0,0	1,0	0,2	1,1	2,1	0,8	14,1	629	102	269
49A	S090	0-20	5,4	2,0	36,0	1,8	1,2	0,0	3,1	0,0	1,5	4,6	1,3	22,8	679	138	183
49B	S090	20-40	5,8	2,0	17,0	2,1	0,8	0,0	3,0	0,0	0,8	3,8	0,9	15,0	706	120	174
50A	S093	0-20	5,6	2,0	55,0	0,8	0,4	0,0	1,4	0,2	3,0	4,4	1,3	22,8	401	209	390
50B	S093	20-40	5,7	3,0	12,0	0,2	0,2	0,0	0,5	0,0	1,0	1,5	0,6	11,0	419	219	362

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	%	g dm ⁻³
51A	S094	0-20	5,6	4,0	55,0	2,3	1,0	0,0	3,5	0,0	1,4	4,9	1,4	23,6	499	150	351
51B	S094	20-40	6,2	1,0	10,0	1,7	0,8	0,0	2,5	0,0	0,0	2,5	0,7	11,7	657	85	258
52A	S097	0-20	7,2	13,0	456,0	4,1	1,8	0,0	7,1	0,0	0,6	7,7	1,5	25,5	634	193	173
52B	S097	20-40	6,0	4,0	216,0	2,2	1,7	0,1	4,5	0,0	2,5	7,0	1,0	17,4	619	212	169
53A	S100	0-20	5,8	4,0	141,0	2,5	1,8	0,0	4,7	0,0	1,9	6,6	1,8	31,5	365	202	433
53B	S100	20-40	6,1	4,0	19,0	1,3	1,2	0,0	2,6	0,0	3,0	5,6	0,5	8,1	262	157	581
54A	S101	0-20	5,0	4,0	76,0	0,8	0,4	0,1	1,4	1,7	8,7	10,1	2,3	39,3	474	167	359
54B	S101	20-40	5,1	1,0	14,0	0,1	0,1	0,0	0,3	1,7	5,3	5,6	1,2	20,9	349	167	484
55A	S102	0-20	6,2	3,0	384,0	7,2	2,7	0,0	10,9	0,0	3,6	14,5	1,3	22,8	440	233	327
55B	S102	20-40	6,6	2,0	156,0	7,6	3,9	0,1	12,0	0,0	3,4	15,4	0,8	14,1	368	196	436
56A	S103	0-20	4,9	2,0	26,0	0,3	0,2	0,0	0,6	2,1	4,8	5,4	1,2	20,9	672	94	234
56B	S103	20-40	4,4	1,0	10,0	0,1	0,1	0,0	0,2	2,1	6,0	6,2	0,7	12,6	566	88	346
57A	S104	0-20	4,4	10,0	69,0	1,8	1,3	0,1	3,4	2,3	9,2	12,6	1,9	32,6	277	244	479
57B	S104	20-40	4,7	2,0	17,0	1,1	0,6	0,1	1,8	4,5	13,0	14,8	2,1	35,9	53	289	658
58A	S107	0-20	4,9	2,0	12,0	0,4	0,3	0,0	0,8	0,8	3,4	4,2	0,9	15,0	691	66	243
58B	S107	20-40	4,7	1,0	5,0	0,3	0,1	0,0	0,4	1,3	3,7	4,1	0,6	10,3	502	78	420
59A	S109	0-20	5,9	6,0	43,0	5,6	1,4	0,1	7,2	0,0	3,1	10,3	1,7	28,4	404	276	320
59B	S109	20-40	5,6	1,0	24,0	3,5	1,2	0,0	4,8	0,3	2,9	7,7	1,1	18,3	217	316	467
60A	S110	0-20	5,7	2,0	22,0	4,5	1,4	0,0	6,0	0,0	2,5	8,5	1,2	20,9	444	204	352
60B	S110	20-40	6,1	2,0	17,0	6,0	0,9	0,0	7,0	0,0	2,5	9,5	1,1	19,1	496	180	324
61A	S111	0-20	3,3	12,0	19,0	1,5	1,3	0,3	3,1	3,0	12,7	15,8	4,0	69,3	685	83	232
61B	S111	20-40	3,6	5,0	5,0	0,6	0,5	0,1	1,2	1,4	2,5	3,7	0,8	13,3	944	15	41
62A	S112	0-20	5,7	1,0	45,0	2,3	1,2	0,1	3,7	0,4	5,1	8,8	1,8	31,5	436	276	288
