



GIOVANA CRISTINA DE TOLEDO

**ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS SOB
FLORESTAS CILIARES NA BACIA DO RIO
SÃO FRANCISCO EM MINAS GERAIS**

LAVRAS – MG

2012

GIOVANA CRISTINA DE TOLEDO

**ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS SOB FLORESTAS CILIARES NA
BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO EM MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Nilton Curi

LAVRAS – MG

2012

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Toledo, Giovana Cristina de.

Elementos-traço em solos sob florestas ciliares na bacia do Rio
São Francisco em Minas Gerais / Giovana Cristina de Toledo. –
Lavras : UFLA, 2012.

96 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

Orientador: Nilton Curi.

Bibliografia.

1. Preservação ambiental. 2. Valores orientadores. 3. Métodos de
extração. 4. Química do solo. 5. Contaminantes. I. Universidade
Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.41

GIOVANA CRISTINA DE TOLEDO

**ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS SOB FLORESTAS CILIARES NA
BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO EM MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 29 de fevereiro de 2012.

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme DCS/UFLA

Dr. Cláudio Roberto Fonsêca Sousa Soares UFSC

Dr. Nilton Curi
Orientador

LAVRAS – MG

2012

*Aos meus pais, **Márcia e Josué**, por todo incentivo, carinho e por sempre torcerem por meu sucesso.*

*Aos meus irmãos, **Gisele e Eduardo**...
“ eles são a melhor ponte com o seu passado e possivelmente quem vai sempre mesmo te apoiar no futuro”.*

Com amor e carinho,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), especialmente ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de desenvolvimento de meus estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos professores Nilton Curi e Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela orientação, ensinamentos, atenção, incentivo e exemplos de profissionais.

Ao professor Cláudio Roberto Fonseca, pela disponibilidade em participar da banca examinadora e pelas sugestões feitas para enriquecer o trabalho.

A todos os professores do DCS/UFLA, pelo conhecimento transmitido, auxílio e contribuição ao trabalho.

Aos funcionários do DCS, João Gualberto, Adalberto, Pezão, Roberto, Emerson, Lu, Cristina e Dirce pela dedicação ao trabalho.

Aos alunos de iniciação científica, Evanise, Olívia e Willian pelo tempo dedicado e por colaborarem para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos e colegas que fiz durante a pós-graduação. Em especial, agradeço a Inêz, Cléber, Vanessa, Viviane, Ana Paula, Veridiana, Fábio, Nilma e Satoshi pelos momentos agradáveis, divertidos e os tensos também, por, independente da forma ou momento, terem feito parte dessa fase tão importante em minha vida.

Ao Rodrigo, por todo amor, momentos felizes, companheirismo, incentivo e por tornar meus dias mais divertidos.

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

Muito obrigada!

RESUMO

A determinação de teores naturais de elementos-traço (ETs) em solos de ambientes específicos de floresta ciliar é essencial para o monitoramento adequado dessas áreas, especialmente quando se considera que teores naturais de ETs variam consideravelmente em diferentes ambientes pedológicos. Assim é que certos ETs podem ocorrer naturalmente em uma determinada região em concentrações maiores que os limites estabelecidos como normais para outras áreas do país e, ou, do Estado. Neste contexto, o objetivo desse estudo foi: i) determinar os teores naturais de As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de floresta ciliar sob influência da Bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais, comparando os valores encontrados com aqueles ora regulamentados no Estado; e, ii) comparar os dois métodos de extração definidos na legislação brasileira que regulamenta os valores orientadores para ETs em solos – 3050B e 3051A (USEPA). No primeiro estudo utilizou-se o método 3051A, para a quantificação do teor natural do ETs no solo. No segundo estudo foram utilizados os métodos USEPA 3051A e 3050B, na extração dos ETs Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, nos solos analisados. Ambos os estudos foram realizados com amostras compostas de solo coletadas na camada de 0-0,2 m, em fragmentos de floresta ciliar na Bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais. De acordo com os resultados do primeiro estudo, os valores correspondentes ao quartil superior de Cu, Zn, Cd e Cr estão abaixo dos valores de referência de qualidade (VRQ) definidos para solos de Minas Gerais. Ni e Pb apresentaram valores superiores aos VRQs definidos para os solos do Estado, e Hg e As apresentam valores similares aos VRQs definidos para solos de Minas Gerais. Os resultados dos dois métodos testados no segundo estudo apresentaram boa correlação na determinação dos teores de Cu, Mn, Ni e Zn. Entretanto, para o Pb, houve menor correlação entre os métodos. Os dois métodos definidos na legislação brasileira como padrão podem ser utilizados na determinação dos teores naturais de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solos. Teores de alguns ETs em solos de floresta ciliar podem ocorrer naturalmente acima dos valores definidos como referência para solos em Minas Gerais, indicando concentrações naturalmente maiores nesses ambientes.

Palavras-chave: Preservação ambiental. Valores orientadores. Métodos de extração.

ABSTRACT

The determination of natural levels of trace elements (TEs) in soils of specific riparian environments is essential for the proper monitoring of these areas, which is specially true considering that background levels of TEs may vary considerably amongst different pedological environments. Yet, some TEs can occur naturally in specific regions in concentrations greater than the normal limits established for other areas of the country and, or, the State. In this scenario, this work was carried out aiming to: i) determine the natural concentrations of As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, and Zn in riparian forest soils located in the São Francisco River Basin in Minas Gerais State, Brazil, comparing the values obtained with those currently regulated in the State; and, ii) compare two extraction methods defined by the Brazilian legislation concerning soil screening levels for TEs – 3050B and 3051A (USEPA). The first study used the 3051A method for the quantification of the natural contents of TEs in the soils. In the second study the methods USEPA 3051A and 3050B were used for the extraction of Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn in these soils. Both studies were conducted with composite samples of soil collected at a depth of 0-0.2 m in riparian forest fragments in the São Francisco Basin in Minas Gerais. According to the results of the first study, the values corresponding to the upper quartile of Cu, Zn, Cd, and Cr are below the benchmarks of quality (VRQ) defined for soils of Minas Gerais. Ni and Pb showed higher values than VRQs defined for the soils of the State, and Hg and As have similar values set as VRQs for soils of Minas Gerais. Results for the two methods tested in the second study showed good correlation for the determination of Cu, Mn, Ni and Zn. However, results for Pb obtained by the two methods showed poor correlation. The two methods recommended by the Brazilian legislation for TE analyses can be used to determine the natural levels of Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in the soil. Levels of some TEs in riparian forest soils can occur naturally above the values defined as reference for soils in Minas Gerais, which indicates greater naturally occurring concentrations in these environments.

Key words: Environmental preservation. Guiding values. Extraction methods.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO 9
2	REFERENCIAL TEÓRICO 11
2.1	Área de estudo 11
2.2	Elementos-traço 12
2.3	Valores Orientadores de Qualidade do Solo 14
2.4	Determinação dos Valores de Referência de Qualidade 17
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS 19
	REFERÊNCIAS 20
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS 24	
	ARTIGO 1 Teores nativos de elementos-traço em solos sob florestas ciliares na bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais..... 24
	ARTIGO 2 Comparação de métodos para determinação de cobre, manganês, níquel, chumbo e zinco em solos sob floresta ciliar na bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais..... 71

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O solo é um componente muito específico da biosfera porque atua não somente como um dreno para contaminantes, mas também como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS, 2011).

Os elementos-traço (ETs) apresentam uma característica muito importante, diferentemente dos compostos orgânicos, não são modificados nem degradados (BIONDI, 2010). Além de ocorrerem naturalmente em solos e poder haver um incremento por atividades antropogênicas, também apresentam altos tempos de residência no solo, esses fatores chamam a atenção de estudiosos e geram uma preocupação por parte dos pesquisadores de todo o mundo e dos órgãos ambientais responsáveis. Apesar da essencialidade de alguns elementos às plantas e animais, quando encontrados acima de limites permissíveis, podem causar desequilíbrios ecológicos (PELOZATO, 2008). Esses limites são definidos na legislação para manter a qualidade do solo e, para isso, é necessário que se conheçam os teores naturais dos ETs em solos com nenhuma ou mínima interferência antropogênica. Dessa forma as florestas ciliares, por serem áreas de preservação permanente onde toda a vegetação natural (arbórea ou não) presente ao longo das margens dos rios e ao redor de nascentes e de reservatórios deve ser preservada, são indicadas na determinação dos teores naturais dos ETs.

Diante disso, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) definiu que cada estado brasileiro deve estabelecer seus Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para solos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos em amostras coletadas nas principais classes de solo do Estado. A Resolução 420/2009 do CONAMA dispõe sobre

procedimentos e etapas que devem ser seguidos desde a seleção da classe de solo, parâmetros que devem ser utilizados para sua caracterização, metodologias analíticas até a interpretação dos dados (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2009). Ao analisar trabalhos da literatura nacional e internacional fica clara a importância da padronização dos procedimentos e metodologias a serem seguidos, um exemplo é a grande diversidade de solos e os métodos de extração dos ETs utilizados, dificultando a comparação entre os valores encontrados. Segundo Guilherme et al. (2005), eventualmente, valores discrepantes na concentração de um determinado elemento-traço podem ser obtidos em uma mesma amostra, devido a diferenças de métodos. Os métodos definidos na legislação brasileira como padrão para a extração de ETs do solo são o USEPA 3050B ou USEPA 3051 ou suas atualizações, com exceção do Hg, para o qual não houve definição do método (CONAMA, 2009). Ambos os métodos são de determinação semi-total e são utilizados na determinação dos VRQs por considerarem que a fração extraída reflete com maior aproximação a biodisponibilidade dos ETs no solo (PAYE, 2008).

Alguns estados brasileiros já definiram e outros estão em processo de definição desses valores. Espera-se, com isto, um aprimoramento nas questões de monitoramento ambiental, prevenção de contaminação e intervenção em áreas que se encontram contaminadas.

O objetivo desse trabalho foi avaliar os teores naturais de As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de floresta ciliar sob influência da Bacia do Rio São Francisco, comparando os valores encontrados com aqueles ora regulamentados no Estado de Minas Gerais, e avaliar os dois métodos de extração definidos na legislação brasileira, USEPA 3050B e USEPA 3051A, para a determinação dos teores de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solos sob influência da Bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse tópico são exploradas algumas informações sobre a área de estudo, os elementos-traço (ETs), valores de referência de qualidade e metodologias utilizadas para determinação.

2.1 Área de estudo

O Rio São Francisco nasce na serra da Canastra e percorre aproximadamente 2.700 km do território brasileiro, até desaguar no Oceano Atlântico, passando pelos estados de Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Alagoas e Sergipe. A área da bacia ainda engloba parte do Estado de Goiás e do Distrito Federal (LIMA et al., 2001).

Os limites geográficos da Bacia do Rio São Francisco foram instituídos por meio da Resolução nº 32, de 15 de outubro de 2003, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS - CNRH, 2003). Essa Bacia abrange área de drenagem em torno de 640.000 km², correspondendo cerca de 8% do território nacional (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO - CBHSF, 2004), cujos índices pluviiais variam entre sua nascente e sua foz. A pluviometria média varia de 1.900 milímetros na área da Serra da Canastra a 350 milímetros no semi-árido nordestino.

Quanto à cobertura vegetal, fragmentos de diversos biomas são observados: a Mata Atlântica nas cabeceiras; o Cerrado (Alto e Médio São Francisco) e a Caatinga (Médio e Submédio São Francisco). Outrossim, áreas de transição entre o Cerrado e a Caatinga, florestas estacionais decíduas e semi-decíduas, os campos de altitude e as formações pioneiras (mangue e vegetação litorânea), estas no Baixo São Francisco (CBHSF, 2004). Especificamente para

essa bacia hidrográfica, em Minas Gerais, constatou-se que há um total de 4.660,61 km² de áreas de preservação permanente vinculadas aos cursos d'água (GOMIDE, 2004). As florestas ciliares são vegetações características das margens dos rios, córregos e lagos, por possuírem solos relativamente férteis e úmidos são um dos ecossistemas mais intensamente utilizados e degradados pelo homem elas desempenham um papel importante no ambiente, pois funcionam como um filtro (SCOLFORO; OLIVEIRA, 2005; SOUZA, 2007)

2.2 Elementos-traço

Elementos-traço (ETs) são definidos como aqueles que ocorrem em baixas concentrações (usualmente abaixo de 0,1% ou 1000 mg kg⁻¹) no solo, ar, água, plantas e animais (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O termo (ETs) engloba metais, semimetais e não-metais, e também é utilizado para aqueles elementos que são encontrados em maiores concentrações, a exemplo do Mn e Fe, que normalmente aparecem em maior quantidade no solo (FADIGAS et al., 2002). O termo elemento-traço será utilizado ao longo de todo o texto. Porém, para que seja mantida a integridade das citações que utilizam outros termos para identificar os elementos considerados “elementos-traço”, o termo metal pesado será preservado nas respectivas citações.

Segundo Guilherme et al. (2005), os elementos-traço são encontrados naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais e seu aumento pode acontecer em decorrência tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas. As ações naturais de adição de ETs ao solo compreendem o intemperismo das rochas e minerais, além das emissões vulcânicas, enquanto as ações antropogênicas correspondem aos aterros sanitários, às atividades industriais e de mineração, às aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas, entre outras (CAMARGO;

ALLEONI; CASGRANDE, 2001). Entretanto, o comportamento de elementos-traço depende de sua forma química ou iônica, a qual é influenciada pelo pH, quantidade presente, solubilidade, origem, se é pedogênica ou antropogênica e sua interação com os colóides do solo. Adicionalmente, a disponibilidade destes elementos-traço pode ser afetada pelas reações mediadas biologicamente e redução/oxidação sequenciais ocorrendo no solo (SLAGLE, 2000). Segundo Guilherme et al. (2005), o risco gerado pela presença de elementos-traço se eleva em locais onde seus níveis base são altos e possam estar presentes em formas muito móveis no solo e podem vir a ser biodisponíveis, ou seja, pode haver uma porção disponível desses elementos para ingestão, inalação ou assimilação por organismos vivos. Há locais onde, mesmo sem a adição de materiais contendo elementos-traço, sua concentração excede os limites permissíveis para solos devido a processos naturais de enriquecimento com elementos-traço ou de fatores de formação do solo (GUILHERME et al., 2005). Um exemplo são os solos originados diretamente sobre rochas básicas, os quais se apresentam mais ricos em ETs do que aqueles formados sobre rochas ácidas ou sedimentares (TILLER, 1989).

Dentre os principais ETs presentes no solo e produtos agrícolas estão Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, e Zn, sendo alguns essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) e aos animais (Cr, Cu, Fe, Mn, e Zn) (ABREU et al., 2002). Embora esses ETs sejam considerados essenciais, sob condições específicas, podem causar impactos negativos em ecossistemas terrestres e aquáticos (GUILHERME et al., 2005). É importante ressaltar que a faixa de concentração dos ETs que os definem como essenciais é bem próxima da faixa de concentração na qual esses elementos possuem efeito tóxico.

A persistência de ETs no solo é muito maior do que em outros compartimentos da biosfera, e a contaminação do solo por esses elementos parece ser praticamente permanente, entretanto são perdidos lentamente por

lixiviação, absorção pelas plantas e erosão (KABATA-PENDIAS, 2011). Alloway (1990) estima tempos de residência de metais em solos tão altos quanto 380 anos para Cd e 3000 anos para Pb, enquanto a meia-vida desses elementos é estimada em até 1100 e 5900 anos.

Diante disso, há um grande interesse por parte de pesquisadores e órgãos ambientais em determinar os teores de ETs que definem a qualidade natural do solo para auxiliar na prevenção e no gerenciamento de áreas contaminadas.

2.3 Valores Orientadores de Qualidade do Solo

A qualidade do solo pode ser definida como sua capacidade em cumprir funções dentro de um ecossistema natural ou cultivado, sustentando a produtividade biológica e promovendo a saúde das plantas, dos animais e do homem (DORAN; PARKIN, 1994).

O primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação da contaminação foi a Holanda. Para tanto, foram consideradas diversas funções de um solo. Este país publicou, em 1983, um guia de avaliação contendo uma lista inicial de substâncias químicas, denominada de “Lista Holandesa” ou “Lista ABC”. Em 1987, o governo federal promulgou a Lei de Proteção do Solo “Soil Protection Act” (MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND ENVIRONMENT - MHSPE, 1988). Nos Estados Unidos, somente em 1993 a agência de proteção ambiental americana, Environmental Protection Agency (EPA), apresentou valores genéricos para solos, chamados “Soil Screening Levels” (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 2001). O Canadá publicou em 1997, o Canadian Soil Quality Guidelines, um guia com limites numéricos para a proteção a receptores ecológicos e à saúde humana, um trabalho iniciado em 1991, segundo o Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME (1997).

A legislação brasileira preconiza que a proteção do solo deva ser realizada de maneira preventiva, para garantir a manutenção da sua funcionalidade ou corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos (CONAMA, 2009). São Paulo foi o primeiro Estado brasileiro a definir seus valores orientadores de qualidade para solo e água, através de resolução própria, desenvolvida pela Companhia Ambiental do Estado (CETESB). O Estado elegeu a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de seus valores orientadores (CETESB, 1997), com algumas adaptações metodológicas como a incorporação de outros critérios, como por exemplo a adoção de diferentes cenários de uso e ocupação do solo (CETESB, 2001).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução 420 de dezembro de 2009, regulamenta o estabelecimento de critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas decorrente de atividades antrópicas. Para isso, o órgão ambiental responsável compilou os valores de prevenção e intervenção da legislação da CETESB (Tabela 1) e estabeleceu que os Valores Orientadores de Qualidade devem ser definidos por cada Estado brasileiro, considerando a necessidade de cada um identificar um conjunto de solos representativos de sua diversidade, com base no material de origem, relevo e clima (CONAMA, 2009).

Tabela 1 Valores de Prevenção e Investigação de solo e água subterrânea, compilados da CETESB, e Valores de Referência de Qualidade a serem determinados

Subst.	CAS nº	Solo (mg kg ⁻¹ de peso seco)					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
		Ref. de Qualidade	Prev.	Investigação			Investigação
				Agrícola APMax	Resid.	Ind.	
Inorgânicos							
Arsênio	7440-38-2	E	15	35	55	150	10
Cádmio	7440-48-4	E	1,3	3	8	20	5
Chumbo	7440-43-9	E	72	180	300	900	10
Cobre	7440-50-8	E	60	200	400	600	2000
Cromo	7440-47-3	E	75	150	300	400	50
Ferro	7439-89-6	E	-	-	-	-	2450
Manganês	7439-96-5	E	-	-	-	-	400
Mercúrio	7439-97-6	E	0,5	12	36	70	1
Níquel	7440-02-0	E	30	70	100	130	20
Zinco	7440-66-6	E	300	450	1000	2000	1050

Fonte: Adaptado de CONAMA (2009)

O Estado de Minas Gerais implementou, em setembro de 2010, a Deliberação Normativa Conjunta entre o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CERH), através da qual foi instituído o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, onde ficam estabelecidas as diretrizes e os procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas (CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM; CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS - CERH, 2010). Em junho de 2011, o COPAM, considerando a necessidade de estabelecer Valores de Referência de Qualidade dos solos para o Estado de Minas Gerais, altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta

COPAM/CERH, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos do Estado (Tabela 2), os quais deverão ser revistos até 2016 (COPAM, 2011).

