

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia

Sabrina Novaes dos Santos

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.**

**Piracicaba
2011**

Sabrina Novaes dos Santos
Engenheiro Agrônomo

Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia

Orientador:
Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.**

**Piracicaba
2011**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Santos, Sabrina Novaes dos

Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia / Sabrina Novaes dos Santos. - - Piracicaba, 2011.

101 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2011.
Bibliografia.

1. Impactos ambientais 2. Meio ambiente - Monitoramento 3. Solos - Contaminação 4. Metal pesado do solo - Indicadores 5. Poluição do solo I. Título

CDD 631.41
S237v

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Aos meus avós maternos, Manoel e Joaquina,
e à avó paterna, Maria,
pelo exemplo de fé, força e dignidade,
OFEREÇO

A Deus, pela minha existência.
Aos meus pais, Teófila e Alberto, pelo amor transmitido,
pela minha formação e pela confiança e apoio em mim depositados.
À minha querida irmã, pelo apoio fraterno e incentivo ao longo da vida.
Ao meu namorado, Leandro, pelo amor, carinho e total dedicação a nós.
DEDICO

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, pelo apoio, carinho e compreensão, e por está sempre presente, mesmo a distância.

Ao Prof. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela orientação, paciência e comprometimento com a realização desde trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas e ao Departamento de Ciência do Solo, pelo apoio fornecido em todas as etapas dessa jornada, seja ele, técnico, científico e/ou material.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro ao projeto.

Ao Prof. Dr. Carlos Clemente Cerri e a pós-graduanda Máisa H. Belizário, por ceder as amostras, essenciais na realização desse trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, em especial, Luiz Antônio Silva Junior, pelo auxílio nas análises laboratoriais, pela dedicação e paciência com todos nós, alunos.

Ao pós-graduando Rafael Vasconcelos pela paciência e grande ajuda nas análises estatísticas.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ferreira, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP, pela ajuda, dedicação e paciência nas determinações de alguns elementos químicos.

Ao Prof. Antônio Fernandes, da Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA, pelas sugestões com relação à obtenção dos valores de referência de qualidade.

Ao meu professor de inglês e amigo, Antonio Bianchi, pelos sábados compartilhados, na tentativa de melhorar o meu inglês.

Aos estagiários do Departamento de Ciência do Solo, em especial Camila Vieira, pelo auxílio na condução nas análises laboratoriais e pela amizade.

Aos amigos e colegas do curso de pós-graduação Josiane Lopes, Joice Bonfim, Sueli Rodrigues, Osvaldo Guedes, Sâmala Glícia, Raul Toma, Ingrid Horák, Neilo Bergamin, Gustavo Arruda, Osmar Bazaglia, Rodney Rizzo, Benedito Correia, Leônidas Melo, Gean Matias, Márcio Megda, Michele Megda, Lucas F. Joaquim, Roque Pinho, Akenya Alkimim, Rodrigo Almeida, Eloise Viana, Mariana Delgado, Evandro Silva e todos que, de formas diferentes ajudaram na realização e conclusão dessa etapa da minha vida.

À minha amiga, companheira de sala, colega de PG, às vezes irmã mais velha, às vezes irmã mais nova, Roberta Nogueira, obrigada por tudo.

Às minhas amigas Carla Brandão, Lorena Magalhães, Ivana Paula e Daniela Farias, que mesmo longe, estão sempre perto me dando força para continuar.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a finalização de mais um projeto e mais uma etapa da minha vida, muito obrigada.

SUMÁRIO

RESUMO	10
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
Referências.....	18
2 MÉTODOS DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DOS ESTADOS DE MATO GROSSO E RONDÔNIA	21
Resumo	21
Abstract.....	21
2.1 Introdução	22
2.2 Material e métodos.....	24
2.2.1 Solos e área de estudo	24
2.2.2 Teores Pseudototais	33
2.2.2.1 Água Régia.....	33
2.2.2.2 EPA 3051	34
2.2.3 Análises Estatísticas.....	34
2.3 Resultados e discussão.....	35
2.3.1 Recuperações dos metais em solos certificados.....	35
2.3.2 Comparação entre os métodos de digestão	36
2.3.3 Análise Canônica Discriminante (ACD)	38
2.4 Conclusões	40
Referências.....	41
3 TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DOS ESTADOS DE MATO GROSSO E RONDÔNIA.....	47
Resumo	47
Abstract.....	47
3.1 Introdução	48
3.2 Material e métodos.....	50
3.2.1 Solos e área de estudo	50
3.2.2 Análises para fins de levantamento e fertilidade	51
3.2.3 Ataques sulfúrico e alcalino.....	51