62B	S112	20-40	5,6	1,0	10,0	1,2	0,6	0,0	1,9	0,8	4,2	6,1	1,3	21,7	302	192	506
63A	S114	0-20	5,7	11,0	110,0	3,8	2,3	0,1	6,4	0,0	3,3	9,7	1,7	29,5	681	197	122
63B	S114	20-40	6,4	3,0	156,0	1,5	2,1	0,0	4,0	0,0	0,5	4,5	0,4	6,0	879	85	36

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
64A	S115	0-20	5,0	2,0	45,0	2,6	0,9	0,0	3,6	0,0	2,5	6,1	1,0	16,6	687	136	177
64B	S115	20-40	5,4	1,0	33,0	2,2	0,5	0,1	2,8	0,0	2,5	5,3	0,6	10,3	612	146	242
65A	S116	0-20	5,3	3,0	2,6	0,2	0,1	0,0	0,3	2,0	5,1	5,4	1,4	23,6	530	192	278
65B	S116	20-40	5,1	1,0	10,0	0,1	0,1	0,0	0,3	1,8	4,9	5,2	1,1	19,1	516	135	349
66A	S121	0-20	4,4	40,0	69,0	1,3	0,8	0,2	2,5	2,7	9,5	12,0	1,5	26,4	609	127	264
66B	S121	20-40	4,0	23,0	19,0	0,2	0,1	0,1	0,5	3,5	9,0	9,5	1,2	20,9	671	103	226
67A	S122	0-20	4,8	36,0	31,0	0,9	0,4	0,0	1,4	0,1	2,5	3,9	0,8	14,1	888	36	76
67B	S122	20-40	5,1	77,0	10,0	0,2	0,1	0,0	0,3	0,2	2,5	2,8	0,3	5,3	962	0	38
68A	S128	0-20	5,9	3,0	64,0	0,6	0,4	0,0	1,2	1,7	7,4	8,6	1,9	32,6	461	193	346
68B	S128	20-40	4,7	1,0	19,0	0,1	0,1	0,0	0,3	2,0	5,5	5,8	0,9	15,9	465	151	384
69A	S132	0-20	5,3	4,0	186,0	2,5	2,1	0,0	5,1	0,0	2,5	7,6	1,4	24,5	532	181	287
69B	S132	20-40	5,6	2,0	26,0	1,8	1,5	0,0	3,4	0,0	2,5	5,9	0,7	12,6	394	127	479
70A	S134	0-20	5,6	5,0	52,0	3,1	0,9	0,2	4,3	0,1	2,5	6,8	0,8	14,1	355	248	297
70B	S134	20-40	5,8	4,0	17,0	4,3	1,2	0,1	5,7	0,0	2,5	8,2	0,6	11,0	335	344	321
71A	S135	0-20	5,7	2,0	26,0	2,6	0,7	0,1	3,4	0,0	3,6	7,0	1,1	19,1	511	238	251
71B	S135	20-40	5,8	2,0	14,0	2,9	0,5	0,0	3,5	0,0	2,5	6,0	0,6	11,0	340	230	430
72A	S136	0-20	6,6	7,0	95,0	23,3	13,6	1,8	38,9	0,0	3,9	42,8	3,8	65,2	78	340	582
72B	S136	20-40	6,9	4,0	74,0	21,9	14,8	3,3	40,2	0,0	3,0	43,2	3,0	50,9	51	325	624
73A	S138	0-20	5,8	4,0	33,0	3,6	1,6	0,0	5,3	0,0	2,7	8,0	1,2	20,0	498	237	265
73B	S138	20-40	6,1	2,0	17,0	4,2	1,6	0,0	5,9	0,0	2,5	8,4	0,7	12,6	408	213	379
74A	S139	0-20	5,3	2,0	67,0	0,6	1,0	0,0	1,8	0,2	2,8	4,6	1,1	18,3	538	151	311
74B	S139	20-40	5,6	1,0	33,0	0,6	1,3	0,0	2,0	0,0	2,4	4,4	0,6	9,7	262	175	263
75A	S142	0-20	6,7	34,0	33,0	14,7	4,7	0,2	19,7	0,0	3,6	23,3	1,9	32,6	481	294	225
75B	S142	20-40	6,4	9,0	12,0	11,8	3,3	0,2	15,3	0,0	3,2	18,5	0,8	13,3	407	301	292