Tabela 2 Lista de valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de Minas Gerais

Subst.	CAS nº	Solo (mg kg ⁻¹ de peso seco)					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
		Ref. de Qualidade	Prev.	Investigação			Investigação
				Agrícola APMax	Resid.	Ind.	
Inorgânicos							
Arsênio	7440-38-2	8	15	35	55	150	10
Cádmio	7440-48-4	<0,4	1,3	3	8	20	5
Chumbo	7440-43-9	19,5	72	180	300	900	10
Cobre	7440-50-8	49	60	200	400	600	2000
Cromo	7440-47-3	75	75	150	300	400	50
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-	2450
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-	-	400
Mercurio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70	1
Níquel	7440-02-0	21,5	30	70	100	130	20
Zinco	7440-66-6	46,5	300	450	1000	2000	1050

Fonte: Adaptado de COPAM (2011)

2.4 Determinação dos Valores de Referência de Qualidade

Os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) ou *background* são utilizados para caracterizar a ocorrência natural de elementos em solos sem influência antrópica, visando a prevenção e o controle das funções do solo (COPAM; CERH, 2010; GOUGH; SEVERSON; JACKSON, 1994).

A legislação brasileira definiu, através da Resolução 420/2009, o procedimento para o estabelecimento de VRQs para as substâncias inorgânicas

de ocorrência natural no solo. Esses valores são estabelecidos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos em amostras coletadas nos principais tipos de solo do Estado, com nenhuma ou mínima interferência antrópica (CONAMA, 2009).

A primeira etapa na definição dos VRQs consiste na seleção de solo. Para isso são identificados os tipos de solos mais representativos de cada Estado, com base no material de origem do solo, relevo e clima. Em seguida devem ser selecionados os parâmetros para a caracterização do solo (carbono orgânico, pH em água, capacidade de troca catiônica (CTC) e teores de argila, silte, areia e de óxidos de alumínio, ferro e manganês, dentre outros, dependendo das peculiaridades de cada região). De forma geral, a amostragem deve ser do tipo composta e devem ser obtidas na camada entre 0 a 0,2 m. Para análise das substâncias inorgânicas deve ser utilizada a fração de solo menor que 2 mm e a metodologia padrão definida para extração dos elementos, exceto mercúrio, para o qual não houve definição do método, é a USEPA 3050 ou USEPA 3051 ou em suas atualizações (CONAMA, 2009).

O estabelecimento de VRQs tem outro ponto importante, e deve ser considerado, que é a escolha por procedimentos estatísticos mais adequados (PAYE, 2008). Segundo o CONAMA (2009), o VRQ de cada substância pode ser estabelecido com base no percentil 75, onde existe a tentativa de normalizar a distribuição dos dados, pela exclusão dos 25% dos valores mais elevados, que são considerados anomalias (CETESB, 2001), ou percentil 90 onde os 10% dos valores superiores são considerados como anômalos. Assim fica estabelecido o valor que ocupa a posição indicada como referência de qualidade.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Definir os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) do solo e padronizar as metodologias para determinação desses valores foi um passo muito importante dado pelos órgãos ambientais brasileiros, para a proteção da qualidade do solo e o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. Entretanto, é fundamental que na definição desses valores sejam levadas em consideração características próprias dos ambientes envolvidos.

O Estado de Minas Gerais definiu valores de referência para solo em condições de vegetação nativa, porém um maior detalhamento dos teores de elementos-traço em solos sob floresta ciliar é importante para que valores irrealistas, originados em outras regiões do Estado, não sejam utilizados como orientadores das ações regulatórias por parte dos órgãos que tratam da questão ambiental, tendo em vista que nesses ambientes os teores de ETs podem ocorrer naturalmente acima dos valores ora regulamentados.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990. 339 p.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 70 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

BRASIL. Ministério da Integração Nacional. **São Francisco**. Disponível em: <<http://www.integracao.gov.br/saofrancisco/rio/index.asp>>. Acesso em: 24 out. 2011.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E. et al. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Recommended Canadian soil quality guidelines**. Winnipeg, 1997.

COMITÊ DA BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO. **Plano decenal de recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco – PBHSF (2004-2013) – Resumo Executivo**. Brasília: ANA/GEF/PNUMA/OEA, 2004. Disponível em: <http://www.riodoce.cbh.gov.br/prhbsf/arquivos/Modulos/Res_Exec/resum_exec.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. 2001. 73 p. (Série Relatórios Ambientais). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 18 out. 2010.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.. Relatório Parcial**. São Paulo: CETESB, 1997. 110 p.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. **Deliberação normativa conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010.** Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670>>. Acesso em: 20 maio 2010.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Resolução 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 – “Minas Gerais”**, Belo Horizonte, 27 jul. 2011.

CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Resolução nº 32, de 15 de outubro de 2003.** Institui a Divisão Hidrográfica Nacional. Disponível em: <http://www.cnrh.gov.br/sitio/index.php?option=com_content&view=article&id=14>. Acesso em: 12 jan. 2012.

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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 249, p. 81-84, 30 dez. 2009. Seção 1.

DORAN, J. W.; PARKIN, T. B. Defining and assessing soil quality. In: DORAN, J. W. et al. (Ed.). **Defining soil quality for a sustainable environment: proceedings of a symposium.** Madison: Soil Science Society of America, 1994. p. 3-21. (SSSA Special Publication, 35).

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

GOMIDE, L. R. **Um modelo fitogeográfico para a bacia do rio São Francisco, em Minas Gerais.** 2004. 268 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

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

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2005. v. 4, p. 345-390.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC, 2011. 505 p.

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

LIMA, J. E. F. W. et al. **Diagnóstico do fluxo de sedimentos em suspensão na Bacia do Rio São Francisco**. Planaltina: Embrapa Cerrados, Aneel, ANA, 2001. 108 p.

MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND ENVIRONMENT . **Premises for risk management**: annex to the Dutch Environmental Policy Plan. The Hague: Lower House, 1988.

PAYE, H. S. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo**. 2008. 64 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

PELOZATO, M. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco para solos de Santa Catarina**. 2008. 69 p. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2008.

SCOLFORO, J. R.; OLIVEIRA, A. D. **Modelo fitogeográfico para áreas de preservação permanente**: um estudo da bacia hidrográfica do rio São Francisco, MG. Lavras: UFLA, 2005. 422 p.

SLAGLE, A. **Background concentrations of trace elements in three West Virginia soils**: MLRA-126. 2000. 174 p. Dissertação (Master of Science In Agronomy) - College of Agriculture, Forestry, and Consumer Sciences at West Virginia University, Morgantown, 2000.

SOUZA, F. N. et al. Composição florística e estrutura de fragmentos de Mata Ciliar na Bacia do Rio São Francisco, MG. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, p. 285-287, jul. 2007. Supl. 2.

TILLER, K. G. Heavy metals in soil and their environmental significance. **Advances in Soil Science**, New York, v. 9, p. 113-142, 1989.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1 Teores nativos de elementos-traço em solos sob florestas ciliares na bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais

Normas da Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira

Giovana Cristina de Toledo⁽¹⁾, Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽¹⁾, Nilton Curi⁽¹⁾, Olívia Graziela Gelioli do Carmo⁽¹⁾, Evanise Silva Penido⁽¹⁾, Willian Eduardo Amaral de Lima⁽¹⁾, Teotonio Soares de Carvalho⁽¹⁾ e José Roberto Soares Scolforo⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal de Lavras - UFLA, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. E-mail: giovanactoledo@hotmail.com, guilherm@dcs.ufla.br, niltcuri@dcs.ufla.br, liv.cbio@gmail.com, evanise.sp@gmail.com, willianeal@hotmail.com, teo_soares@hotmail.com, jscolforo@dcf.ufla.br

Resumo – Minas Gerais está entre os estados brasileiros que já estabeleceram valores de referência de qualidade (VRQ) para os seus solos. Entretanto, ao considerar que os teores naturais de elementos-traço (ETs) variam consideravelmente em diferentes ambientes pedológicos, a determinação de teores naturais de ETs em solos de ambientes específicos de floresta ciliar é essencial para o monitoramento adequado dessas áreas. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os teores nativos de As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de floresta ciliar sob influência da bacia do rio São Francisco, comparando com aqueles ora regulamentados no Estado de Minas Gerais. A determinação dos teores semi-totais dos elementos-traço foi realizada em amostras de solos coletadas na camada de 0-0,2 m, com digestão em forno microondas, conforme o método 3051A (USEPA). De acordo com os resultados, as médias dos teores de As (8,4 mg kg⁻¹), Cd (0,08 mg kg⁻¹), Cu (16,5 mg kg⁻¹),

Cr (23,6 mg kg⁻¹), Fe (16,0 g kg⁻¹), Hg (0,04 mg kg⁻¹), Mn (488,9 mg kg⁻¹), Ni (21,7 mg kg⁻¹), Pb (34,9 mg kg⁻¹) e Zn (45,2 mg kg⁻¹) estão próximas ou abaixo dos valores de referência de qualidade (VRQs) definidos para solos de Minas Gerais, com exceção do Pb, que apresentou teor médio superior. Os valores correspondentes ao quartil superior de Cu, Zn, Cd e Cr (22,5 mg kg⁻¹, 33,7 mg kg⁻¹, 0,06 mg kg⁻¹, e 29,8 mg kg⁻¹, respectivamente) estão abaixo dos valores de referência de qualidade (VRQ) definidos para solos de Minas Gerais. Ni e Pb (28,8 mg kg⁻¹ e 35,1 mg kg⁻¹, respectivamente) apresentaram valores superiores aos VRQs definidos para os solos do Estado, e Hg e As (0,05 mg kg⁻¹ e 8,6 mg kg⁻¹, respectivamente) apresentam valores similares aos VRQs definidos para solos de Minas Gerais. Alguns ETs podem ocorrer naturalmente em solos de floresta ciliar acima dos valores definidos como referência para solos em Minas Gerais, indicando concentrações naturalmente maiores nesses ambientes.

**Background levels of trace elements in soils under riparian forests in the
São Francisco River basin, Minas Gerais State, Brazil**

Abstract - Minas Gerais is one of the few Brazilian states that have already set benchmarks for soil quality, which comprises guidelines for trace elements (TEs). However, considering that background levels of TEs may vary considerably amongst different pedological environments, the determination of natural levels of trace elements in soils of specific riparian environments is essential for the proper monitoring of these areas. In this scenario, the objective of this work was to evaluate the native contents of As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, and Zn in riparian forest soils located in the São Francisco River Basin in Minas Gerais State, Brazil, comparing the values obtained with those currently regulated in the State. The determination of semi-total levels of trace elements

was conducted in soil samples collected at a depth of 0-0.2 m, which were microwave-oven digested, following the method 3051A (USEPA). According to the results, the mean contents of As (8.4 mg kg^{-1}), Cd (0.08 mg kg^{-1}), Cu (16.5 mg kg^{-1}), Cr (23.6 mg kg^{-1}), Fe (16.0 g kg^{-1}), Hg (0.04 mg kg^{-1}), Mn (488.9 mg kg^{-1}), Ni (21.7 mg kg^{-1}), Pb (34.9 mg kg^{-1}), and Zn (45.2 mg kg^{-1}) are close or below the Reference Values of Quality (VRQs) defined for the State of Minas Gerais, with the exception of Pb, which presented an average greater content. The values corresponding to the upper quartile of Cu, Zn, Cd, and Cr (22.5 mg kg^{-1} , 33.7 mg kg^{-1} , 0.06 mg kg^{-1} , and 29.8 mg kg^{-1} , respectively) are below the benchmarks of quality (VRQ) defined for soils of Minas Gerais. Ni and Pb (28.8 mg kg^{-1} and 35.1 mg kg^{-1} , respectively) showed higher values than VRQs defined for soils of the State, and Hg and As (0.05 mg kg^{-1} and 8.6 mg kg^{-1} , respectively) have values similar to those defined for VRQs soils of Minas Gerais. Some TEs may occur naturally in soils of riparian forest above the values defined as reference for soils in Minas Gerais, which indicates greater naturally occurring concentrations in these environments.

Index terms: environmental preservation; guiding values; concentration

Introdução

Os ambientes de matas ciliares são grandemente influenciados por fatores locais, tanto na variabilidade de classes de solos quanto nos seus atributos (Curi et al., 2011). Os solos apresentam elementos-traço (ETs) que tanto podem ser essenciais às funções vitais de plantas e seres humanos quanto não apresentarem nenhuma função biológica (Barker & Pilbeam, 2007). Para se avaliar a extensão da contaminação de uma área, é comum comparar os teores totais de elementos-traço encontrados em um solo com aqueles defrontados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência (padrões) (Fadigas et al., 2006).

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, o que torna inadequada a extrapolação destes valores para países e áreas diferentes do local de obtenção dos dados.

O Estado de Minas Gerais, em junho de 2011, através da Deliberação Normativa COPAM nº 166, alterou o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) dos solos para o Estado (COPAM, 2011). Outros estados brasileiros já definiram ou estão em processo de definição dos valores de qualidade tendo como base o material de origem do solo, relevo e clima.

Em vista do exposto, o presente trabalho objetivou avaliar os teores nativos de As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de floresta ciliar sob influência da Bacia do Rio São Francisco, comparando os valores encontrados com aqueles ora regulamentados no Estado de Minas Gerais.

Material e Métodos

A amostragem de solo foi realizada em parcelas experimentais situadas em 19 fragmentos de mata ciliar sob mínima ou nenhuma atividade antropogênica, localizados às margens do Rio São Francisco (Figura 1). Estas amostras fazem parte do banco de solos do Projeto “Recuperação, Preservação, Proteção, Conservação e Revitalização da Bacia do Rio São Francisco”, coordenado pelo Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), num convênio que contou com apoio financeiro do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA e do Ministério do Meio Ambiente – MMA (Scolforo & Oliveira, 2005).

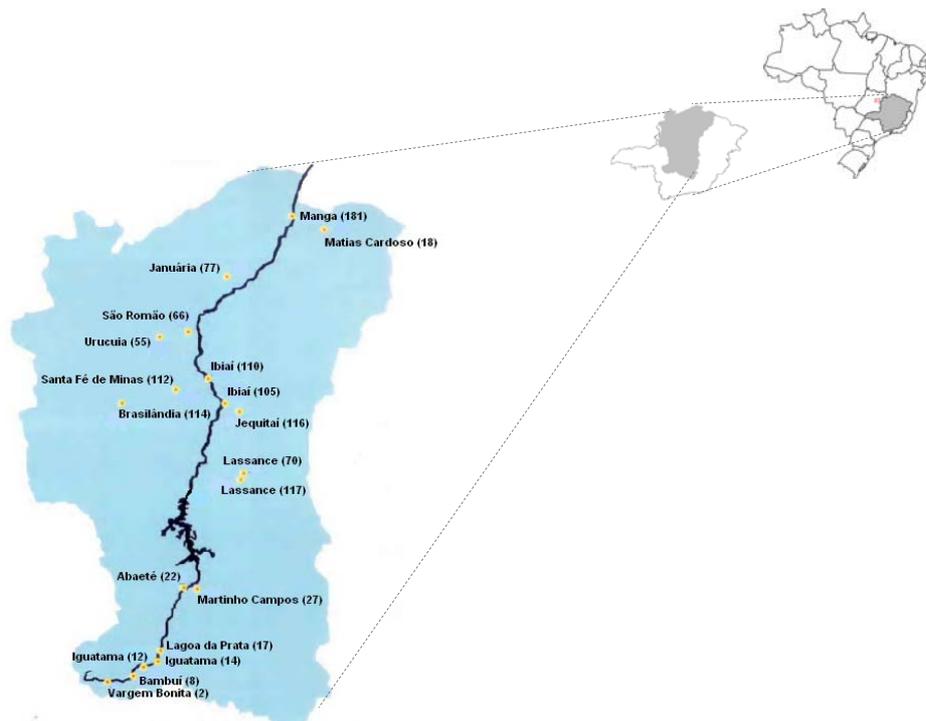


Figura 1. Mapa da localização geral dos 19 fragmentos, inseridos no complexo da Bacia do Rio São Francisco, no Estado de Minas Gerais, Brasil (Adaptado de Scolforo & Oliveira, 2005).

Os municípios e o solo predominante onde foram coletadas as amostras de solo podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Municípios onde foram coletadas as amostras e o solo predominante (Adaptado de Scolforo & Oliveira, 2005).

Fragmento	Município	Solo Predominante
70	Lassance	Latossolo Vermelho-Amarelo
12	Iguatama	Cambissolo Háplico
114	Brasilândia	Neossolo Flúvico
27	Martinho Campos	Argissolo Vermelho-Amarelo
18	Matias Cardoso	Neossolo Flúvico
116	Jequitaí	Neossolo Flúvico
66	São Romão	Neossolo Flúvico
8	Bambuí	Cambissolo Háplico
14	Iguatama	Neossolo Flúvico
181	Manga	Neossolo Flúvico
112	Santa Fé de Minas	Neossolo Flúvico
22	Abaeté	Latossolo Vermelho
105	Ibiaí	Neossolo Flúvico
2	Vargem Bonita	Latossolo Vermelho
17	Lagoa da Prata	Latossolo Vermelho-Amarelo
77	Januária	Latossolo Vermelho-Amarelo
55	Urucuia	Neossolo Quartzarênico
110	Ibiaí	Latossolo Vermelho-Amarelo
117	Lassance	Latossolo Vermelho

As amostras de solo do tipo compostas, formadas por subamostras de 10 pontos amostrais, foram coletadas na camada de 0-0,2 m, secas ao ar, suavemente destorroadas e peneiradas em peneira de náilon de 2 mm. Posteriormente, foram maceradas em gral e pistilo de ágata, e passadas em peneira descartável de náilon de 0,15 mm de malha.

O método de extração empregado foi a versão mais simples do método 3051A (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1998), que é realizada sem HCl. O método é indicado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2009) e envolve digestão em frasco hermeticamente fechado, usando um forno de microondas com pressão e temperatura controladas para a dissolução das amostras. Para este procedimento, 1 g da amostra de solo foi digerida com 10 mL de HNO₃ concentrado em tubos de Teflon[®] PTFE, por 10 minutos. Após serem retirados os tubos do forno de microondas, esperou-se que fosse atingida a temperatura ambiente para serem abertos. Após isso, os extratos foram filtrados, sendo então adicionados aos mesmos, 10 mL de água destilada. As alíquotas para leitura foram armazenadas em frascos de polipropileno até o momento da análise. Todos os reagentes utilizados são de alto grau de pureza (Sigma-Aldrich[®] ou Merck[®]), tendo o HNO₃ concentrado sido previamente destilado.

Os elementos foram determinados na solução ácida por meio de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) ou em forno de grafite (GFAAS), em função dos diferentes teores encontrados e do limite de detecção do aparelho, com exceção do Hg, que teve a determinação analítica realizada em espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por gerador de hidretos (FI-MH-AAS).

A validação da precisão do método e da acurácia (protocolos de QA/QC) foi feita por comparação com uma amostra de material de referência padrão do Institute for Reference Materials and Measurements (Certified

Reference Material BCR[®] - 320R – Channel Sediment) como referencial dos teores de As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn além de uma amostra em branco em cada bateria para cálculo do limite de detecção do aparelho.

Os resultados analíticos foram avaliados através da estatística descritiva (média, mediana, valores mínimos e máximos, desvio-padrão e quartis superior e inferior). Aplicou-se, de forma complementar, a técnica da Análise de Componentes Principais (ACP) (análise multivariada) que permite extrair, de um determinado conjunto de dados, informações relevantes para a sua interpretação (Matos et al., 2003).