76A	S144	0-20	5,1	2,0	152,0	0,7	0,8	0,0	1,9	0,0	2,3	4,2	0,6	10,3	302	216	482
76B	S144	20-40	4,8	1,0	81,0	0,3	0,4	0,0	0,9	0,3	2,3	3,2	0,3	4,7	300	183	517

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	%	g dm ⁻³
77A	S148	0-20	5,6	20,0	67,0	7,9	1,7	1,2	11,0	0,0	4,1	15,1	2,4	40,5	397	221	382
77B	S148	20-40	5,9	12,0	29,0	7,2	2,0	1,3	10,5	0,0	2,5	13,0	1,3	21,7	204	364	432
78A	S153	0-20	4,6	2,0	14,0	0,1	0,1	0,0	0,3	1,6	7,4	7,7	1,7	28,4	350	144	506
78B	S153	20-40	4,7	1,0	5,0	0,1	0,1	0,0	0,2	1,3	6,2	6,4	1,3	21,7	350	120	530
79A	S155	0-20	6,3	8,0	228,0	19,0	3,5	1,1	24,2	0,0	0,0	24,2	1,0	16,6	720	216	64
79B	S155	20-40	6,9	4,0	64,0	43,9	3,3	1,6	49,0	0,0	0,0	49,0	0,4	6,7	811	150	39
80A	S159	0-20	4,5	5,0	69,0	0,9	0,5	0,0	1,6	1,3	5,1	6,7	1,8	30,5	405	146	449
80B	S159	20-40	4,3	3,0	36,0	0,3	0,3	0,0	0,7	1,2	3,9	4,6	1,1	18,3	460	104	436
81A	S160	0-20	4,6	2,0	29,0	0,4	0,1	0,0	0,6	1,5	4,4	5,0	1,2	20,0	428	127	445
81B	S160	20-40	4,6	2,0	12,0	0,2	0,1	0,1	0,4	1,2	3,2	3,6	0,7	12,6	429	92	478
82A	S163	0-20	5,0	13,0	38,0	1,0	0,4	0,0	1,5	0,2	2,3	3,8	1,2	20,0	963	0	37
82B	S163	20-40	5,5	10,0	5,0	0,2	0,1	0,0	0,3	0,2	0,9	1,2	0,4	7,4	986	0	14
83A	S165	0-20	4,9	1,0	7,0	0,2	0,1	0,0	0,3	0,7	2,8	3,1	1,0	16,6	580	132	288
83B	S165	20-40	5,6	1,0	3,0	0,2	0,1	0,0	0,3	0,4	2,4	2,7	0,6	11,0	585	117	298
84A	S169	0-20	4,9	2,0	19,0	0,8	0,3	0,0	1,2	0,7	3,5	4,7	1,3	22,8	662	64	274
84B	S169	20-40	5,2	1,0	5,0	0,5	0,1	0,0	0,6	0,8	2,4	3,0	0,5	8,1	592	40	368
85A	S172	0-20	5,5	2,0	38,0	2,9	0,7	0,0	3,7	0,0	1,6	5,3	0,8	14,1	521	245	234
85B	S172	20-40	5,8	1,0	22,0	2,2	0,6	0,0	2,9	0,0	1,3	4,2	0,4	7,4	550	186	264
86A	S173	0-20	5,8	4,0	102,0	1,3	0,6	0,2	2,4	0,3	3,4	5,8	1,0	16,6	578	123	299
86B	S173	20-40	5,1	2,0	43,0	0,4	0,3	0,0	0,8	1,6	3,6	4,4	0,8	13,3	589	310	101
87A	S175	0-20	5,9	1,0	31,0	4,0	1,8	0,0	5,9	0,0	1,7	7,6	1,0	16,6	514	214	272
87B	S175	20-40	6,4	1,0	19,0	6,2	3,3	0,1	9,6	0,0	2,1	11,7	0,8	14,1	350	187	463
88A	S177	0-20	5,2	7,0	105,0	0,9	0,5	0,0	1,7	0,3	4,4	6,1	1,8	31,5	250	254	496
88B	S177	20-40	5,5	1,0	14,0	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	1,2	1,5	0,4	6,7	263	57	680
89A	S178	0-20	5,8	2,0	91,0	1,9	1,2	0,0	3,4	0,0	2,0	5,4	1,0	16,6	424	121	455
89B	S178	20-40	5,8	2,0	24,0	1,8	0,7	0,0	2,6	0,0	1,2	3,8	0,6	10,3	461	86	453

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	g dm ⁻³
90A	S179	0-20	6,7	34,0	52,0	7,8	1,2	0,1	9,2	0,0	2,8	12,0	2,1	36,9	480	272	248
90B	S179	20-40	6,0	2,0	17,0	2,5	0,5	0,1	3,1	0,0	2,8	5,9	1,0	16,6	495	325	180
91A	S181	0-20	5,3	3,0	22,0	2,0	0,4	0,1	2,5	0,2	2,4	4,9	1,4	23,6	702	85	213
91B	S181	20-40	5,1	2,0	7,0	1,3	0,1	0,0	1,4	0,6	2,7	4,1	1,0	16,6	511	97	382
92A	S190	0-20	6,0	2,0	41,0	1,0	0,3	0,0	1,4	0,0	1,0	2,4	0,6	11,0	962	0	38
92B	S190	20-40	6,3	1,0	3,0	0,7	0,2	0,0	0,9	0,0	0,8	1,7	0,4	6,7	957	0	43
93A	S191	0-20	5,8	2,0	186,0	1,1	0,9	0,0	2,5	0,2	2,0	4,5	0,9	15,9	615	136	249
93B	S191	20-40	5,4	3,0	158,0	0,9	0,8	0,0	2,1	0,6	2,8	4,9	0,7	11,7	346	111	243
94A	S193	0-20	5,2	4,0	124,0	0,5	0,5	0,0	1,4	1,3	6,8	8,2	2,0	33,6	376	432	192
94B	S193	20-40	5,0	1,0	10,0	0,1	0,1	0,1	0,3	1,7	4,7	5,0	1,2	20,0	65	580	355
95A	S194	0-20	4,9	4,0	129,0	0,5	0,4	0,0	1,3	1,4	6,4	7,7	2,1	35,9	369	165	466
95B	S194	20-40	5,0	1,0	57,0	0,1	0,1	0,0	0,4	1,8	5,2	5,6	1,2	20,9	390	128	482
96A	S195	0-20	5,0	3,0	33,0	0,1	0,1	0,0	0,3	1,8	8,0	8,3	2,0	33,6	442	217	341
96B	S195	20-40	5,3	1,0	10,0	0,1	0,1	0,0	0,3	1,3	5,5	5,8	1,3	21,7	440	221	339
97A	S199	0-20	7,4	8,0	14,0	5,5	0,3	0,1	5,9	0,0	1,5	7,4	1,1	18,3	629	150	221
97B	S199	20-40	5,2	1,0	7,0	0,8	0,1	0,0	1,0	1,9	4,4	5,4	0,8	13,3	482	137	381
98A	S200	0-20	5,1	3,0	24,0	0,3	0,1	0,0	0,5	1,4	5,5	6,0	1,4	24,5	556	203	241
98B	S200	20-40	5,0	1,0	12,0	0,2	0,1	0,1	0,4	1,2	4,3	4,7	0,8	14,1	534	156	310
99A	S201	0-20	5,2	3,0	36,0	0,8	0,1	0,1	1,0	2,0	7,6	8,6	2,0	34,7	385	163	452
99B	S201	20-40	5,0	1,0	10,0	0,2	0,1	0,0	0,4	1,7	5,8	6,2	1,0	17,4	364	133	503
100A	S202	0-20	7,1	78,0	14,0	4,2	0,5	0,0	4,8	0,0	0,6	5,4	0,9	15,9	969	0	31
100B	S202	20-40	7,4	14,0	1,0	1,7	0,2	0,0	1,9	0,0	0,0	1,9	0,3	5,3	985	0	15
101A	S206	0-20	5,5	2,0	31,0	1,2	0,8	0,0	2,1	0,4	4,0	6,1	1,5	25,5	458	195	347
101B	S206	20-40	5,4	1,0	12,0	0,9	0,6	0,0	1,6	0,2	2,4	4,0	1,0	16,6	437	174	389
102A	S207	0-20	4,4	3,0	64,0	0,2	0,2	0,0	0,6	2,4	7,1	7,7	1,5	26,4	590	115	295
102B	S207	20-40	4,4	1,0	26,0	0,1	0,1	0,0	0,3	1,3	5,2	5,5	0,9	15,0	552	96	352

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³		-----cmolc dm ⁻³ -----									%	g dm ⁻³	-----g kg ⁻¹ -----