Resultados e Discussão

A recuperação obtida nas amostras certificadas, em geral, foi satisfatória, revelando adequada qualidade dos dados analíticos (Tabela 2). Nas amostras de Cr, Cu Ni e Pb que ficaram abaixo do limite de detecção na chama, 0,774 mg kg⁻¹, 0,388 mg kg⁻¹, 0,057 mg kg⁻¹ e 1,370 mg kg⁻¹, respectivamente, foram realizadas novas leituras em forno de grafite.

Tabela 2. Valores certificados e recuperação de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras de referência.

BCR® - 320R	Valor certificado mg kg ⁻¹	Recuperação ¹		
		Chama	Forno	Gerador de hidretos
		%		
As	21,7±2,0	-	75	-
Cd	2,64±0,18	-	73	-
Cr	59±4	76	-	-
Cu	46,3±2,9	84	84	-
Fe	25700	88	-	-
Hg	0,85±0,09	-	-	96
Mn	910±50	78	-	-
Ni	27,1±2.2	65	118	-
Pb	85±5	86	94	-
Zn	319±20	92	-	-

¹ Percentagem de recuperação da amostra padrão feita através da leitura de 6 amostras de referência.

Os resultados obtidos através da análise de componentes principais (ACP) podem ser observados na Figura 2. Os grupos formados pelos elementos analisados são observados na Figura 3.

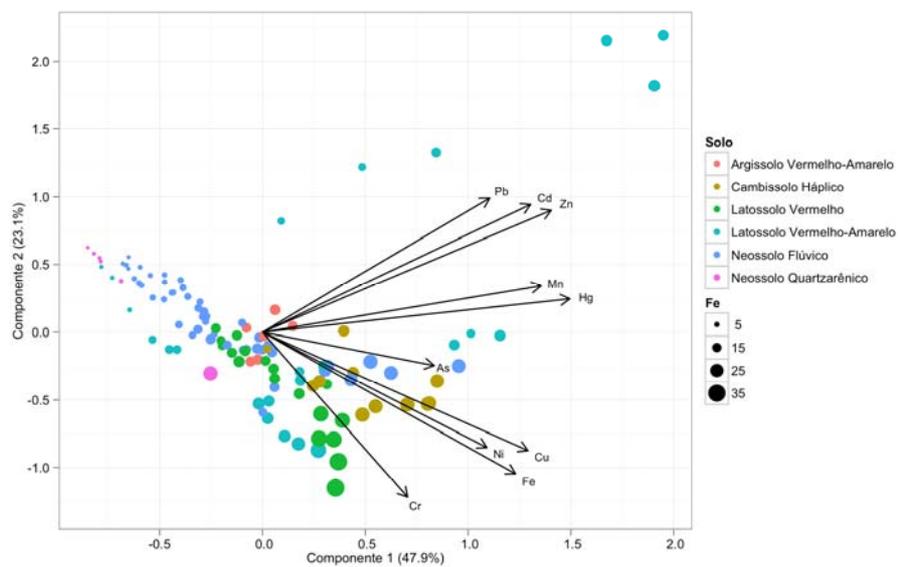


Figura 2. Gráfico da componente principal 1 versus componente principal 2. Fe em g kg^{-1} .

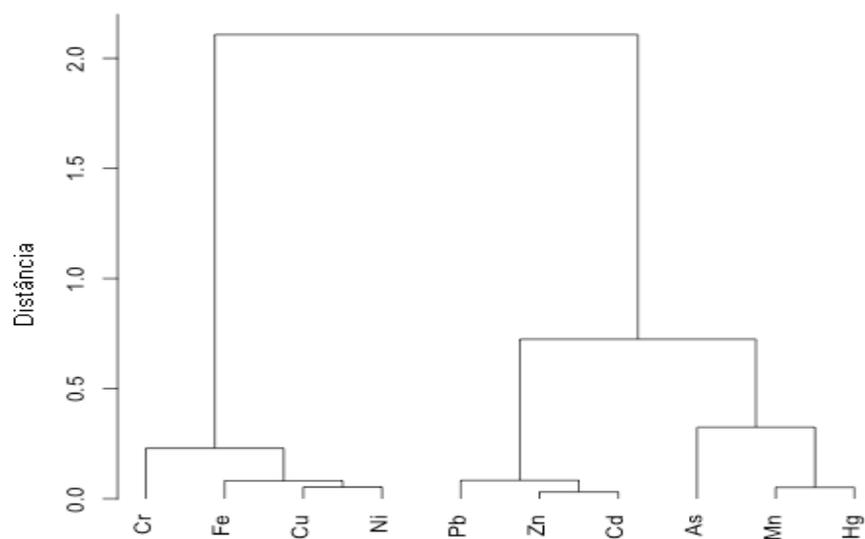


Figura 3. Dendrograma dos elementos-traço analisados.

A componente principal 1 (CP1) explica 47,9% da variação dos dados e a componente principal 2 (CP2) explica 23,1% da variação. Os elementos-traço Pb, Cd e Zn apresentaram as mesmas tendências (Figura 3). Segundo Barcellos (1995), os elementos cádmio e zinco ocorrem naturalmente associados principalmente devido às suas semelhantes estruturas atômicas e comportamento geoquímico. Segundo Kabata-Pendias (2011), o elemento Cd raramente ocorre na natureza em sua forma pura. Por exemplo, este elemento aparece associado com Zn e Pb em depósitos de minérios. Os elementos Cu e Ni apresentaram as mesmas tendências, estando associados ao Fe. Segundo Reimann & Caritat (1998), o cobre pode ocorrer associado naturalmente ao Ni, e ao Fe em depósitos de sulfuretos maciços (Cu-Pb-Zn-Cd-Ag-Fe-As-Sb) e em depósitos do tipo pórfiro cupríferos (Cu-Mo-Re-Fe). Os elementos Mn e o Hg apresentaram similaridade nas amostras analisadas. Segundo Windmüller et al. (2010) existe na literatura trabalho que relata a existência de minerais de manganês, com importantes conteúdos de mercúrio, tálio, bário e estrôncio, no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais.

A seguir são apresentados, mais detalhadamente, o comportamento de cada elemento analisado e a relação com as classes de solo.

Níquel

A concentração de Ni em solos superficiais pode ser reflexo dos processos de formação do solo e, ou, de atividades antrópicas. Esse elemento é bastante abundante em todas as classes de solos e sua maior acumulação é observada em Cambissolos e em solos influenciados por calcário (Kabata-Pendias, 2011). A distribuição dos teores naturais de Ni encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 4.

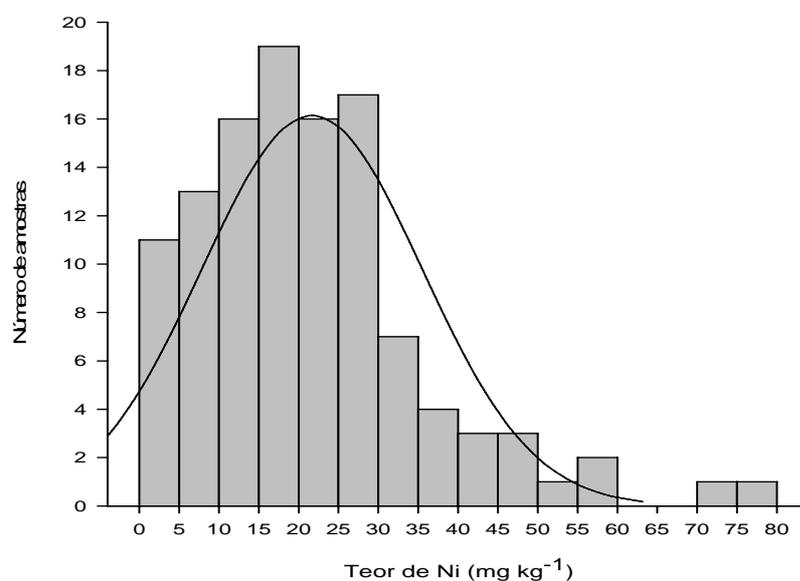


Figura 4. Número de amostras dos teores de Ni (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

O teor médio de Ni encontrado nos 19 fragmentos estudados foi $21,68 \pm 13,83 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores médios do elemento variaram de $4,29 \text{ mg kg}^{-1}$ a $50,48 \text{ mg kg}^{-1}$. A faixa de variação dos teores médios de Ni nesse estudo encontra-se dentro da faixa de variação do elemento (2 a 750 mg kg^{-1}) para solos do mundo (Alloway, 1990). O fragmento 18, localizado em Matias Cardoso, onde há predomínio de Neossolo Flúvico, apresentou o menor teor médio do elemento e o fragmento 12, localizado no município de Iguatama onde predomina Cambissolo Háplico, apresentou o maior teor (Figura 5). O teor natural médio de Ni observado por Caires (2009) em Cambissolos de Minas Gerais foi $24,78 \text{ mg kg}^{-1}$.

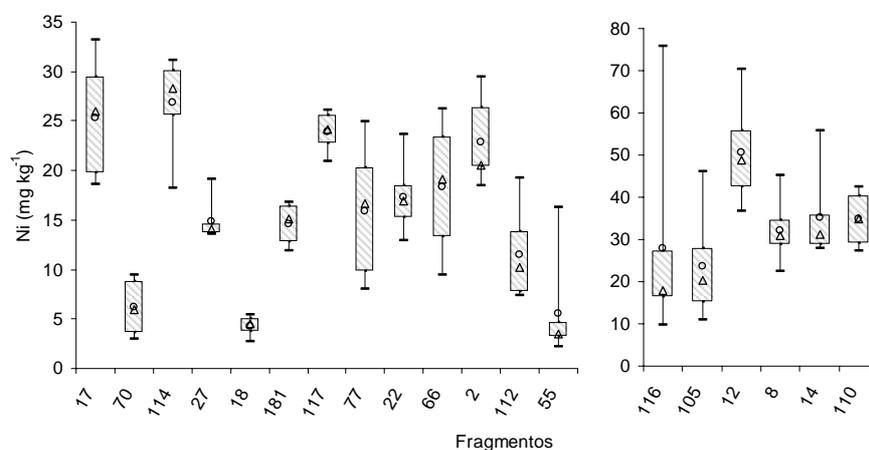


Figura 5. Representação gráfica da média ($^{\circ}$), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Ni nos 19 fragmentos estudados.

O teor médio obtido para Ni nos solos dos 19 fragmentos estudados ($21,68 \text{ mg kg}^{-1}$) é superior ao teor médio observado por Fadigas et al. (2002), para diferentes classes de solos brasileiros (14 mg kg^{-1}), ao valor encontrado por Campos et al. (2003), para Latossolos brasileiros (18 mg kg^{-1}) e também ao teor do elemento observado em solos do Cerrado brasileiro (14 mg kg^{-1}) (Marques et al., 2004). Entretanto, é inferior ao teor médio do elemento para solos do mundo (29 mg kg^{-1}). Os teores do elemento variaram entre $0,7$ e $15,7 \text{ mg kg}^{-1}$ em Argissolos Amarelos e Latossolos Amarelos sob vegetação nativa nos Estados do Pará e Amapá, onde o teor médio observado foi igual a $6,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fadigas et al., 2010).

Biondi et al. (2011) observaram teor médio nos horizontes superficiais dos solos de referência do Pernambuco igual a $6 \pm 8,13 \text{ mg kg}^{-1}$, os autores encontraram teor médio do elemento igual a $6,00 \text{ mg kg}^{-1}$ na Zona da Mata, $5,13 \text{ mg kg}^{-1}$ no Agreste e $6,79 \text{ mg kg}^{-1}$ no Sertão. Ainda segundo os autores, esses

teores são considerados baixos quando comparados a solos de outras regiões do Brasil.

Embora o teor natural médio de Ni encontrado nesse estudo esteja bem próximo ao Valor de Referência de Qualidade (VRQ) definido para solos no Estado de Minas Gerais ($21,5 \text{ mg kg}^{-1}$), alguns fragmentos apresentaram teor médio superior ao VRQ, porém inferior ao Valor de Prevenção (VP) definido para solos do Estado (30 mg kg^{-1}). Já os fragmentos 12 ($50,48 \text{ mg kg}^{-1}$), 8 ($32,16 \text{ mg kg}^{-1}$), 14 ($35,28 \text{ mg kg}^{-1}$) e 110 ($34,79 \text{ mg kg}^{-1}$) possuem valores superiores ao VP.

O valor correspondente ao quartil superior (percentil 75) nos solos analisados na Bacia do Rio São Francisco é $28,79 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo esse valor superior aos VRQs definidos para os Estados de Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Mato Grosso e Rondônia, porém inferior ao observado em solos de Santa Catarina, onde o valor correspondente ao quartil superior é 32 mg kg^{-1} , e também no Estado do Paraná onde foi observado teor médio do elemento igual a $34,16 \text{ mg kg}^{-1}$ e quartil superior correspondente a 53 mg kg^{-1} (Tabela 3).

Tabela 3. Valores correspondentes ao quartil superior nos solos dos fragmentos estudados em comparação com dados compilados da literatura.

	Fe g kg ⁻¹	Ni	Cu	Hg	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr	As
	-----					mg kg ⁻¹ -----				
FR ¹	21,18	28,79	22,47	0,05	547,17	33,74	0,06	35,1	29,80	8,59
MG ²	-	21,5	49	0,05	-	46,5	<0,4	19,5	75	8
SP ³	-	13	35	0,05	-	60	<0,5	17	40	3,5
ES ⁴	-	9,17	5,91	-	137,80	29,87	<0,13	<4,54	54,13	<12,83
PE ^{5,6}	16,09 ⁶	6,00 ⁶	7,15 ⁶	0,09	155,55 ⁶	22,52 ⁶	0,62	11,18	27,14	0,44
MT ⁷ e RO	-	2,1	20,6	-	-	3	<0,3	9	44,8	-
SC ⁸	-	32	111	-	-	61	-	12	112	-
PR ⁹	-	53	267,90	0,07	1.094	103	0,22	26	139	9,80
Solo ¹⁰	-	29	38,9	1,1	488	70	0,41	27	59,5	6,83

¹ Valores correspondentes ao quartil superior nos solos dos 19 fragmentos da Bacia do Rio São Francisco analisados neste estudo. ² Valores de referência de qualidade para solos no Estado de Minas Gerais (COPAM, 2011). ³ Valores de referência de qualidade para solos no Estado de São Paulo (CETESB, 2005). ⁴ Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo (Paye, 2010). ⁵ Teores naturais médios de metais pesados em superfície nos solos de referência do Estado de Pernambuco (Biondi, 2010). ⁶ Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco, Biondi et al. (2011). ⁷ Sugerido como valores de referência de qualidade para solos em Mato Grosso e Rondônia, Santos (2011). ⁸ Sugerido como valores de referência de qualidade para solos no Estado de Santa Catarina, Hugen (2010). ⁹ Valores correspondentes ao quartil superior em solos no Estado do Paraná, Licht et al. (2006). ¹⁰ Teores médios de elementos-traço em solos do mundo, Kabata-Pendias (2011).

Ferro

O ferro é um metal importante e um dos principais constituintes da litosfera, ele desempenha um papel especial no comportamento de vários

elementos-traço, é quimicamente muito reativo e tem comportamento similar a outros metais, especialmente Co e Ni. Sua abundância em solos é em média 3,5% e é provável que seja aumentada em solos muito argilosos e alguns Organossolos (Kabata-Pendias, 2011). A distribuição dos teores naturais de Fe encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 6.

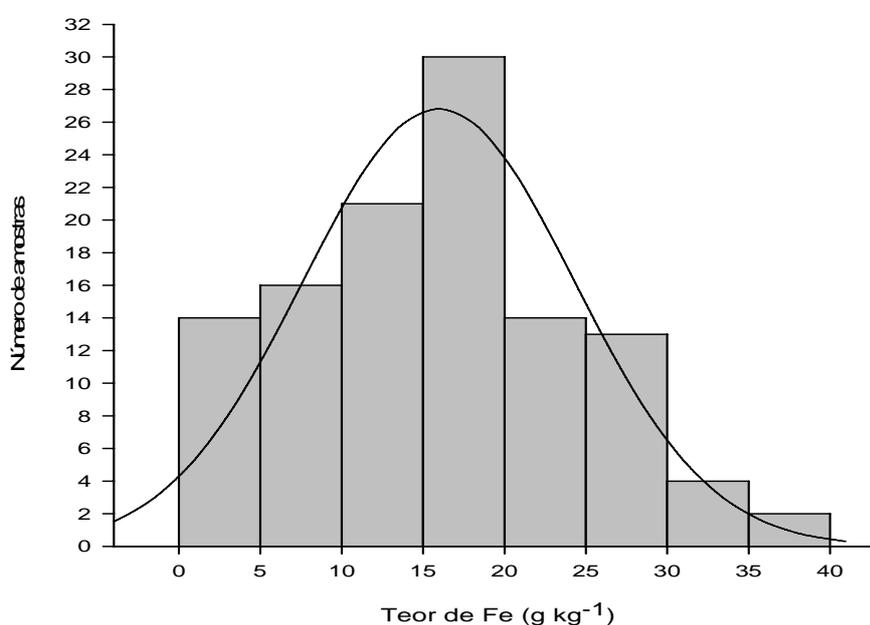


Figura 6. Número de amostras dos teores de Fe (g kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

O teor médio de Fe encontrado nos solos avaliados foi $15,96 \pm 8,33 \text{ g kg}^{-1}$. Os teores médios variaram entre 3,37 e 32,75 g kg^{-1} , nos fragmentos 18 e 2, respectivamente (Figura 7). O fragmento 18 está localizado em Matias Cardoso onde há predomínio de Neossolo Flúvico. O fragmento 2 está localizado no município de Vargem Bonita, onde há predomínio de Latossolo Vermelho, sendo esse solo muito expressivo na Depressão do São Francisco (Resende et al.,

2007). Caires (2009), ao determinar teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais, observou que os Latossolos apresentaram significativamente os maiores teores de Fe, onde mais da metade das observações ficaram entre 50 e 100 g kg⁻¹, já em Latossolos derivados de basalto a faixa variou de 250 a 300 g kg⁻¹. Os teores médios do elemento observados pelo autor, 34,63 g kg⁻¹ em Argissolos, 38,35 g kg⁻¹ em Cambissolos e 79,07 g kg⁻¹ em Latossolos, foram maiores que o teor médio (15,96 ± 8,33 g de Fe kg⁻¹ de solo) encontrado nesse estudo.

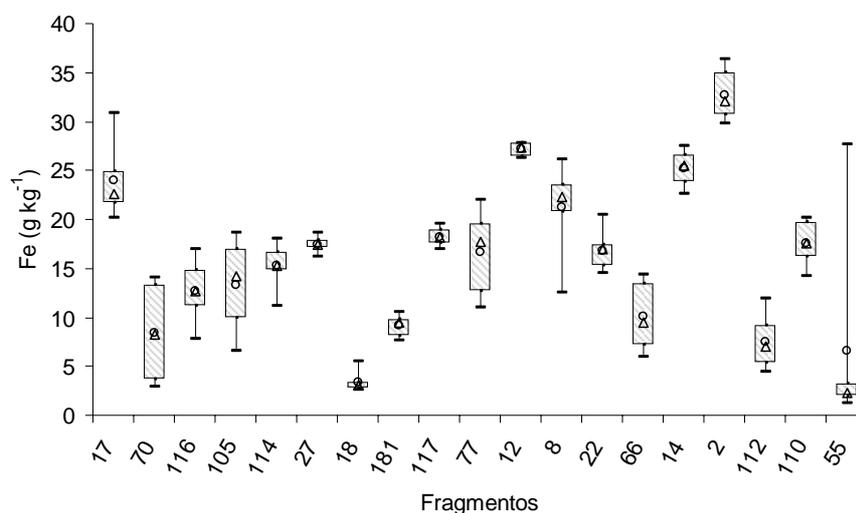


Figura 7. Representação gráfica da média (°), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Fe nos 19 fragmentos estudados.

Saldanha et al. (1997), ao avaliarem solos distribuídos por diversas regiões do Brasil, observaram teores de Fe no horizonte superficial variando de 2,0 a 131,9 g kg⁻¹. Em solos do Cerrado brasileiro, maioria Latossolos, o teor médio de Fe encontrado foi 75 ± 60 g kg⁻¹ (Marques et al., 2004). Os teores de Fe

em Argissolos Amarelos e Latossolos Amarelos do Pará e Amapá variaram entre 1,84 e 21,87 g kg⁻¹ (Fadigas et al., 2010). Nos solos de referência do Pernambuco foram observados os teores mais elevados de Fe na Zona da Mata (21,42 g kg⁻¹), seguidos pelos teores de Fe no Sertão (15,60 g kg⁻¹) e, finalmente, no Agreste (10,81 g kg⁻¹) (Biondi et al., 2011). Segundo os autores, o maior teor do elemento na Zona da Mata resulta da ocorrência de óxidos de Fe em maiores teores nesta região de intemperismo-lixiviação mais intensos que as outras regiões do Estado.

O valor de Fe correspondente ao quartil superior neste estudo é 21,18 g kg⁻¹. Os estados brasileiros ainda não definiram o VRQ de Fe para solos. Segundo Biondi et al. (2011), apesar desse elemento não ser diretamente referenciado em legislações ambientais, a determinação de seus teores naturais é importante, pois, além de se tratar de micronutriente, a presença do Fe como um constituinte importante da rocha de origem faz com que tenha importância no estudo da geoquímica dos solos, inclusive indicando, indiretamente, os teores de outros elementos, os quais covariam com ele.

Cobre

A distribuição dos teores naturais de Cu encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 8.

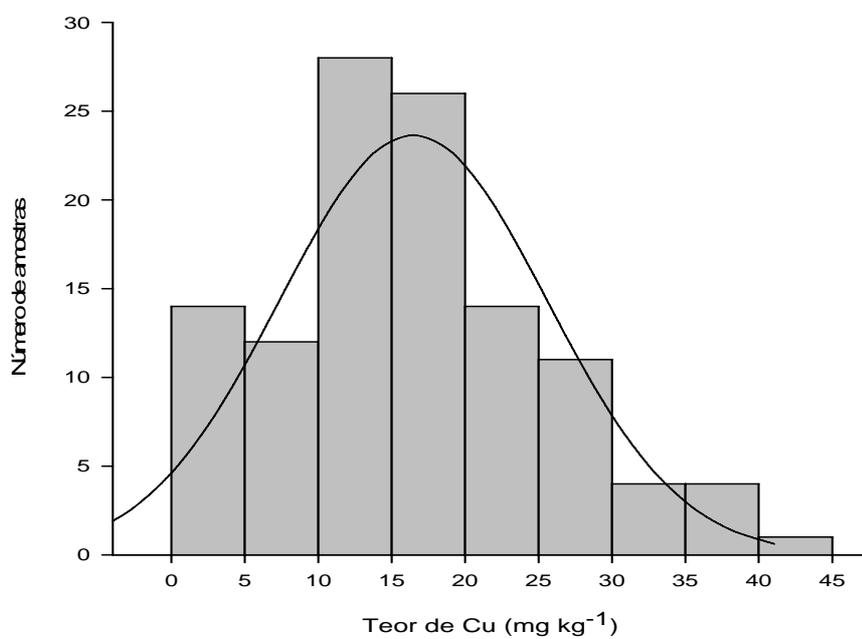


Figura 8. Número de amostras dos teores de Cu (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

O teor médio de Cu encontrado nos solos analisados foi $16,47 \pm 9,11 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores médios variaram de $2,94 \text{ mg kg}^{-1}$ a $35,93 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 9). Essa faixa de variação está dentro da faixa do teor do elemento observada para solos do mundo (2 a 250 mg kg^{-1}) (Alloway, 1990), porém o teor médio do elemento encontra-se abaixo do teor médio observado para solos do mundo (Tabela 3). De modo semelhante ao elemento Fe, o menor teor de Cu foi encontrado no fragmento 18 e maior teor no fragmento 2, regiões onde há predomínio de Neossolos Flúvico e Latossolo Vermelho, respectivamente. Ao analisar o teor de Cu em diferentes classes de solos no Estado de Minas Gerais, Caires (2009) observou teores naturais do elemento mais concentrados nos Latossolos ($74,70$

mg kg⁻¹), comparativamente aos Argissolos (0,88 mg kg⁻¹) e Cambissolos (5,67 mg kg⁻¹).

O teor médio do elemento observado nesse estudo é menor que o encontrado em estudo realizado com 19 Latossolos de diferentes regiões do Brasil, por Campos et al. (2003), os quais encontraram teor médio de Cu igual a 65 ± 74 mg kg⁻¹, os autores observaram uma variação do elemento entre 3 e 238 mg kg⁻¹. Em solos do Cerrado brasileiro, maioria Latossolos, o teor do elemento observado foi 33 ± 55 mg kg⁻¹ (Marques et al., 2004). Entretanto, Fadigas et al. (2002), ao analisarem diferentes classes de solos brasileiros, encontraram teor médio igual a 8 mg kg⁻¹, com valores variando de 1,6 a 14,3 mg kg⁻¹. O teor médio de Cu em solos dos Estados do Pará e Amapá foi 1,1 mg kg⁻¹, com valores variando entre 0,3 e 2,2 mg kg⁻¹, isso se deve, provavelmente, ao baixo conteúdo de matéria orgânica (MOS) nos solos analisados, pois há uma tendência do Cu ser adsorvido à MOS, e à baixa eficiência do método de extração utilizado, água régia, em dissolver a fração residual (Fadigas et al., 2010). No Estado do Paraná, o teor médio de Cu (141,72 mg kg⁻¹) encontrado, ao analisar o horizonte B de 307 solos (Licht et al., 2006), foi bem superior aos valores citados anteriormente.

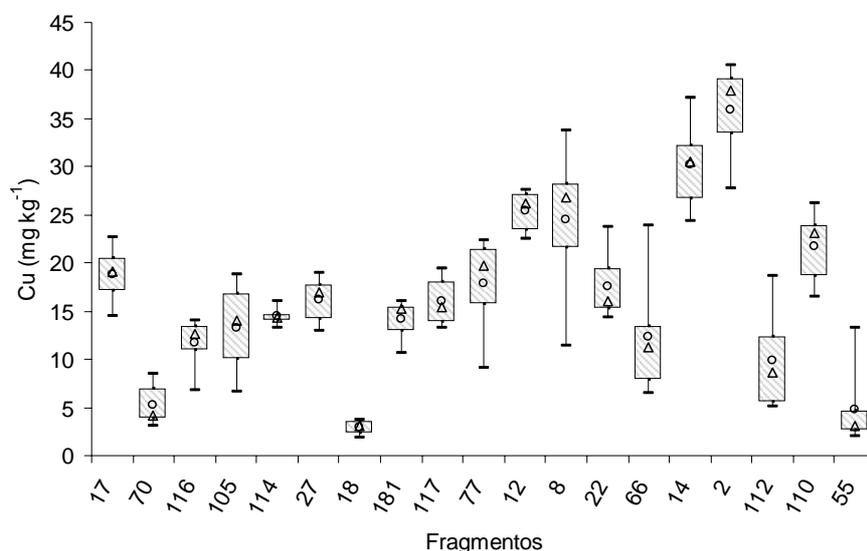


Figura 9. Representação gráfica da média ($^{\circ}$), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Cu nos 19 fragmentos estudados.

Segundo Biondi et al. (2011), o teor natural médio de Cu, em superfície, nos solos de referência do Estado do Pernambuco é $7,15 \pm 8,94 \text{ mg kg}^{-1}$. Na região da Zona da Mata o teor médio observado foi $8,86 \text{ mg kg}^{-1}$, no Agreste $2,99 \text{ mg kg}^{-1}$ e no Sertão $9,25 \text{ mg kg}^{-1}$. Ainda segundo os autores, cerca de 50% dos teores de Cu tiveram valores inferiores a 3 mg kg^{-1} , refletindo a pequena quantidade deste metal nos materiais de origem dos solos do Estado.

O valor do quartil superior de Cu observado nesse estudo é inferior ao VRQ definido para o elemento em solos de Minas Gerais e São Paulo. Porém é superior dos VRQs definidos para o Espírito Santo, Mato Grosso e Rondônia (Tabela 3). O valor correspondente ao quartil superior observado para o elemento em solos de Santa Catarina foi 111 mg kg^{-1} (Hugen, 2010) e no Estado do Paraná foi $267,90 \text{ mg kg}^{-1}$ (Licht et al., 2006), valores esses que estão bem acima dos VRQs definidos nos demais estados brasileiros.

Mercúrio

Segundo Kabata-Pendias (2011), as concentrações de base de Hg não são fáceis de estimar devido à poluição generalizada do elemento. No entanto, dados relatados para vários solos do mundo mostram que as concentrações médias de Hg em solos superficiais não excedem $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$. A distribuição dos teores naturais de Hg encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 10.

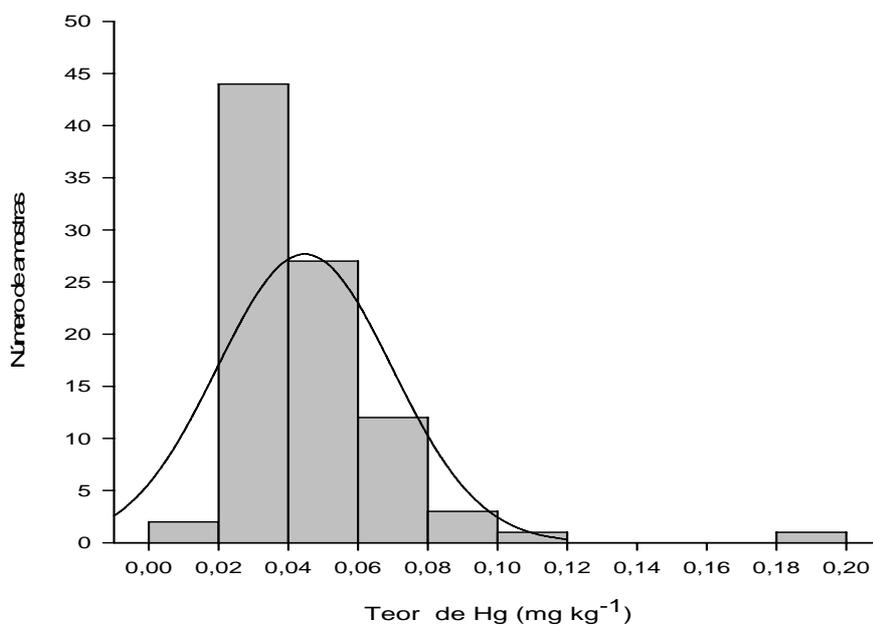


Figura 10. Número de amostras dos teores de Hg (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

Nesse estudo os fragmentos 70, 116, 66 e 55 apresentaram os teores de Hg abaixo do limite de detecção do aparelho ($0,0012 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo o teor médio do elemento nos demais fragmentos igual a $0,045 \pm 0,025 \text{ mg kg}^{-1}$. Os

teores médios do elemento variaram de 0,023 a 0,098 mg kg⁻¹, fragmentos 181 e 77, respectivamente (Figura 11). O menor teor médio de Hg foi observado no Município de Manga (fragmento 181) onde há predominio de Neossolo Flúvico e maior teor médio do elemento no município de Januária (fragmento 77), onde predomina o Latossolo Vermelho-Amarelo.

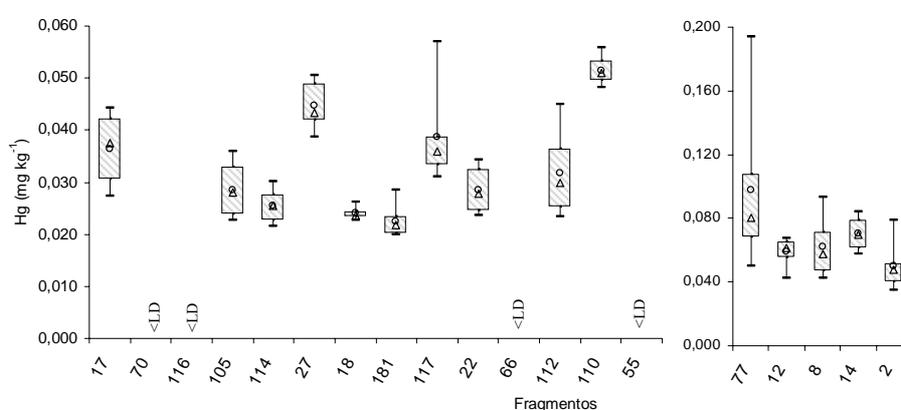


Figura 11. Representação gráfica da média (°), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Hg nos 19 fragmentos estudados.

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), raramente os teores totais de Hg excedem 0,4 mg kg⁻¹, sendo que os teores naturais mais altos foram encontrados em solos do Canadá (0,4 mg kg⁻¹), alguns solos do Japão (0,35 mg kg⁻¹) e do Vietnã (0,3 mg kg⁻¹).

No Estado do Paraná, o teor médio de Hg observado para o horizonte B de 307 solos foi 0,06 mg kg⁻¹ (Licht et al., 2006). Carvalho (2011), ao analisar o teor de Hg em solos sob Cerrado nativo, observou valores em superfície variando entre < LD (0,027 mg kg⁻¹) e 0,211 mg kg⁻¹. Para os solos representativos do Pernambuco, o teor natural médio do elemento é 0,09 \pm 0,07 mg kg⁻¹ (em superfície). O teor natural médio de Hg em superfície na Zona da

Mata é superior aos do Agreste e Sertão (0,22, 0,07 e 0,09, respectivamente) (Biondi, 2010). O teor médio de Hg observado em solos superficiais de vegetação nativa do sudoeste do estado de Mato Grosso foi igual a $0,14 \pm 0,21$ mg kg⁻¹ (Pierangeli et al., 2009).

Os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) de Hg definidos para solos de Minas Gerais e São Paulo são iguais ao valor correspondente ao quartil superior encontrado nos 19 fragmentos analisados, porém este valor é inferior ao quartil superior observado para o elemento em solos do Paraná (0,07 mg kg⁻¹) (Tabela 3).

Manganês

O Mn é um dos mais abundantes entre os elementos-traço na litosfera. O teor médio do elemento em solos do mundo é 488 mg kg⁻¹, seus níveis mais elevados ocorrem em solos argilosos e naqueles influenciados por calcário (Kabata-Pendias, 2011). A distribuição dos teores naturais de Mn encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 12.

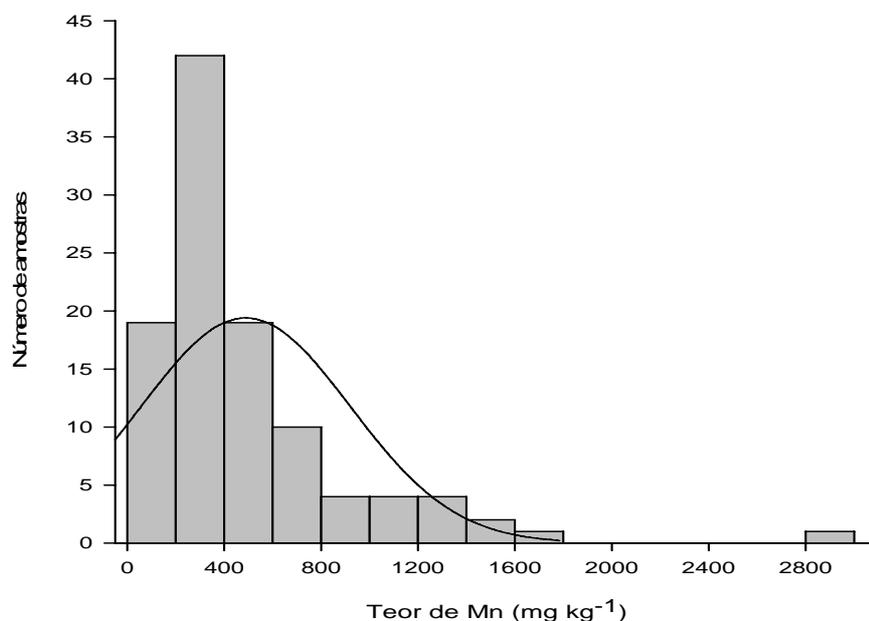


Figura 12. Número de amostras dos teores de Mn (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

Nesse estudo o teor médio do elemento observado foi $488,93 \text{ mg kg}^{-1}$, estando em concordância com o teor apresentado para solos do mundo (488 mg kg^{-1}). Os teores naturais médios do elemento variaram de $135,57$ a $1288,36 \text{ mg kg}^{-1}$ (fragmentos 18 e 77, respectivamente) (Figura 13). O menor teor médio do elemento foi observado em Neossolo Flúvico e o maior teor médio em Latossolo Vermelho-Amarelo. O fragmento 70 apresentou o teor natural abaixo do limite de detecção ($0,406 \text{ mg kg}^{-1}$).

O teor mais elevado de Mn, até 9200 mg kg^{-1} , é relatado em solos da Austrália (Wells, 1960). Seu teor pode chegar a 4000 mg kg^{-1} em outros solos, principalmente Cambissolos, de vários países com média variando entre 800 e 1000 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2011).

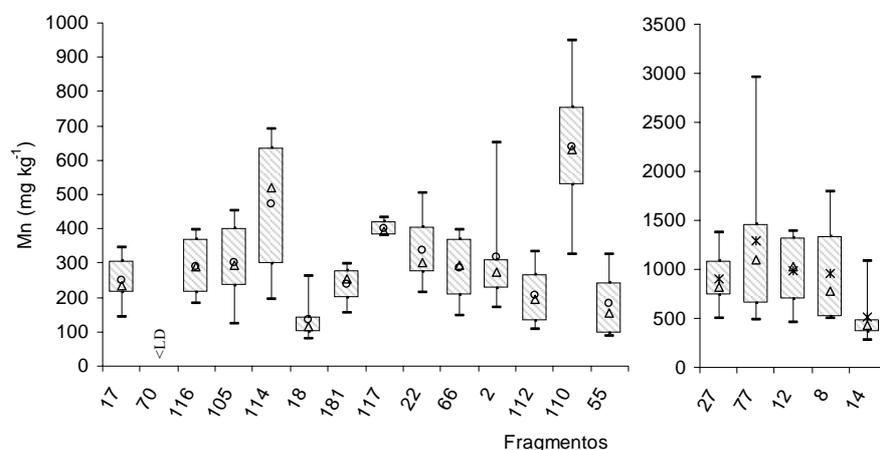


Figura 13. Representação gráfica da média ($^{\circ}$), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Mn nos 19 fragmentos estudados.

Caires (2009) observou teores naturais em solos representativos de Minas Gerais iguais a $248,67 \text{ mg kg}^{-1}$ em Argissolos, $386,48 \text{ mg kg}^{-1}$ em Cambissolos e $387,50 \text{ mg kg}^{-1}$ em Latossolos. Ainda segundo o autor, a frequência relativa dos teores de Mn nos solos do estado mostrou que, aproximadamente, 75% dos resultados obtidos ficaram abaixo de 500 mg kg^{-1} . Os teores de Mn observados por Saldanha et al. (1997), no horizonte A de alguns solos brasileiros, variaram de 20,94 a $1215,95 \text{ mg kg}^{-1}$. Marques et al. (2004) observaram teor médio do elemento em solos, maioria Latossolos, do Cerrado brasileiro igual a $455 \pm 583 \text{ mg kg}^{-1}$.