102A	S207	0-20	4,4	3,0	64,0	0,2	0,2	0,0	0,6	2,4	7,1	7,7	1,5	26,4	590	115	295
102B	S207	20-40	4,4	1,0	26,0	0,1	0,1	0,0	0,3	1,3	5,2	5,5	0,9	15,0	552	96	352
103A	S209	0-20	5,0	2,0	26,0	0,1	0,1	0,1	0,3	1,1	4,9	5,2	1,3	22,8	423	179	398
103B	S209	20-40	5,1	1,0	7,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,7	3,4	3,7	0,8	14,1	482	173	345
104A	S213	0-20	6,1	2,0	93,0	3,9	1,0	0,0	5,2	0,0	2,0	7,2	1,3	21,7	518	127	355
104B	S213	20-40	6,0	1,0	31,0	3,8	0,6	0,0	4,5	0,0	1,4	5,9	0,8	14,1	535	111	354
105A	S216	0-20	5,7	13,0	12,0	0,4	0,2	0,0	0,7	0,4	1,5	2,2	0,6	11,0	974	0	26
105B	S216	20-40	5,7	6,0	3,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,2	1,2	1,4	0,3	4,7	983	0	17
106A	S218	0-20	4,6	4,0	57,0	1,6	1,4	0,2	3,3	1,5	9,4	12,7	3,1	53,8	101	247	652
106B	S218	20-40	4,8	4,0	24,0	5,0	3,5	0,3	8,9	1,4	23,8	32,7	9,6	166,0	93	359	548
107A	S221	0-20	5,2	1,0	45,0	0,1	0,3	0,1	0,6	1,7	4,4	5,0	1,1	18,3	424	139	437
107B	S221	20-40	5,4	1,0	45,0	0,1	0,1	0,0	0,4	1,3	3,8	4,2	0,7	11,7	332	156	512
108A	S223	0-20	5,5	1,0	14,0	1,5	0,5	0,0	2,1	0,1	2,0	4,1	1,1	18,3	666	89	245
108B	S223	20-40	5,0	1,0	5,0	2,0	0,5	0,2	2,7	0,3	1,4	4,1	0,8	14,1	491	122	387
109A	S225	0-20	5,5	2,0	45,0	1,0	1,0	0,1	2,2	0,8	3,2	5,4	1,4	24,5	476	216	308
109B	S225	20-40	5,5	3,0	12,0	0,6	0,5	0,3	1,4	0,8	3,0	4,4	0,9	15,9	475	156	369
110A	S226	0-20	5,6	2,0	45,0	2,1	0,9	0,1	3,2	0,1	4,2	7,4	1,9	32,6	470	222	308
110B	S226	20-40	5,4	1,0	22,0	0,7	0,4	0,1	1,2	0,1	2,7	3,9	0,9	15,9	455	153	392
111A	S227	0-20	5,5	1,0	17,0	1,0	1,6	0,1	2,7	0,1	1,6	4,3	1,0	16,6	538	110	352
111B	S227	20-40	5,6	1,0	5,0	1,8	0,6	0,0	2,4	0,0	1,4	3,8	0,7	11,7	275	151	574
112A	S228	0-20	6,9	52,0	124,0	12,9	1,4	0,1	14,7	0,0	2,5	17,2	1,6	27,4	531	267	202
112B	S228	20-40	7,9	32,0	98,0	11,8	1,3	0,1	13,5	0,0	1,2	14,7	1,7	28,4	551	273	176
113A	S229	0-20	7,4	7,0	17,0	3,3	0,9	0,1	4,3	0,0	0,6	4,9	0,8	14,1	698	192	110
113B	S229	20-40	7,2	6,0	36,0	3,2	0,7	0,0	4,0	0,0	0,9	4,9	1,0	17,4	592	239	169
114A	S230	0-20	5,5	2,0	31,0	1,6	1,2	0,0	2,9	0,1	1,4	4,3	0,9	15,9	784	122	94
114B	S230	20-40	6,0	1,0	17,0	2,7	1,8	0,1	4,6	0,0	1,4	6,0	0,7	12,6	650	16	190

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³		-----cmol c dm ⁻³ -----										%	g dm ⁻³
115A	S231	0-20	4,9	2,0	29,0	0,7	0,2	0,0	1,0	1,2	5,4	6,4	1,8	31,5	535	111	354
115B	S231	20-40	5,0	2,0	10,0	0,2	0,1	0,0	0,3	1,0	3,7	4,0	1,3	22,8	487	130	383
116A	S233	0-20	5,1	10,0	98,0	2,6	1,3	0,5	4,6	1,1	9,8	14,4	3,1	53,8	468	256	276
116B	S233	20-40	5,5	54,0	22,0	0,3	0,1	0,1	0,5	0,3	2,2	2,7	0,7	11,7	958	14	28
117A	S234	0-20	6,2	3,0	50,0	2,7	1,8	0,0	4,6	0,0	2,1	6,7	1,2	20,9	668	114	218
117B	S234	20-40	6,4	2,0	19,0	2,9	1,5	0,1	4,5	0,0	1,5	6,0	0,8	13,3	496	126	378
118A	S238	0-20	5,6	18,0	126,0	3,2	1,7	0,0	5,3	0,0	6,5	11,8	2,9	49,5	425	178	397
118B	S238	20-40	5,2	3,0	26,0	0,6	0,4	0,0	1,1	0,8	6,9	8,0	1,9	32,6	324	217	459
119A	S239	0-20	7,0	4,0	156,0	3,8	1,4	0,0	5,6	0,0	2,0	7,6	1,5	26,4	345	307	348
119B	S239	20-40	6,2	2,0	114,0	1,2	0,8	0,1	2,3	0,0	1,4	3,7	0,5	8,8	354	173	473
120A	S242	0-20	5,9	2,0	43,0	2,5	0,7	0,0	3,3	0,0	21,0	24,3	1,5	25,5	690	52	258
120B	S242	20-40	6,2	1,0	5,0	2,8	0,6	0,0	3,4	0,0	1,3	4,7	0,8	14,1	526	45	429
121A	S244	0-20	6,4	6,0	342,0	2,1	1,5	0,0	4,5	0,0	1,8	6,3	1,0	16,6	696	112	192
121B	S244	20-40	6,4	6,0	270,0	1,7	1,2	0,0	3,6	0,0	1,5	5,1	0,8	14,1	710	82	208
122A	S247	0-20	5,3	2,0	22,0	0,7	0,1	0,0	0,9	1,3	7,6	8,5	1,8	30,5	416	220	364
122B	S247	20-40	5,2	1,0	10,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,9	6,3	6,6	1,4	24,5	418	225	357
123A	S249	0-20	5,8	3,0	36,0	1,2	2,3	0,0	3,6	0,0	1,4	5,0	1,1	19,1	657	105	238
123B	S249	20-40	5,9	2,0	7,0	0,8	0,7	0,0	1,5	0,0	1,1	2,6	0,6	11,0	646	48	306
124A	S253	0-20	5,0	2,0	31,0	0,6	0,6	0,0	1,3	1,4	3,5	4,8	1,3	21,7	360	100	540
124B	S253	20-40	4,7	2,0	7,0	0,2	0,2	0,0	0,4	2,0	2,6	3,0	0,7	12,6	293	87	620
125A	S254	0-20	5,2	5,0	1,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	1,4	1,6	0,3	5,3	993	0	7
125B	S254	20-40	5,0	4,0	5,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,4	1,4	1,6	0,8	13,3	974	0	26
126A	S256	0-20	7,1	7,0	17,0	6,7	0,6	0,0	7,4	0,0	0,4	7,8	1,3	21,7	566	148	286
126B	S256	20-40	7,4	3,0	7,0	5,3	0,3	0,0	5,6	0,0	0,0	5,6	0,8	14,1	540	161	299
127A	S259	0-20	7,6	4,0	29,0	6,5	0,6	0,0	7,2	0,0	0,9	8,1	1,4	24,5	291	306	403
127B	S259	20-40	6,9	1,0	17,0	4,4	0,4	0,0	4,9	0,0	2,6	7,5	1,5	26,4	293	253	454

Continuação Tabela 33.