Os teores de Mn em solos dos Estados do Pará e Amapá variaram entre 13,8 e $182,8 \text{ mg kg}^{-1}$, com teor médio igual a 49 mg kg^{-1} (Fadigas et al., 2010).

O teor médio de Mn em Pernambuco foi $155,55 \pm 151,52 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo o teor médio observado em superfície de solos da Zona da Mata igual a $115,85 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que no Agreste este foi igual a $122,54 \text{ mg kg}^{-1}$ e, no Sertão, $225,51 \text{ mg kg}^{-1}$ (Biondi et al., 2011). O teor médio do elemento em solos do

Paraná ($736,84 \text{ mg kg}^{-1}$) (Licht et al., 2006) foi bem superior ao observado nesse estudo e em solos do Pernambuco.

O Estado de Minas Gerais ainda não definiu VRQ para este elemento, porém se o valor correspondente ao quartil superior observado neste estudo fosse comparado ao VRQ definido para o elemento no Estado do Espírito Santo, o valor estaria bem acima. No entanto, se comparado ao valor correspondente ao quartil superior encontrado em solos do Estado do Paraná o valor estaria bem abaixo (Tabela 3).

Zinco

O teor médio de Zn na crosta da Terra é estimado em 70 mg kg^{-1} , e o mesmo teor médio é estimado para os solos do mundo (Kabata-Pendias, 2011). A distribuição dos teores naturais de Zn encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 14.

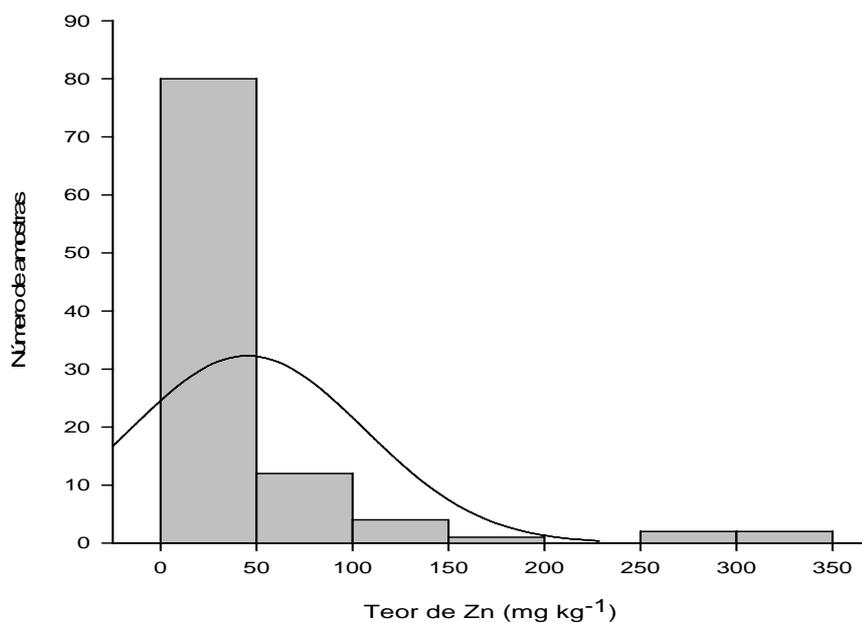


Figura 14. Número de amostras dos teores de Zn (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

O teor médio de Zn observado nesse estudo foi $45,23 \pm 61,11 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores médios nos solos analisados variaram entre 9,11 e $245,70 \text{ mg kg}^{-1}$ (fragmentos 70 e 77, respectivamente) (Figura 15). O maior e o menor teor médio do elemento foram observados em fragmentos onde há predomínio de Latossolo Vermelho-Amarelo. Caires (2009), ao determinar o teor natural de Zn em solos de Minas Gerais, observou que aproximadamente 80% dos resultados obtidos ficaram abaixo de 19 mg kg^{-1} , sendo que os Latossolos apresentaram os maiores teores de Zn ($35,31 \text{ mg kg}^{-1}$), seguidos dos Argissolos ($10,3 \text{ mg kg}^{-1}$), com os menores teores observados para os Cambissolos ($0,33 \text{ mg kg}^{-1}$).

Campos et al. (2003), ao analisarem Latossolos brasileiros, encontraram teor médio do elemento igual a $39 \pm 24 \text{ mg kg}^{-1}$, e valor semelhante ($38 \pm 54 \text{ mg}$

kg^{-1}) foi observado por Marques et al. (2004), em solos do Cerrado brasileiro, sendo a maioria Latossolos.

Valores inferiores aos deste estudo foram observados por Fadigas et al. (2002), ao determinarem o teor de metais pesados em diferentes classes de solos brasileiros, onde o teor médio de Zn é igual a 20 mg kg^{-1} .

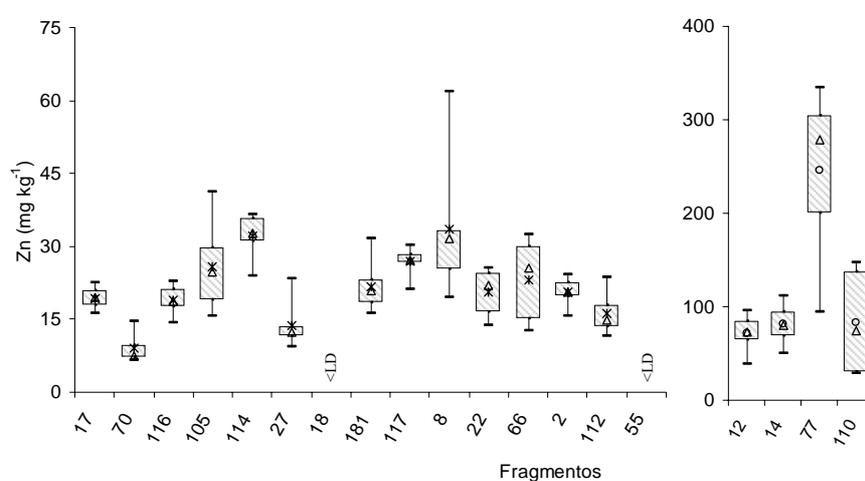


Figura 15. Representação gráfica da média (°), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Zn nos 19 fragmentos estudados.

Apesar de bem próximos, o teor natural médio do elemento nos 19 fragmentos estudados ($45,23 \text{ mg kg}^{-1}$) encontra-se abaixo do VRQ definido para o Estado de Minas Gerais ($46,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Os fragmentos 77 ($245,70 \text{ mg kg}^{-1}$), 12 ($71,53 \text{ mg kg}^{-1}$), 14 ($81,13 \text{ mg kg}^{-1}$) e 110 ($82,72 \text{ mg kg}^{-1}$) apresentam teores naturais médios superiores ao VRQ para o elemento no Estado, contudo eles não ultrapassam o VP definido para os solos. Os fragmentos que apresentaram valores superiores ao VRQ estão localizados em municípios onde há predomínio de Latossolo Vermelho-Amarelo, Cambissolo Háplico, Neossolo Flúvico e

Latossolo Vermelho-Amarelo, respectivamente. Os teores de Zn em solos dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo da Bahia, sendo Latossolo Amarelo e Argissolo Amarelo as principais classes do ambiente de estudo, variaram entre 21,2 e 43,7 mg kg⁻¹ (Carvalho et al., 2010). Fadigas et al. (2010), ao determinarem o teor de Zn em solos sob vegetação nativa nos Estados do Pará e Amapá, encontraram teor médio do elemento igual a 7,7 mg kg⁻¹. Os autores atribuem este menor teor, comparado a teores obtidos em outros estudos, às diferenças químicas e físicas dos solos estudados e também à menor eficiência do método de extração utilizado (água régia) quando comparado a outros métodos.

O teor de Zn, que corresponde ao quartil superior, observado neste estudo é 33,74 mg kg⁻¹, valor esse inferior aos VRQs definidos para os Estados de Minas Gerais e São Paulo, porém superior aos VRQs definidos para os Estados de Mato Grosso, Rondônia e Espírito Santo (Tabela 3)

O teor de médio do elemento em solos do Pernambuco é 22,52 ± 17,40 mg kg⁻¹. Os teores médios de Zn nas três regiões fisiográficas do Estado foram 30,76 mg kg⁻¹ na Zona da Mata, 16,70 mg kg⁻¹ no Agreste e 19,61 mg kg⁻¹ no Sertão (Biondi, 2011).

Hugen (2010) definiu concentrações correspondentes ao quartil superior e propôs como valores de referência para solos do Estado de Santa Catarina teor de Zn igual a 61 mg kg⁻¹. Segundo a autora para os solos catarinenses avaliados, foram encontradas concentrações de metais naturalmente elevadas.

No Estado do Paraná, Licht et al. (2006) observaram teor médio de Zn no horizonte B de 307 amostras de solo igual a 75,26 mg kg⁻¹ e quartil superior igual a 103 mg kg⁻¹.

Cádmio

Segundo Kabata-Pendias (2011), o elemento Cd raramente ocorre na natureza em sua forma pura. Por exemplo, este elemento aparece associado com Zn e Pb em depósitos de minérios. Nesse estudo Cd, Zn e Pb apresentaram a mesma tendência (Figuras 2 e 3). A distribuição dos teores naturais de Cd encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 16.

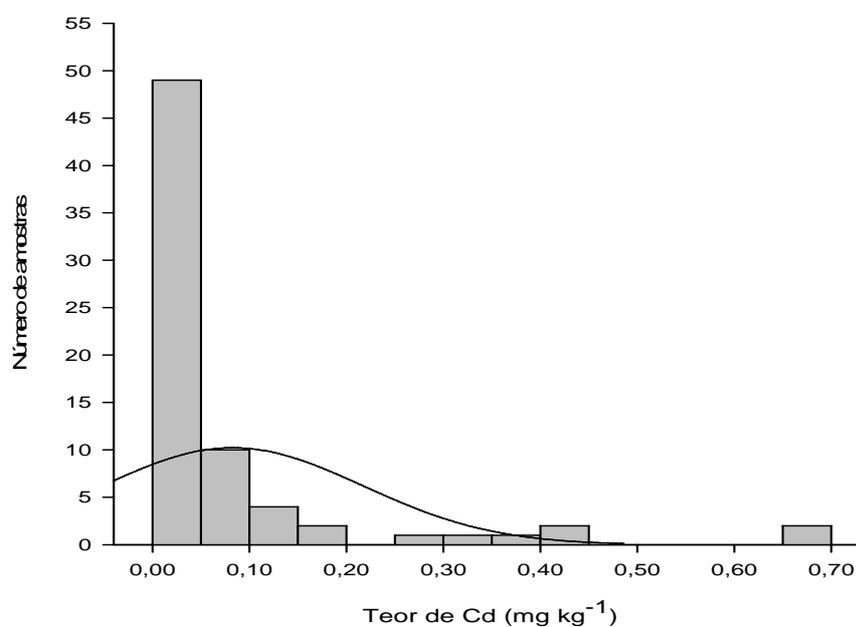


Figura 16. Número de amostras dos teores de Cd (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

Dos 19 fragmentos analisados, 7 apresentaram teores de Cd abaixo do limite de detecção do aparelho ($0,074 \text{ mg kg}^{-1}$). O teor médio detectado do elemento foi $0,083 \pm 0,135 \text{ mg kg}^{-1}$, valor esse que pode ser considerado baixo em comparação a solos de diferentes classes e regiões do país. Por exemplo,

Fadigas et al. (2002), ao determinarem as concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros, encontraram teor médio de Cd igual a 1 mg kg^{-1} . Em estudo realizado por Campos et al. (2003) com 19 Latossolos brasileiros, o teor médio de Cd observado foi $0,66 \pm 0,19 \text{ mg kg}^{-1}$.

Os teores do elemento nos solos analisados variaram entre não detectado ($< \text{LD}$, para os fragmentos 17, 70, 27, 18, 22, 2 e 55) e $0,387 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 17). O maior teor médio foi observado no fragmento 77, onde predomina o Latossolo Vermelho-Amarelo, e o teor médio mínimo detectado ($0,017 \text{ mg kg}^{-1}$) foi observado no fragmento 116, no município de Jequitaiá, onde predomina Neossolo Flúvico. Os teores naturais de Cd observados por Caires (2009), em solos representativos de Minas Gerais, foram iguais a $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$ em Latossolos, $0,47 \text{ mg kg}^{-1}$ em Argissolos e $0,68 \text{ mg kg}^{-1}$ em Cambissolos.

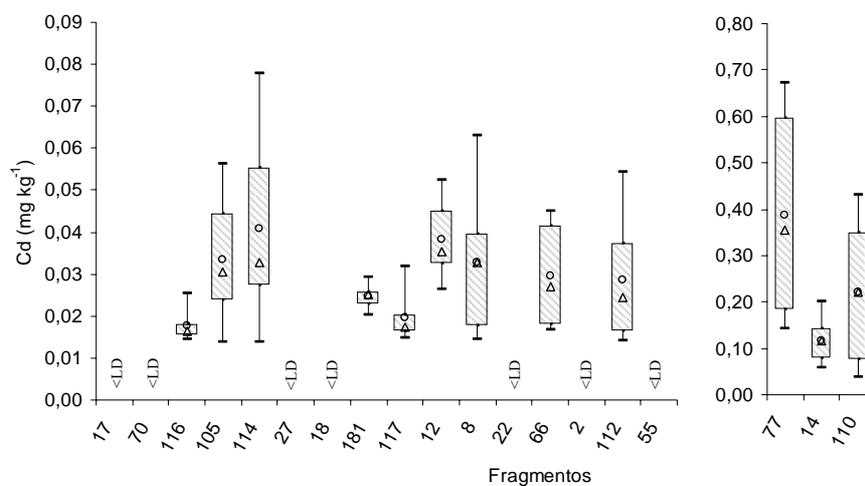


Figura 17. Representação gráfica da média (°), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Cd nos 19 fragmentos estudados.

Neste estudo, 75% dos resultados obtidos encontram-se abaixo de $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$, este valor encontra-se abaixo do VRQ definido não só para o Estado de

Minas Gerais mas também para São Paulo, Espírito Santo, Mato Grosso e Rondônia (Tabela 3). No Estado do Pernambuco, diferentemente dos estados citados anteriormente, foi determinado um VRQ para cada uma das 35 classes de solo representativas do Estado, abrangendo, dessa forma, as três regiões fisiográficas do Pernambuco. O teor médio do elemento observado foi $0,62 \pm 0,67 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo o teor médio na Zona da Mata igual a $1,08 \text{ mg kg}^{-1}$, na região do Agreste $0,32 \text{ mg kg}^{-1}$ e na região do Sertão $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$ (Biondi, 2010).

Licht et al. (2006) encontraram, em horizonte B de 307 solos do Estado do Paraná, teor médio de Cd igual a $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$, e quartil superior igual a $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$. Em solos do Pará e Amapá o teor de Cd variou entre $0,06$ e $0,86 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fadigas et al., 2010), sendo o teor médio nesses solos igual a $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$. No Vale do Alto Guaporé, sudoeste do estado de Mato Grosso, foi observado teor médio de Cd em solos de vegetação nativa igual a $0,45 \pm 0,26 \text{ mg kg}^{-1}$ (Pierangeli et al., 2009).

Chumbo

O valor global médio de teor de Pb para diferentes solos é estimado em 27 mg kg^{-1} . Seu conteúdo em diversas classes de solos varia na faixa de 30 a 90 mg kg^{-1} , sendo maior em Cambissolos e Organossolos, e menor (até 40 mg kg^{-1}) em solos arenosos (Kabata-Pendias, 2011). A distribuição dos teores naturais de Pb encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 18.

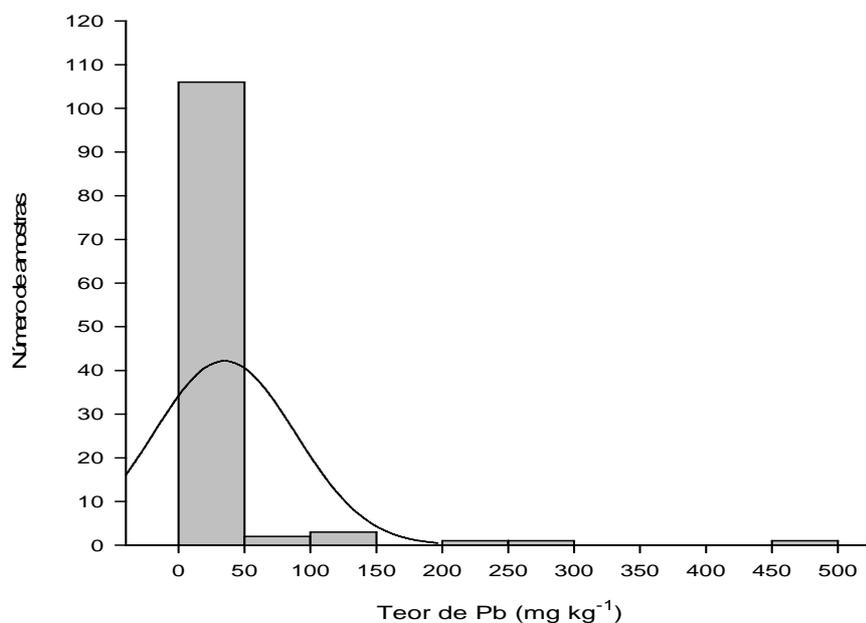


Figura 18. Número de amostras dos teores de Pb (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

O teor médio de Pb nos solos analisados foi $34,88 \pm 53,87 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores médios do elemento variaram entre 6,66 e $225,61 \text{ mg kg}^{-1}$.

O maior teor médio do elemento foi observado no fragmento 77 (Figura 19), localizado no município de Januária, onde o Latossolo Vermelho-Amarelo é a classe de solo predominante, esse fragmento apresentou também o maior teor médio de Cd nos solos analisados. O menor teor médio foi observado no fragmento 55, localizado no município de Urucua, onde há predomínio de Neossolo Quartzarênico. Caires (2009), ao determinar teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais, observou que aproximadamente 75% dos resultados obtidos para Pb ficaram abaixo de 6 mg kg^{-1} . Ainda segundo o autor, das três classes de solo analisadas, os Argissolos e Latossolos

apresentaram os menores teores naturais médios do elemento (2,19 e 1,04 mg kg⁻¹, respectivamente), essas classes apresentaram maior abundância de teores até 5 mg kg⁻¹, enquanto o teor natural em Cambissolos foi 9,55 mg kg⁻¹.

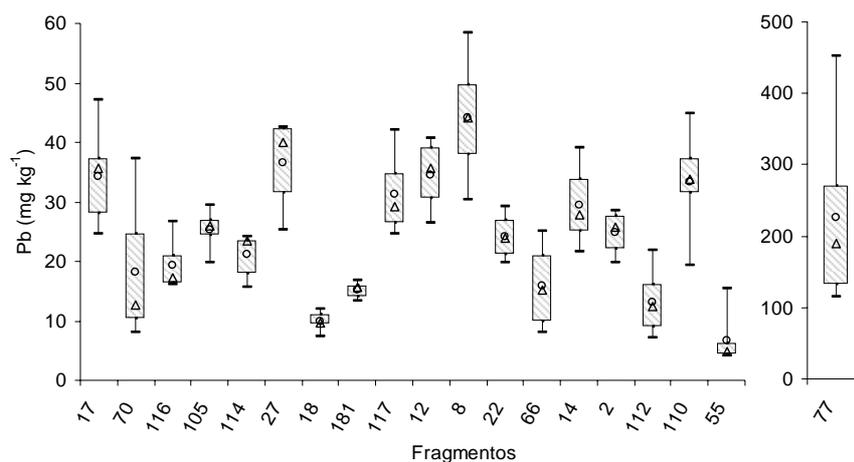


Figura 19. Representação gráfica da média (°), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Pb nos 19 fragmentos estudados.