Amostra	Identificação de campo	Prof	pH	P *	K*	Ca	Mg	Na	S.B	Al	H+Al	CTC	C	MO	Areia	Silte	Argila
128A	S260	0-20	5,9	3,0	50,0	1,4	0,7	0,0	2,3	0,1	1,9	4,2	1,3	21,7	567	68	365
128B	S260	20-40	5,8	2,0	19,0	1,3	0,7	0,0	2,1	0,1	2,6	4,7	1,2	20,9	421	83	496
129A	S262	0-20	6,0	2,0	12,0	1,2	0,5	0,0	1,8	0,0	2,0	3,8	0,9	15,0	555	163	282
129B	S262	20-40	5,2	3,0	29,0	0,7	0,6	0,0	1,4	0,9	3,7	5,1	1,3	22,8	645	140	215
130A	S263	0-20	5,1	2,0	36,0	0,8	0,3	0,0	1,2	1,1	3,9	5,1	1,3	22,8	528	132	340
130B	S263	20-40	4,8	1,0	17,0	0,3	0,1	0,0	0,5	1,8	4,0	4,5	0,8	13,3	431	116	453
131A	S265	0-20	5,0	3,0	62,0	1,5	0,5	0,1	2,2	3,4	6,6	8,8	1,4	23,6	600	142	258
131B	S265	20-40	4,8	1,0	17,0	0,6	0,2	0,0	0,9	6,9	4,6	5,5	0,7	12,6	509	126	365
132A	S267	0-20	5,8	3,0	62,0	1,5	1,2	0,0	2,9	0,3	2,8	5,7	1,4	24,5	498	222	280
132B	S267	20-40	5,5	1,0	12,0	1,0	0,3	0,0	1,4	0,2	3,9	5,3	0,8	13,3	432	183	385
133A	S273	0-20	4,9	2,0	10,0	0,4	0,3	0,0	0,7	1,7	4,1	4,8	0,8	14,1	723	89	188
133B	S273	20-40	5,4	2,0	7,0	0,9	0,5	0,0	1,5	0,4	1,7	3,2	0,8	13,3	584	89	327
134A	S274	0-20	5,4	2,0	62,0	1,0	1,1	0,0	2,3	0,2	4,1	6,4	1,4	24,5	447	185	368
134B	S274	20-40	5,7	1,0	14,0	0,6	1,2	0,0	1,9	0,0	2,0	3,9	0,8	14,1	363	184	453
135A	S276	0-20	5,5	1,0	31,0	1,6	0,4	0,1	2,2	0,4	3,5	5,7	1,4	24,5	312	260	428
135B	S276	20-40	5,1	1,0	10,0	0,8	0,2	0,0	1,1	1,1	3,1	4,2	0,8	14,1	309	196	495
136A	S278	0-20	5,2	3,0	14,0	0,1	0,1	0,0	0,3	0,8	2,4	2,7	0,8	14,1	962	0	38
136B	S278	20-40	5,0	2,0	3,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,6	1,7	1,9	0,5	8,1	974	0	26
137A	S282	0-20	6,4	4,0	186,0	6,9	3,1	4,8	15,3	0,0	2,6	17,9	3,2	55,3	860	4	136
137B	S282	20-40	5,9	2,0	60,0	0,7	0,6	2,9	4,3	0,0	2,8	7,1	0,2	2,6	991	0	9
138A	S283	0-20	6,0	4,0	31,0	3,9	0,6	0,1	4,6	0,1	4,7	9,3	1,5	26,4	527	217	256
138B	S283	20-40	4,9	2,0	7,0	1,1	0,2	0,0	1,4	1,7	3,6	5,0	0,9	15,9	557	159	284
139A	S290	0-20	4,8	5,0	264,0	2,8	2,5	0,4	6,3	4,1	12,1	18,4	2,1	35,9	41	238	721
139B	S290	20-40	4,4	4,0	112,0	2,8	2,1	0,4	5,6	7,4	12,1	17,7	1,1	19,1	44	280	676
140A	S295	0-20	5,2	2,0	186,0	1,0	1,4	0,0	2,9	0,2	4,8	7,7	1,5	25,5	436	281	283
140B	S295	20-40	4,9	1,0	81,0	0,1	0,3	0,0	0,6	2,3	4,6	5,2	0,4	6,0	193	249	258
141A	S298	0-20	5,2	3,0	45,0	1,4	0,6	0,0	2,1	0,2	4,7	6,8	1,3	21,7	472	157	371
141B	S298	20-40	5,6	2,0	22,0	2,0	0,6	0,0	2,7	0,0	4,3	7,0	1,4	24,5	507	188	305

* P e K = usado extrator Carolina do Norte; CTC - CTC a pH 7,0; S.B - Soma de Bases; MO - matéria orgânica.