Em estudo realizado por Campos et al. (2003) com 19 Latossolos brasileiros, o teor médio de Pb observado foi 22 ± 9 mg kg⁻¹. Em solos do Cerrado Brasileiro, maioria Latossolos, foi observado teor do elemento igual a 26 ± 120 mg kg⁻¹ (Marques et al., 2004). Os valores citados são semelhantes aos observados em solos do Paraná ($23,21$ mg kg⁻¹) (Licht et al., 2006). O teor médio de Pb no horizonte superficial dos solos de referência de Pernambuco foi $11,18 \pm 9,12$ mg kg⁻¹, inferior aos citados anteriormente, tendo sido observado o maior teor médio do elemento na região da Zona da Mata, seguida da região do Agreste e Sertão ($16,85$, $8,25$ e $8,21$ mg kg⁻¹, respectivamente) (Biondi, 2010). Os teores de Pb em Latossolo Amarelo e Argissolo Amarelo dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo da Bahia, variaram entre $9,5$ e $17,0$ mg kg⁻¹ (Carvalho

et al., 2010). O teor médio de Pb observado em solos (camada 0-0,2m) de vegetação nativa localizados no Vale do Alto Guaporé, sudoeste do estado de Mato Grosso foi igual a $11 \pm 12 \text{ mg kg}^{-1}$ (Pierangeli et al., 2009).

O teor médio de Pb observado nesse estudo ($34,88 \text{ mg kg}^{-1}$) encontra-se acima do VRQ definido para o Estado de Minas Gerais ($19,5 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo porém menor que o Valor de Prevenção (VP) (72 mg kg^{-1}). Entretanto, o teor médio observado no fragmento 77 ($225,61 \text{ mg kg}^{-1}$) encontra-se acima do valor de investigação (VI) para áreas agrícolas. Segundo Kabata-Pendias (2011), a concentração de base do Pb no solo é principalmente herdada da rochas de origem. No entanto, devido à generalizada poluição, a maioria dos solos é susceptível de ser enriquecido com este metal, especialmente no horizonte superficial.

O valor correspondente ao quartil superior, nos 19 fragmentos analisados da Bacia do Rio São Francisco, é superior aos VRQs definidos para os Estados de Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo, Mato Grosso e Rondônia, e ao quartil superior observado em solos de Santa Catarina e Paraná (Tabela 3).

Cromo

O teor médio de Cr em solos do mundo tem sido estabelecido como 60 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2011). A distribuição dos teores naturais de Cr encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 20.

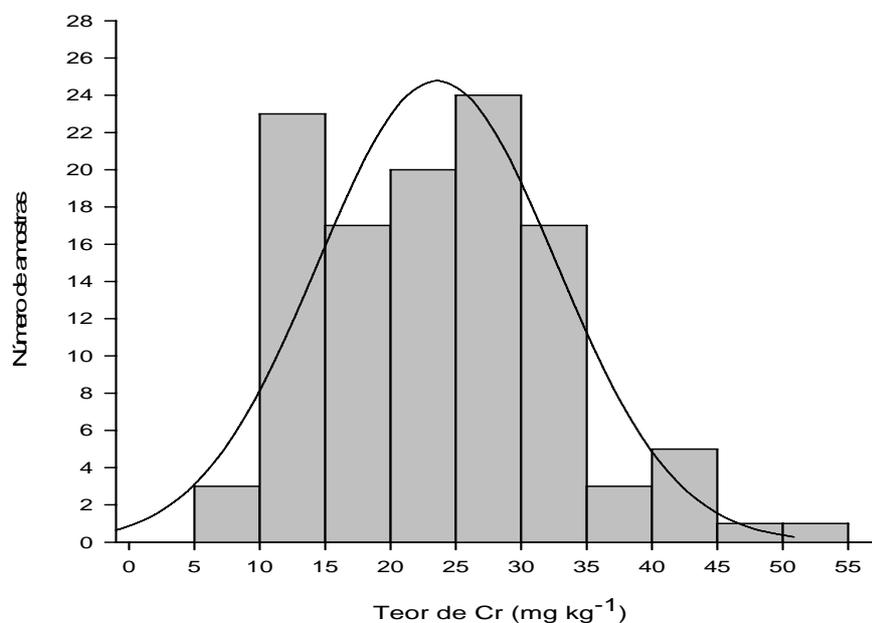


Figura 20. Número de amostras dos teores de Cr (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

O teor médio do elemento nos 19 fragmentos analisados foi $23,57 \pm 9,09 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores médios variaram entre 11,88 e $44,28 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 21), valores esses que encontram-se dentro da faixa de variação do elemento em solos do mundo ($5 - 1500 \text{ mg kg}^{-1}$) (Alloway, 1990). O fragmento 17 apresentou o maior teor médio do elemento, localizado no município de Lagoa da Prata, onde o solo predominante é o Latossolo Vermelho-Amarelo. O menor teor natural médio do elemento foi observado no fragmento 55, localizado no município de Urucuia, aonde o solo predominante é o Neossolo Quartzarênico. Caires (2009), ao estudar diferentes classes de solos em Minas Gerais, observou teor natural médio de Cr em Argissolos igual a $59,87 \text{ mg kg}^{-1}$ e em Cambissolos

81,51 mg kg⁻¹, sendo o maior teor médio encontrado em Latossolos (161,88 mg kg⁻¹).

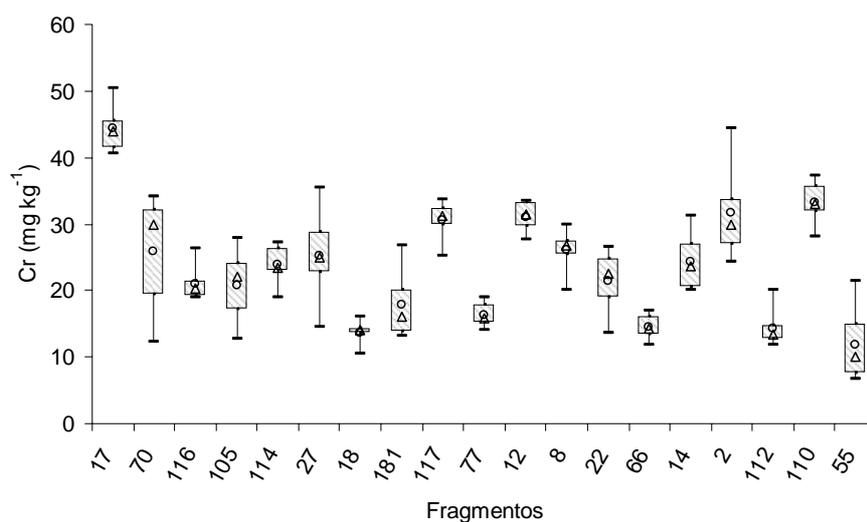


Figura 21. Representação gráfica da média (°), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de Cr nos 19 fragmentos estudados.

Marques et al. (2004), ao avaliarem o teor de Cr em solos do Cerrado brasileiro, maioria Latossolos, observaram valor superior (112 ± 69 mg kg⁻¹) ao encontrado nesse estudo (23,57 mg kg⁻¹). Valor superior também foi observado por Fadigas (2002), ao analisar algumas classes de solos brasileiros onde o teor natural médio de Cr é igual a 36 mg kg⁻¹. O teor médio do elemento em solos do Paraná foi 105,42 mg kg⁻¹ (Licht et al., 2006), e nesse mesmo trabalho os autores encontraram quartil superior igual a 139 mg kg⁻¹. Fadigas et al. (2010), ao analisarem níveis de base de elementos-traço em solos dos Estados do Pará e Amapá, encontraram teor médio de Cr igual a 26,8 mg kg⁻¹, com teores variando entre 3,0 e 55,3 mg kg⁻¹ nesses solos sob vegetação nativa. Segundo Carvalho et al. (2010), o teor de Cr observado variou entre 20,8 e 55,4 mg kg⁻¹, em solos dos

Tabuleiros Costeiros do Recôncavo da Bahia, onde as principais classes de solo presentes no estudo são Argissolo Amarelo e Latossolo Amarelo.

O valor correspondente ao quartil superior de Cr, observado neste estudo, é inferior ao VRQ definido para solos nos Estado de Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso, Rondônia, Santa Catarina e Espírito Santo (Tabela 3). No Estado do Pernambuco, onde foram definidos VRQs para as diferentes classes de solo, os teores médios de Cr variaram nas três regiões fisiográficas apresentando valores superiores ao deste estudo nas regiões da Zona da Mata e Agreste, 75,88 e 40,02 mg kg⁻¹, respectivamente (Biondi, 2010). Já no Sertão (23,4 mg kg⁻¹), o teor médio do elemento assemelha-se ao encontrado nos solos da Bacia do Rio São Francisco, avaliados neste estudo

Arsênio

O valor global médio de As para diferentes solos é estimada em 6,83 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2011). A distribuição dos teores naturais de As encontrados nos solos estudados é apresentada na Figura 22.

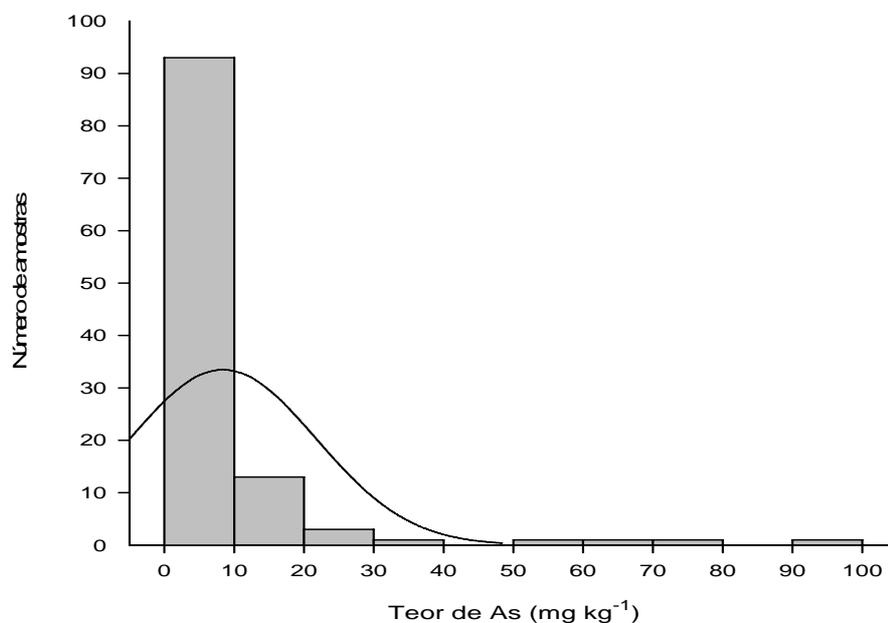


Figura 22. Número de amostras dos teores de As (mg kg^{-1}) em solos sob florestas ciliares na Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais.

O teor médio do elemento observado nos solos dos 19 fragmentos analisados foi $8,4 \pm 13,33 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores médios de As variaram entre 0,72 e $48,20 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 23). O menor teor natural médio do elemento foi observado no fragmento 18, localizado no município de Matias Cardoso, onde a classe de solo predominante é o Neossolo Flúvico. O maior teor médio foi encontrado nos solos do fragmento 110, localizado em Ibiaí, onde predomina o Latossolo Vermelho-Amarelo. Caires (2009), ao analisar o teor naturais de metais pesados em solos de Minas Gerais, observou que aproximadamente 80% dos teores de As nas três classes de solo avaliadas ficaram entre 0 a 18 mg kg^{-1} . Ainda segundo o autor, os teores do elemento foram significativamente maiores em Argissolos quando comparados com os de Cambissolos e Latossolos ($35,53$;

3,31 e 9,17 mg kg⁻¹, respectivamente). Campos et al. (2007), ao analisarem horizontes superficiais de 17 Latossolos brasileiros, encontraram valores médios de As iguais a 5,92 mg kg⁻¹. Curi & Franzmeier (1987), ao analisarem o horizonte B de alguns Latossolos brasileiros, observaram teores de As variando de 6 a 10 mg kg⁻¹ em Latossolo Vermelho Férrico e teor igual a 36 mg kg⁻¹ em Latossolo Vermelho perférrico. O teor de As detectado em solos, maioria Latossolos, do Cerrado brasileiro chegou a 38 mg kg⁻¹ (Marques, 2000). No sudoeste do estado de Mato Grosso, o teor médio de As observado em horizontes superficiais de solos sob vegetação nativa foi 43,90 ± 93 mg kg⁻¹ (Pierangeli et al., 2009).

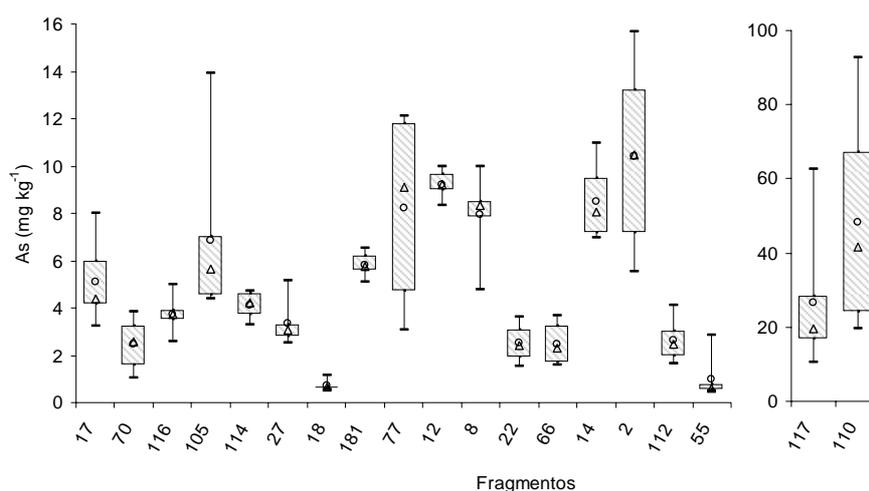


Figura 23. Representação gráfica da média (°), mediana (Δ), amplitude de valores (barras verticais), quartil superior e inferior (Box Plot), de As nos 19 fragmentos estudados.

O teor médio de As (8,4 mg kg⁻¹) observado nos solos analisados é similar ao VRQ definido para o Estado de Minas Gerais (8 mg kg⁻¹). Os teores médios do elemento nos fragmentos 77 (8,21 mg kg⁻¹), 14 (8,48 mg kg⁻¹), 12 (9,23 mg kg⁻¹) e 2 (10,39 mg kg⁻¹) são superiores ao VRQ, porém inferiores ao

valor de prevenção (VP) (15 mg kg^{-1}). Já o teor médio do elemento no fragmento 117 ($26,48 \text{ mg kg}^{-1}$) ultrapassa o VP estabelecido pelo órgão ambiental do Estado, e o teor médio no fragmento 110 ($48,20 \text{ mg kg}^{-1}$) é superior ao valor de investigação em cenários agrícolas (35 mg kg^{-1}).

O valor correspondente ao quartil superior, nos 19 fragmentos analisados, é similar ao VRQ definido para o Estado de Minas Gerais, superior ao VRQ definido em São Paulo e inferior ao definido para o Estado do Espírito Santo (Tabela 3). Nos solos de referência do Estado do Pernambuco o teor médio de As em superfície foi igual a $0,44 \pm 0,29 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores médios de As foram de $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,52 \text{ mg kg}^{-1}$ na Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente (Biondi, 2010).

Licht et al. (2006) encontraram teor médio de As em solos do Paraná igual a $7,25 \text{ mg kg}^{-1}$ e $9,80 \text{ mg kg}^{-1}$ correspondente ao quartil superior, valores bem próximos ao observado nesse estudo.

Conclusões

1. Os teores médios de As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn ($8,40 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$, $16,47 \text{ mg kg}^{-1}$, $23,57 \text{ mg kg}^{-1}$, $15,96 \text{ g kg}^{-1}$, $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$, $488,93 \text{ mg kg}^{-1}$, $21,68 \text{ mg kg}^{-1}$, $34,88 \text{ mg kg}^{-1}$ e $45,23 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente), nos solos de floresta ciliar na Bacia do Rio São Francisco, encontram-se próximos ou abaixo dos Valores de Referência de Qualidade (VRQs) definidos para o Estado de Minas Gerais, com exceção do Pb, que apresentou teor médio superior.

2. Os valores correspondentes ao quartil superior de Cu, Zn, Cd e Cr ($22,5 \text{ mg kg}^{-1}$, $33,7 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$, e $29,8 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) neste estudo estão abaixo do VRQ definido para solos de Minas Gerais (49 mg kg^{-1} , $46,5 \text{ mg kg}^{-1}$, $<0,4 \text{ mg kg}^{-1}$, e 75 mg kg^{-1} , respectivamente).

3. Os valores correspondentes ao quartil superior de Ni e Pb (28,8 mg kg⁻¹ e 35,1 mg kg⁻¹, respectivamente) nos solos analisados, encontram-se acima do VRQ definido para os solos do Estado (21,5 mg kg⁻¹ e 19,5 mg kg⁻¹, respectivamente).

4. Hg e As apresentam valores correspondentes ao quartil superior (0,05 mg kg⁻¹ e 8,6 mg kg⁻¹, respectivamente) neste estudo, similar ao VRQ definido para solos de Minas Gerais (0,05 mg kg⁻¹ e 8 mg kg⁻¹, respectivamente).

5. Mesmo o estudo tendo sido realizado em áreas de florestas ciliares, com mínima ou nenhuma interferência antropogênica, foi possível observar teores de alguns elementos superiores aos definidos como referência para solos em Minas Gerais, indicando concentrações naturalmente maiores nesses ambientes.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão de bolsa. Ao CNPq, Processo 577513/2008-7 (Edital/Chamada: Edital MCT/CNPq/CT-Agro/CT-Hidro/MAPA-SDC-SPAE nº 44/2008 – Recuperação de Áreas Degradadas) e FAPEMIG, Processo nº CAG – APQ – 00118-09 (Edital 20/2008 – PRONEX – Programa de Apoio a Núcleos de Excelência), pelo financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990. 339p.

BARCELLOS, C. **Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba**. 1995. 148p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói.

BARKER, A.V.; PILBEAM, D.J. **Handbook of nutrition**. Boca Raton: CRC, 2007. 662p.

BIONDI, C.M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 70p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A. do; BRITO FABRÍCIO NETO, A. de; RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1057-1066, 2011.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. **Communications in soil science and plant analysis**, v.34, p. 547-557, 2003.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. S. M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.1311-1318, 2007.

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) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

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.

CARVALHO, G.S. **Selênio e mercúrio em solos sob Cerrado nativo**. 2011. 95p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo**. 2005. 4p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2010.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Resolução 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 – “Minas Gerais”**, de 27 jul. 2011.

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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n.249, p.81-84, 30 dez. 2009. Seção 1.

CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some oxisols in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v.51, p.153-8, 1987.

CURI, N.; MARQUES, J.J.; POZZA, A.A.A. Relações entre ambientes de solos e florestas ciliares em Minas Gerais. In: CARVALO, D.A. de (Ed.). **Florestas ciliares de Minas Gerais: ambiente e flora**. Lavras: UFLA, 2011. p.13-30.

FADIGAS, F.S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v.61, p.151-159, 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.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; ANJOS, L.H.C. dos; MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. **Scientia Agricola**. v.67, p.53- 59, 2010.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina**. 2010. 71p. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC, 2001. 315p.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC, 2011. 505p.

LICHT, O.A.B.; XUEJING, X.; QIN, Z.; MIYAZAWA, M.; FERREIRA, F.J.F.; PLAWIAK, R.A.B. Average reference values of geochemical and geophysical variables in stream sediments and soils, State of Paraná, Brazil. **Boletim Paranaense de Geociências**, n.58, p.59-87, 2006.

MARQUES, J.J.G.S.M. **Trace Element Distribution in Brazilian Cerrado Soils at the Landscape and Micrometer Scales**. 2000. 173p. Tese (Doutorado) - Purdue University, West Lafayette.

MARQUES, J.J.G.S.M.; SCHULZE, D.G.; CURI, N.; MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v.121, p.31-43, 2004.

MATOS, G.D.; PEREIRA FILHO, E.R.; POPPI, R.J.; ARRUDA, M.A.Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Revista Analytica**, n.6, p.38-50, 2003.

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 referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.2041-2051, 2010.

PIERANGELI, M.A.P.; EGUCHI, E.S.; RUPPIN, R.F.; COSTA, R.B.F.; VIEIRA, D.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 Amazônica**, v.39, p.59-60, 2009.

REIMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 397p.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B.; CORRÊA, G.F. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. Lavras: UFLA, 2007. 322p.

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. **Pesquisa em andamento EMBRAPA-CNPS**, n.1, p.1-10, 1997. Disponível em <www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesquisaand_011997.pdf>. Acesso em: 18 abr 2011.

SANTOS, S. N. dos. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 104p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

SCOLFORO, J.R.; OLIVEIRA, A.D. **Modelo fitogeográfico para áreas de preservação permanente: um estudo da bacia hidrográfica do rio São Francisco, MG**. Lavras: UFLA, 2005. 422p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3051 A**. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/3051a.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2010.

WELLS, N. 1960. In: KABATA-PENDIAS, **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC, 2011. 505p.

WINDMÖLLER, C.C.; SANTOS, R.C.; ATHAYDE, M.; PALMIERI, H.E.L. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do Quadrilátero Ferrífero (MG). **Química Nova**, v.30, p.1088-1094, 2007.

(VERSÃO PRELIMINAR)

**ARTIGO 2 Comparação de métodos para determinação de cobre,
manganês, níquel, chumbo e zinco em solos sob floresta ciliar na bacia do
Rio São Francisco em Minas Gerais**

Giovana Cristina de Toledo⁽¹⁾, Nilton Curi⁽¹⁾, Luiz Roberto Guimarães
Guilherme⁽¹⁾

Normas da Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira

⁽¹⁾ Universidade Federal de Lavras - UFLA, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. E-mail: giovanactoledo@hotmail.com, niltcuri@dcs.ufla.br, guilherm@dcs.ufla.br

Resumo- A padronização de métodos de análise de solo é de suma importância para a melhor acurácia e precisão de dados. O objetivo desse trabalho foi avaliar os dois métodos de extração definidos na legislação brasileira que regulamenta os valores orientadores para ETs em solos – 3050B e 3051A (USEPA), na determinação dos teores de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de floresta ciliar sob influência da Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais. Foram coletadas 6 amostras compostas de solo sob floresta ciliar em 4 fragmentos da Bacia do Rio São Francisco, na profundidade de 0-0,2 m, totalizando 24 amostras. Os métodos de extração utilizados foram USEPA 3051A e 3050B. De acordo com os resultados, os métodos diferiram apenas na extração de Mn, sendo que, o método USEPA 3051A foi capaz de extrair significativamente maior teor do elemento. Os dois métodos avaliados apresentaram boa correlação na determinação dos teores de Cu, Mn, Ni e Zn. Entretanto, para o Pb houve menor correlação entre os métodos. Os dois métodos definidos na legislação brasileira como padrão podem ser utilizados na determinação dos teores naturais de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solos.

Termos de indexação: extratores ácidos; teores; elementos-traço

**Comparison of methods for determination of copper, manganese, nickel,
lead and zinc in soils of riparian forest on the São Francisco River Basin
in Minas Gerais**

Abstract – The standardization of soil analytical methods is very important for data accuracy and precision. The objective of this work was to compare two extraction methods defined by the Brazilian legislation concerning soil screening levels of trace elements – 3050B and 3051A (USEPA), for the determination of Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn contents in soils of riparian areas of the São Francisco River basin in Minas Gerais State, Brazil. Six composite soil samples have been collected under water-bordering vegetation on four forest fragments at the depth of 0-0.2 m, totaling 24 samples. The extraction methods used were USEPA 3051A and 3050B. According to the results, the methods differed significantly just in the Mn extraction, with the USEPA 3051A method being able to extract greater amounts of the element. The methods evaluated showed good correlation for the determination of Cu, Mn, Ni, and Zn. However, results for Pb obtained by the two methods showed poor correlation. The two methods recommended by the Brazilian legislation for TEs analyses can be used to determine the natural levels of Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in the soil.

Index terms: acids extractors; contents; trace elements

Introdução

Os teores médios de elementos-traço (ETs) encontrados em solos do mundo são bastante heterogêneos, até mesmo quando se consideram os valores encontrados dentro de um mesmo Estado ou em áreas bem próximas. Segundo Fadigas (2002), isso pode ocorrer em consequência da grande diversidade de solos e também pelos diferentes métodos de extração e análise utilizados.

A United States Environmental Protection Agency - USEPA (2012), dentro do seu documento intitulado "Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods", recomenda três métodos de análise de ETs em solos, quais sejam, 3050, 3051 e 3052. Neste contexto, a escolha adequada do método de extração é de fundamental importância para a obtenção de resultados com maior acurácia e que tenham aplicabilidade do ponto de vista geoquímico e ambiental.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA(2009) definiu, através da Resolução nº 420 de dezembro de 2009, que, para análise de substâncias inorgânicas, deve ser utilizada a fração de solo menor que 2 mm, sendo que a metodologia analítica para a extração de ETs das amostras, com exceção do Hg, para o qual não houve definição do método, deve ser a USEPA 3050B ou USEPA 3051A ou suas atualizações. Os métodos descritos são de extração semi-total, e são mais indicados que extrações totais para estudos que envolvem poluição do solo, pois representam o máximo potencialmente biodisponível do elemento (Campos et al., 2005). Contudo, é importante destacar que a eficiência de cada método varia muito com o elemento analisado e a composição do solo (Saldanha et al., 1997).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os dois métodos de extração definidos na legislação brasileira, USEPA 3050B e USEPA 3051A,

para a determinação dos teores de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de floresta ciliar sob influência da Bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais.

Material e métodos

Os solos analisados foram amostrados em fragmentos de floresta ciliar, com mínima ou nenhuma interferência antrópica, localizados na Bacia do Rio São Francisco. A amostragem de solos foi conduzida na camada de 0-0,2m. Foram analisadas 24 amostras, 6 amostras compostas de 4 fragmentos, localizadas em diferentes regiões (Tabela 1).

Tabela 1. Municípios onde foram coletadas as amostras e o solo predominante.

Município	Solo Predominante
Iguatama	Cambissolo Háplico
Lagoa da Prata	Latossolo Vermelho-Amarelo
Abaeté	Latossolo Vermelho
Ibiaí	Latossolo Vermelho-Amarelo

Amostras de aproximadamente 5 g de TFSA, menor que 2 mm, foram trituradas em gral e pistilo de ágata e passadas em peneira de nylon de 150 µm de abertura para se proceder à extração, segundo os métodos testados.

O método de extração 3051A (USEPA, 1998a), versão mais simples do método 3051A realizada sem HCl, envolve digestão em frasco hermeticamente fechado, usando um forno de microondas com pressão e temperatura controladas para a dissolução das amostras. Para este procedimento, 1 g da amostra de solo foi digerida com 10 mL de HNO₃ concentrado em tubos de Teflon® PTFE, por 10 minutos. Após serem retirados os tubos do forno de microondas, esperou-se que fosse atingida a temperatura ambiente para serem abertos. Após isso, os extratos foram filtrados, sendo então adicionados aos mesmos, 10 mL de água destilada. As alíquotas de leitura foram armazenadas em frascos de

polipropileno até o momento da análise. Todos os reagentes utilizados são de alto grau de pureza (Sigma-Aldrich® ou Merck®), tendo o HNO₃ concentrado sido previamente destilado.

O método USEPA 3050B (USEPA, 1998b) utiliza 0,5 g da amostra, que é digerida em 5 mL de HNO₃ concentrado em tubos de digestão em bloco digestor aberto por 10 minutos a 95±5°C. Após isso, as amostras foram resfriadas por 15 minutos, sendo adicionados novamente 5 mL de HNO₃ aos tubos, os quais foram conduzidos ao bloco digestor para aquecimento por mais 2 horas (95 ± 5°C). Passado esse tempo, as amostras foram resfriadas por 30 minutos e receberam, então, 1 mL de água destilada e 1,5 mL de H₂O₂ a 30%. Após cessar a efervescência, foram adicionados mais 5 mL de H₂O₂ e as amostras foram levadas novamente ao bloco digestor por mais 2 horas a 95±5°C. Findo este período, foram resfriadas e receberam 10 mL de HCl concentrado e 20 mL de água destilada, sendo novamente aquecidas por mais 15 minutos a 95±5°C. As alíquotas foram resfriadas, filtradas e armazenadas em frascos de polipropileno a 4°C até o momento da análise.

No método 3051A, os elementos foram determinados na solução ácida por meio de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS), sendo realizadas novas leituras, em absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), nas amostras que apresentam teor do elemento abaixo do limite de detecção do aparelho (LD: Cu= 0,388 mg kg⁻¹; Ni= 0,057 mg kg⁻¹ e Pb= 1,370 mg kg⁻¹), com exceção de Mn e Zn. Na extração feita pelo método 3050B, os teores de Cu, Ni e Pb foram determinados em absorção atômica com forno de grafite e os teores de Mn e Zn com espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama (FAAS).

Nas duas metodologias foram utilizadas amostras de material de referência padrão do Institute for Reference Materials and Measurements (Certified Reference Material BCR® - 320R - Channel sediment) como

referência dos teores dos elementos analisados, além de amostras em branco para cálculo do limite de detecção do aparelho.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de média (Tukey, $p < 0,05$), utilizando-se o programa SISVAR e foram estabelecidas correlações lineares de Pearson entre os métodos de extração analisados, utilizando o software SigmaPlot versão Demo 11.0.

Resultados e Discussão

A recuperação obtida nas amostras certificadas nos dois métodos de extração testados pode ser observada na Tabela 2. A recuperação das amostras padrões para Cu e Mn foi similar nos dois métodos, porém para os elementos Pb e Zn o método 3051A obteve maiores percentagens de recuperação e para Ni a maior recuperação foi no método 3050B. Link et al. (1998), ao compararem os métodos de digestão em microondas e em bloco digestor, concluíram que métodos de microondas apresentam taxas mais altas de recuperação.

Tabela 2. Valores certificados e recuperação de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras de referência.

BCR [®] - 320R - Channel sediment ¹	Valor certificado	Recuperação ² 3050B		Recuperação ² 3051A	
		Chama	Forno	Chama	Forno
	mg kg ⁻¹	%		%	
Cu	46,3±2,9	-	86	84	84
Mn	910±50	75	-	78	-
Ni	27,1±2.2	-	97	65	118
Pb	85±5	-	75	86	94
Zn	319±20	66	-	92	-

¹Material de referência padrão do Institute for Reference Materials and Measurements. ² Percentagens de recuperação da amostra padrão feita através da leitura de 6 amostras de referência.

Os teores médios de Cu, Ni, Pb e Zn extraídos pelo método 3051A não diferiram dos extraídos pelo método 3050B. Entretanto, para o Mn, os métodos apresentaram diferenças significativas (Figura1).

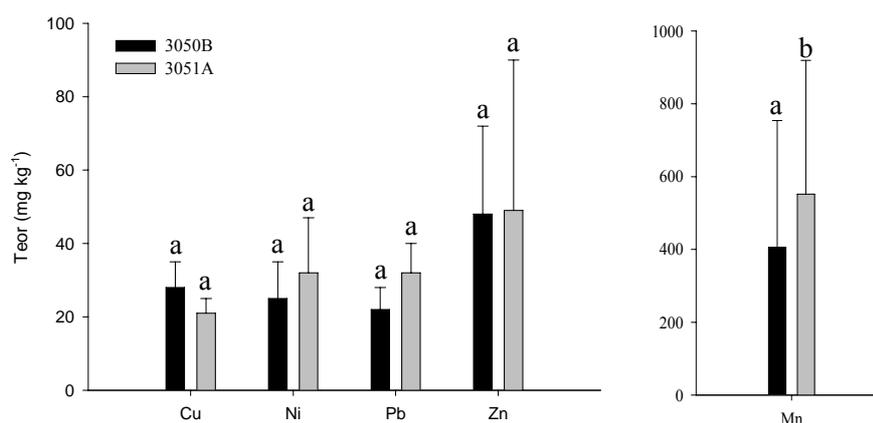


Figura 1. Teores (média \pm desvio padrão) de elementos-traço extraídos em amostras de solo pelos métodos 3050B e 3051A (USEPA). Médias indicadas pelas mesmas letras em colunas não diferem ($p < 0,05$), pelo Teste Tukey.

Chen & Ma (1998), ao compararem os métodos de extração USEPA 3050 e USEPA 3051 (sem adição de HCl) para elementos-traço e macro elementos em 40 solos de superfície da Florida, observaram diferenças significativas nas concentrações médias de Cu, Pb, Zn e Mn. Entretanto, para o teor médio de Ni a diferença entre os métodos de extração não foi significativa.

Os coeficientes de correlação entre os teores extraídos de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn do solo pelos métodos 3050B e 3051A foram de 0,82**, 0,96**, 0,97**, 0,48*, 0,98**, respectivamente (Figura 2).

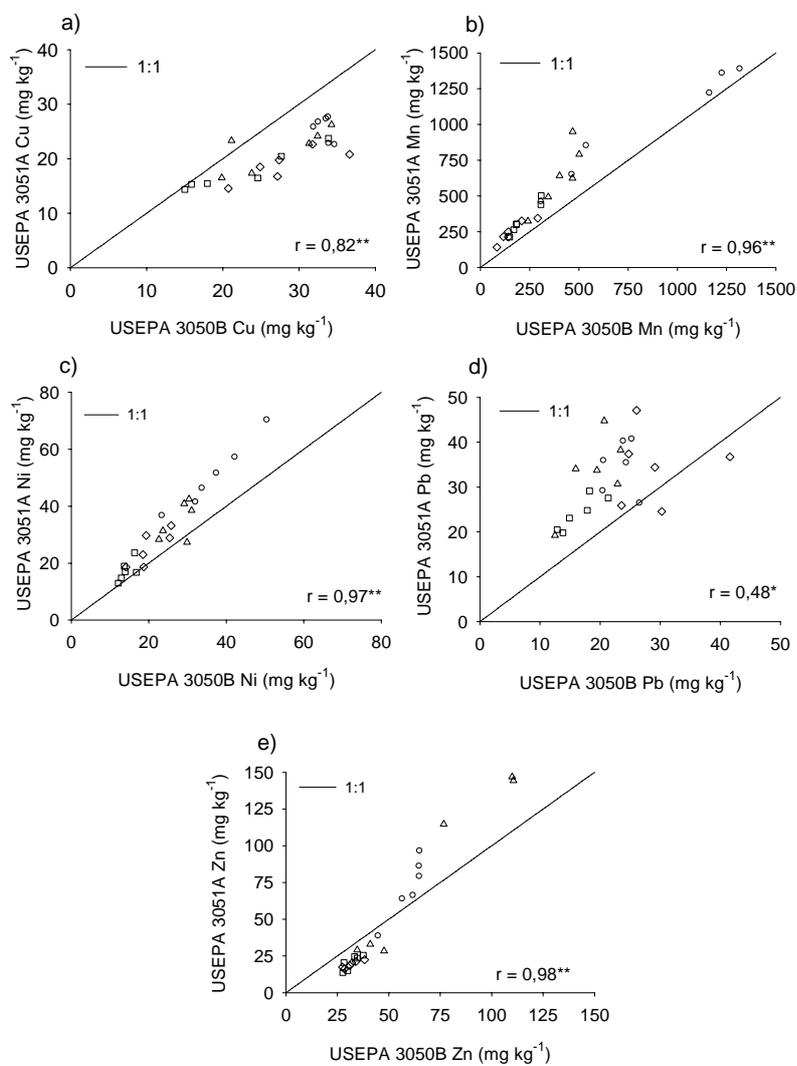


Figura 2. Correlação entre os métodos de extração USEPA 3050B e USEPA 3051A na determinação dos teores de: a) Cu; b) Mn; c) Ni; d) Pb e e) Zn. Classes de solo: Δ Cambissolo Háplico; \circ Latossolo Vermelho-Amarelo; \square Latossolo Vermelho e \diamond Latossolo Vermelho-Amarelo. ** significativo a 1%; * significativo a 5%, pelo teste t.

A distribuição dos pontos indica que para algumas amostras de solo, os métodos agem de forma distinta. Segundo Chen & Ma (1998), dentre as razões para esse comportamento pode-se citar as diferentes classes de solos utilizadas neste estudo (Tabela 1).

Ambos os métodos foram correlacionados forte e positivamente na extração de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Entretanto, para o Pb a correlação descrita é positiva moderada. O método 3050B extraiu 58% de Pb do método 3051A. O maior teor de Pb extraído pelo método 3051A pode estar relacionado principalmente ao controle mais preciso da temperatura durante o processo de extração do elemento e ao mínimo de perdas por volatilização durante o aquecimento.

Em 40 solos de superfície representativos da Florida, os métodos 3050 e 3051 apresentaram correlações significativas positivas na extração de Cu (0,28, $\alpha = 0,10$), Mn (0,70, $\alpha = 0,001$) e Pb (0,56, $\alpha = 0,001$). No entanto, as correlações entre os métodos na extração de Ni e Zn não foram significativas (0,19 e 0,25, respectivamente) (Chen & Ma, 1998).

Campos et al. (2003), ao compararem métodos em microondas (USEPA 3051A - versão mais simples do método 3051A, sem HCl) e em bloco digestor (água régia) na extração de Pb em Latossolos brasileiros, observaram que embora os dois métodos apresentaram alta correlação ($r=0,93$), o método 3051A extraiu em média 29% mais Pb que o método água régia, por isso a comparação direta entre os métodos deve ser feita com cuidado, pois há uma tendência de o método USEPA 3051A produzir valores mais elevados. Entretanto, diferentes resultados foram observados por Santos (2011), ao avaliar os métodos de extração 3051 e água régia, na determinação dos teores de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em solos (maioria Latossolos) dos Estados de Mato Grosso e Rondônia, onde a água régia extraiu maiores teores de alguns elementos dentre eles o Pb.

Campos et al. (2005), ao compararem os métodos de extração 3050B e 3051A de metais em fosfatos de rochas nacionais e importados, observaram que para Cu, Ni e Zn não houve diferença entre os métodos de extração. Porém, para o Pb, o método 3051A extraiu teor significativamente maior que o 3050B.

Ao compararem diferentes métodos de extração para Fe, Zn e Mn, Saldanha et al. (1997) observaram que a extração em microondas em sistema fechado é um método promissor e apresentou uma série de vantagens quanto ao tempo de análise, segurança e consumo de reagentes.

Diante do exposto, fica clara a necessidade de que se conheçam as características e comportamento dos elementos e solos a serem analisados. Para a escolha do método a ser utilizado é importante que sejam feitas algumas considerações como o tempo gasto na extração, perdas por volatilização e quantidade de ácido utilizada.

Conclusões

1. Os dois métodos definidos na legislação brasileira como padrão podem ser utilizados na determinação de elementos-traço.

2. Os dois métodos avaliados apresentaram boa correlação na determinação dos teores de Cu, Mn, Ni e Zn, porém para o Pb houve menor correlação entre os métodos.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão de bolsa. Ao CNPq, Processo 577513/2008-7 (Edital/Chamada: Edital MCT/CNPq/CT-Agro/CT-Hidro/MAPA-SDC-SPAE nº 44/2008 – Recuperação de Áreas Degradadas) e FAPEMIG, Processo nº CAG – APQ – 00118-09 (Edital 20/2008 – PRONEX – Programa de Apoio a Núcleos de Excelência), pelo financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.34, p.547-557, 2003.

CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, p.361-367, 2005.

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

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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n.249, p.81-84, 30 dez. 2009. Seção 1.

FADIGAS, F.S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v.61, p.151-159, 2002.

INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS. **Certified reference material BCR[®] – 320R**. Disponível em: <<http://www.lgcstandards.com/media/424602382.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2011

LINK, D.D.; WALTER, P.J.; KINGSTON, H.M. Development and validation of the new EPA microwave-assisted leach method 3051A. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 3628–3632, 1998.

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. **Pesquisa em andamento EMBRAPA-CNPS**, n.1, p.1-10, 1997. Disponível em <www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesquisaand_011997.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2011.

SANTOS, S.N. dos. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 104p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3051 A**. 1998a. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/3051a.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3050 B**. 1998b. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Test methods for evaluating solid waste, physical/Chemical methods method**. 2012. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/>. Acesso em: 10 jul. 2011.

(VERSÃO PRELIMINAR)

APÊNDICES

APÊNDICE A - Caracterização química e física do solo nos 19 fragmentos de floresta ciliar analisados.

Local	pH (H ₂ O)	MO (dag/kg)	Corg (g/kg)	Prem (mg/L)	P --mg/dm ³ --	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB ---cmolc/dm ³ ---	t	T	V ----%----	m	Areia dag/kg	Silte	Argila
70	4,6	3	17,4	20,1	7,9	70	0,4	0,3	1,4	7	0,9	2,3	7,9	11,1	61,4	84	8	8
12	5	2,5	14,5	20,2	3,2	76	5,8	0,3	0,2	3,2	6,3	6,5	9,5	66	3,1	1	49	50
114	6,8	2,4	13,9	35,1	11,5	108	5,8	1,7	0	1,1	7,8	7,8	8,8	87,9	0	58	28	14
27	5,8	2	11,6	25,1	2,9	83	3,1	0,7	0,2	2,9	4	4,2	6,9	58,1	4,7	4	57	39
18	6,5	3,1	18	40,5	7,6	197	5,1	1	0,1	1,5	6,6	6,7	8,1	81,6	1,5	69	13	18
116	5,5	2,5	14,5	33,1	3,5	62	9,2	1,2	0,2	2,6	10,6	10,8	13,2	80,3	1,9	11	59	30
66	5,4	1,6	9,3	42,9	19,7	175	4,1	3,1	0,1	1,9	7,6	7,7	9,5	80,5	1,3	66	24	10
8	5,2	2,5	14,5	25,8	2,3	72	4,7	1,1	0,2	4	6	6,2	10	59,7	3,2	8	55	37
14	5,9	3	17,4	26,6	3,2	47	11,7	1,1	0,1	2,6	12,9	13	15,5	83,3	0,8	3	43	54
181	6,1	3,6	20,9	31,5	11,9	144	10,1	2,8	0,1	2,3	13,3	13,4	15,6	85,1	0,7	43	21	36
112	6,4	1	5,8	44,1	9,8	51	2,1	1,1	0	1	3,3	3,3	4,3	77,8	0	90	4	6
22	4,8	4	23,2	27,3	3,8	83	0,8	0,4	0,6	4	1,4	2	5,5	25,9	29,8	56	22	22
105	5,1	3,3	19,1	24,8	3,8	103	9,3	1,7	0,1	4	11,3	11,4	15,3	73,6	0,9	11	53	36
2	4,8	3,1	18	14,6	4,8	228	0,4	0,5	2	7,9	1,5	3,5	9,4	15,9	57,4	14	30	56
17	4,6	3,1	18	15,9	3,8	97	0,1	0,2	3,2	11	0,5	3,7	11,5	4,8	85,4	4	47	49
77	5,6	1,6	9,3	39,4	4,8	25	3	1,2	0,1	2,1	4,3	4,4	6,3	67,3	2,3	74	7	19
55	5	1,5	8,7	46,6	5,5	62	1,1	0,5	0,3	1,9	1,8	2,1	3,6	48,7	14,6	85	8	7
110	6,1	2	11,6	29,8	26,7	209	6	2,8	0	1,5	9,3	9,3	10,8	86,3	0	23	54	23
117	4,8	2,5	14,5	19,4	9,4	67	0,2	0,2	1,8	2,6	0,6	2,4	3,2	18,1	75,9	82	9	9

APÊNDICE B – Estatística descritiva para os teores de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn extraídos pelo método USEPA 3051A.

As

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Quartil superior ¹	Quartil inferior ²
	-----mg kg ⁻¹ -----					
17	7,99	3,23	4,40	5,10	5,97	4,15
70	3,83	1,03	2,56	2,46	3,25	1,59
116	5,01	2,55	3,74	3,74	3,90	3,52
105	13,93	4,38	5,63	6,87	7,02	4,55
114	4,69	3,27	4,22	4,11	4,61	3,71
27	5,16	2,51	3,09	3,33	3,30	2,82
18	1,16	0,56	0,66	0,72	0,67	0,62
181	6,51	5,11	5,76	5,83	6,19	5,57
117	62,58	10,33	19,43	26,48	28,21	16,83
77	12,13	3,05	9,08	8,21	11,76	4,72
12	9,97	8,31	9,19	9,23	9,63	9,01
8	9,98	4,77	8,33	7,94	8,51	7,84
22	3,61	1,55	2,42	2,50	3,06	1,92
66	3,70	1,61	2,32	2,49	3,21	1,70
14	10,97	6,96	8,03	8,48	9,49	7,20
2	15,65	5,56	10,46	10,39	13,22	7,15
112	4,11	1,67	2,44	2,62	3,02	1,98
110	92,78	19,70	41,44	48,20	67,07	24,06
55	2,85	0,51	0,61	0,99	0,79	0,52

¹Quartil superior a 75%. ²Quartil inferior a 25%.

Cd

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Quartil superior ¹	Quartil inferior ²
	-----mg kg ⁻¹ -----					
17	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
70	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
116	0,025	0,014	0,016	0,018	0,018	0,015
105	0,056	0,014	0,031	0,034	0,044	0,024
114	0,078	0,014	0,033	0,041	0,055	0,027
27	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
181	0,029	0,020	0,025	0,025	0,026	0,023
117	0,032	0,015	0,017	0,020	0,020	0,016
77	0,671	0,142	0,356	0,388	0,596	0,183
12	0,052	0,026	0,035	0,038	0,045	0,033
8	0,063	0,014	0,033	0,033	0,040	0,018
22	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
66	0,045	0,017	0,027	0,029	0,042	0,018
14	0,200	0,059	0,116	0,117	0,142	0,077
2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
112	0,054	0,014	0,024	0,029	0,037	0,016
110	0,430	0,038	0,220	0,221	0,349	0,075
55	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

¹Quartil superior a 75%. ²Quartil inferior a 25%.

Cr

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Quartil superior ¹	Quartil inferior ²
	-----mg kg ⁻¹ -----					
17	50,50	40,63	43,87	44,28	45,52	41,53
70	34,14	12,25	29,84	25,80	32,16	19,32
116	26,24	18,89	20,26	21,05	21,44	19,17
105	27,82	12,79	21,99	20,83	24,13	17,18
114	27,18	18,86	23,43	23,83	26,22	23,04
27	35,44	14,50	25,01	25,30	28,67	22,72
18	15,97	10,43	13,97	13,71	14,22	13,70
181	26,68	13,20	16,17	17,74	19,97	13,79
117	33,59	25,28	31,15	30,58	32,44	29,87
77	18,85	14,12	15,86	16,36	17,84	15,18
12	33,47	27,63	31,44	31,11	33,15	29,57
8	29,80	20,14	26,78	26,02	27,35	25,51
22	26,58	13,67	22,62	21,43	24,71	18,89
66	16,85	11,73	14,23	14,47	16,12	13,33
14	31,13	20,07	23,70	24,32	26,88	20,49
2	44,46	24,34	29,85	31,60	33,70	27,06
112	20,04	11,78	13,28	14,35	14,61	12,80
110	37,36	28,08	33,07	33,25	35,62	31,84
55	21,41	6,65	10,09	11,88	14,84	7,49

¹Quartil superior a 75%. ²Quartil inferior a 25%.

Cu

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Quartil superior ¹	Quartil inferior ²
	-----mg kg ⁻¹ -----					
17	22,64	14,55	19,12	18,83	20,54	17,18
70	8,40	3,152	4,11	5,25	6,99	3,84
116	14,00	6,79	12,57	11,68	13,48	10,93
105	18,82	6,61	14,07	13,31	16,77	9,98
114	16,08	13,22	14,33	14,45	14,71	14,02
27	19,00	12,98	16,93	16,18	17,75	14,12
18	3,68	1,906	3,105	2,94	3,56	2,37
181	16,08	10,59	15,24	14,13	15,38	12,97
117	19,42	13,27	15,47	15,97	17,97	13,91
77	22,32	9,14	19,65	17,84	21,38	15,67
12	27,56	22,52	26,21	25,42	27,10	23,50
8	33,77	11,37	26,89	24,55	28,19	21,54
22	23,74	14,37	15,96	17,62	19,44	15,33
66	23,93	6,48	11,30	12,31	13,48	7,82
14	37,17	24,42	30,55	30,14	32,15	26,72
2	40,57	27,77	37,86	35,93	39,17	33,40
112	18,69	5,01	8,61	9,84	12,38	5,51
110	26,24	16,49	23,05	21,71	23,93	18,69
55	13,18	1,95	3,094	4,82	4,60	2,66

¹Quartil superior a 75%. ²Quartil inferior a 25%.

Fe

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Quartil superior ¹	Quartil inferior ²
-----g kg ⁻¹ -----						
17	30,86	20,20	22,66	23,90	24,87	21,71
70	14,07	2,83	8,25	8,41	13,23	3,69
116	16,91	7,86	12,69	12,73	14,87	11,16
105	18,57	6,64	14,21	13,35	16,96	9,99
114	17,96	11,15	15,28	15,24	16,65	14,81
27	18,55	16,20	17,46	17,44	17,89	17,06
18	5,55	2,55	3,01	3,37	3,31	2,79
181	10,49	7,61	9,44	9,09	9,81	8,07
117	19,49	17,02	18,13	18,22	18,90	17,56
77	22,02	11,01	17,77	16,61	19,50	12,71
12	27,82	26,27	27,34	27,13	27,73	26,47
8	26,15	12,59	22,32	21,25	23,44	20,82
22	20,44	14,52	16,96	16,85	17,45	15,19
66	14,35	6,02	9,52	10,08	13,37	7,17
14	27,52	22,67	25,44	25,22	26,58	23,84
2	36,40	29,72	32,10	32,75	35,02	30,65
112	11,97	4,36	6,98	7,49	9,12	5,35
110	20,18	14,16	17,60	17,60	19,65	16,17
55	27,64	1,27	2,27	6,50	3,27	2,05

¹Quartil superior a 75%. ²Quartil inferior a 25%.

Hg

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Quartil superior ¹	Quartil inferior ²
	-----mg kg ⁻¹ -----					
17	0,044	0,027	0,037	0,036	0,042	0,030
70	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
116	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
105	0,036	0,023	0,028	0,029	0,033	0,024
114	0,030	0,022	0,026	0,025	0,027	0,023
27	0,050	0,039	0,043	0,045	0,049	0,042
18	0,026	0,023	0,024	0,024	0,024	0,023
181	0,028	0,020	0,022	0,023	0,023	0,020
117	0,057	0,031	0,036	0,039	0,039	0,033
77	0,194	0,050	0,080	0,098	0,107	0,068
12	0,067	0,042	0,062	0,059	0,065	0,055
8	0,093	0,043	0,058	0,062	0,072	0,047
22	0,034	0,024	0,028	0,029	0,032	0,025
66	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
14	0,084	0,058	0,070	0,070	0,079	0,061
2	0,079	0,035	0,047	0,050	0,052	0,040
112	0,045	0,023	0,030	0,032	0,036	0,025
110	0,056	0,048	0,051	0,052	0,053	0,050
55	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

¹Quartil superior a 75%. ²Quartil inferior a 25%.

Mn

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mín. ¹	Mediana	Média	Quartil superior ²	Quartil inferior ³
-----mg kg ⁻¹ -----							
17	344,90	141,40	-	232,39	248,35	307,09	213,36
70	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
116	398,36	184,17	-	290,71	291,22	369,49	213,41
105	453,12	123,89	-	292,87	302,73	401,56	235,10
114	690,97	194,58	-	519,53	470,31	635,21	297,47
27	1379,96	505,18	-	814,78	899,69	1083,14	736,84
18	260,25	80,972	-	114,922	135,57	143,12	100,20
181	296,52	154,04	-	255,41	237,93	279,71	197,67
117	433,60	381,91	-	391,98	401,38	419,73	382,87
77	2955,45	491,63	-	1099,56	1288,36	1460,61	652,13
12	1386,32	458,82	-	1033,58	985,99	1321,48	698,05
8	1785,89	493,66	-	775,98	963,39	1331,81	517,80
22	502,77	213,30	-	302,52	337,49	406,00	273,12
66	395,59	147,35	-	295,56	283,87	367,70	206,97
14	1082,67	273,15	-	428,84	511,84	490,59	367,00
2	651,77	169,11	-	274,42	316,88	309,53	226,35
112	332,15	106,14	-	195,76	204,66	265,07	131,45
110	949,74	323,94	-	632,07	637,04	753,53	525,83
55	323,83	<LD	89,21	156,47	181,50	242,33	95,64

¹Valor mínimo detectado pelo aparelho. ² Quartil superior a 75%. ³ Quartil inferior a 25%.

Ni

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Quartil superior ¹	Quartil inferior ²
-----mg kg ⁻¹ -----						
17	33,18	18,57	25,91	25,31	29,46	19,72
70	9,39	2,980	5,929	6,143	8,78	3,65
116	75,82	9,66	18,02	27,92	27,22	16,30
105	45,96	10,83	20,36	23,54	27,91	15,09
114	31,12	18,27	28,33	26,90	30,13	25,53
27	19,16	13,60	14,03	14,86	14,57	13,68
18	5,45	2,67	4,46	4,30	5,00	3,78
181	16,84	11,91	15,15	14,63	16,36	12,77
117	26,08	20,95	24,19	23,95	25,62	22,67
77	24,95	8,02	16,64	15,88	20,24	9,87
12	70,21	36,57	48,83	50,48	55,67	42,55
8	45,05	22,28	30,88	32,16	34,47	28,86
22	23,64	12,98	16,88	17,35	18,46	15,29
66	26,17	9,43	19,16	18,36	23,40	13,36
14	55,76	27,88	31,29	35,28	35,89	28,85
2	29,43	18,45	20,47	22,91	26,39	20,34
112	19,21	7,38	10,14	11,49	13,86	7,76
110	42,48	27,30	34,91	34,79	40,24	29,05
55	16,21	2,15	3,54	5,60	4,68	3,22

¹Quartil superior a 75%. ²Quartil inferior a 25%.

Pb

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Quartil superior ¹	Quartil inferior ²
-----mg kg ⁻¹ -----						
17	47,08	24,57	35,56	34,34	37,24	28,01
70	37,22	8,00	12,59	18,10	24,64	10,30
116	26,61	16,11	17,34	19,28	21,01	16,36
105	29,43	19,80	26,01	25,35	26,84	24,29
114	24,19	15,72	23,40	21,08	23,54	18,00
27	42,55	25,22	39,99	36,58	42,21	31,59
18	11,97	7,43	9,74	9,97	11,11	9,44
181	16,86	13,43	15,53	15,13	15,77	14,06
117	42,08	24,68	29,17	31,17	34,68	26,36
77	451,60	114,25	189,73	225,61	269,86	131,27
12	40,64	26,36	35,60	34,58	39,09	30,67
8	58,50	30,24	44,22	44,07	49,60	37,93
22	29,13	19,81	23,94	24,15	26,88	21,16
66	25,09	8,16	15,26	15,79	21,01	9,86
14	39,17	21,64	27,74	29,38	33,89	24,96
2	28,52	19,83	25,81	24,85	27,68	22,08
112	21,78	7,15	12,34	13,13	16,05	8,99
110	44,77	19,20	33,90	33,44	37,19	31,42
55	15,50	4,11	4,80	6,66	6,12	4,35

¹Quartil superior a 75%. ²Quartil inferior a 25%.

Zn

Fragmento	Máximo	Mínimo	Mín. ¹	Mediana	Média	Quartil superior ²	Quartil inferior ³
-----mg kg ⁻¹ -----							
17	22,45	16,18	-	19,37	19,34	20,96	17,74
70	14,54	<LD	6,70	7,53	9,11	9,74	7,03
116	22,88	14,22	-	18,65	18,95	21,15	17,63
105	41,08	15,54	-	24,72	25,73	29,72	18,91
114	36,63	23,78	-	32,79	32,24	35,81	31,17
27	23,35	9,26	-	12,33	13,72	13,40	11,58
18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
181	31,60	16,13	-	20,84	21,79	23,03	18,40
117	30,16	21,19	-	27,33	26,84	28,22	26,70
77	334,76	94,75	-	279,22	245,70	304,77	199,52
12	96,24	38,52	-	72,46	71,53	84,15	64,23
8	61,93	19,42	-	31,62	33,54	33,14	25,17
22	25,59	13,72	-	22,00	20,50	24,35	16,41
66	32,52	12,52	-	25,54	23,21	29,96	15,16
14	111,01	50,58	-	80,36	81,13	94,71	68,82
2	24,12	15,79	-	20,53	20,64	22,61	19,80
112	23,71	11,49	-	14,83	16,13	17,86	13,49
110	146,83	28,51	-	73,85	82,72	136,83	30,05
55	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

¹Valor mínimo detectado pelo aparelho. ² Quartil superior a 75%. ³ Quartil inferior a 25%.

APÊNDICE C - Estatística descritiva para os teores de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn extraídos pelos métodos 3050B e 3051A.

	USEPA 3050B					USEPA 3051A				
	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
	-----mg kg ⁻¹ -----									
Média	28	406	25	22	48	21	552	32	32	49
Desvio padrão	7	348	10	6	24	4	367	15	8	41
Mediana	29	308	24	22	38	22	449	29	32	27
Máximo	37	1319	51	42	111	28	1386	70	47	147
Mínimo	15	84	12	12	27	14	141	13	19	14