3.2.4	Óxidos de Fe “livres” (Fe_{DCB})	52
3.2.5	Óxidos de Fe, Al e Mn amorfos (Fe_{OXA} , Al_{OXA} e Mn_{OXA})	53
3.2.6	Teores Pseudototais	54
3.2.7	Análises Estatísticas	54
3.3	Resultados e discussão	54
3.3.1	Caracterização físico-química dos solos	54
3.3.2	Teores naturais de metais pesados nos solos	56
3.3.2.1	Cádmio	57
3.3.2.2	Cobalto	58
3.3.2.3	Cromo	58
3.3.2.4	Cobre	59
3.3.2.5	Níquel	59
3.3.2.6	Chumbo	60
3.3.2.7	Zinco	60
3.3.3	Estabelecimento dos valores de referência de qualidade (VRQ)	61
3.4	Conclusões	64
	Referências	65
4	CORRELAÇÃO ENTRE TEORES DE METAIS PESADOS E ATRIBUTOS DE SOLOS DE MATO GROSSO E RONDÔNIA	73
	Resumo	73
	Abstract	73
4.1	Introdução	74
4.2	Material e métodos	75
4.2.1	Solos e área de estudo	75
4.2.2	Análises para fins de levantamento e fertilidade	76
4.2.3	Ataques sulfúrico e alcalino	76
4.2.4	Óxidos de Fe “livres” (Fe_{DCB})	77
4.2.5	Óxidos de Fe, Al e Mn amorfos (Fe_{OXA} , Al_{OXA} e Mn_{OXA})	77
4.2.6	Teores Pseudototais	77
4.2.7	Análises Estatísticas	77
4.3	Resultados e discussão	77

4.3.1 Estatística Descritiva.....	77
4.3.2 Correlação de Pearson.....	78
4.4 Conclusões	85
Referências.....	85
CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
ANEXOS	93

RESUMO

Valores de Referência de Metais Pesados em Solos de Mato Grosso e Rondônia

Os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores de referência para a avaliação continuada dos impactos ambientais. Indicadores são obtidos por meio da comparação dos teores totais de elementos tóxicos de um solo com valores determinados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência. No Brasil, com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental, alguns estudos foram realizados com o objetivo de estabelecer valores orientadores para metais pesados em solos. Estes são valores pré-estabelecidos quanto à presença de substâncias químicas que possibilitam a verificação de possível contaminação. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores: Valores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI). O VRQ indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo a ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo e no controle de áreas contaminadas. Foram coletadas amostras de solo dos estados de Mato Grosso e Rondônia, nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm, em áreas de vegetação nativa (sem ou mínima intervenção antrópica). Objetivou-se com essa dissertação: (i) determinar os valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia; (ii) avaliar métodos de extração de teores pseudototais de metais pesados (EPA 3051 e Água Régia); (iii) correlacionar estes valores com atributos físicos e químicos dos solos; (iv) correlacionar os resultados desse estudo com valores já estabelecidos para solos de outros estados brasileiros. Partiu-se das hipóteses: i) não ocorrerão diferenças entre os teores naturais de metais pesados nos solos de Mato Grosso e Rondônia pelos dois métodos de extração de teores pseudototais de metais; ii) os VRQ de metais pesados para os solos de Mato Grosso e Rondônia são diferentes dos VRQ obtidos para solos de outros estados brasileiros; e iii) haverá correlação significativa entre os teores naturais de metais pesados e os atributos físicos e químicos dos solos. Houve diferença entre os métodos da água régia e EPA 3051 para recuperação dos metais Co, Ni, Pb e Zn, sendo a água régia o método que mais extraiu esses elementos, enquanto os teores de Cr e de Cu não diferiram entre os métodos. A água régia, em geral, apresentou maiores recuperações dos teores pseudototais de metais pesados nos solos. Os teores dos óxidos de Fe e Mn foram as variáveis que, de forma geral, mais correlacionaram com os metais pesados. O teor de carbono orgânico não contribuiu para avaliação da variação geral dos teores de metais por não correlacionar significativamente com nenhuma variável. As variações encontradas entre os teores de metais pesados dos solos do mundo e de outros estados brasileiros reafirma a necessidade da obtenção de valores de referência para cada estado ou para cada tipo de solo, dependendo da variação das características geomorfológicas, pedológicas e geológicas do estado.

Palavras-chave: Teores naturais; Valores orientadores; Contaminação do solo; Concentrações de referência

ABSTRACT

Reference Values for heavy metals in soils from Mato Grosso and Rondônia states, Brazil

Environmental monitoring institutions need benchmarks for continuous assessment of environmental impacts. Indicators are obtained by comparing the total levels of toxic elements in soils with values determined in natural conditions (unpolluted) or with reference values. Because of the growing social demand for improvement and maintenance of environmental quality in Brazil, some studies have been carried out to establish guideline values for heavy metals in soils. These are pre-set values for the presence of chemicals that enable the verification of possible contamination. The Brazilian National Environmental Agency establishes three guideline values: Reference Value (RV); Prevention Value and Intervention Value. The RV indicates the quality threshold for a considered clean soil to be used in actions to prevent pollution of soil and control of contaminated areas. Soil samples were collected from the states of Mato Grosso and Rondônia, Brazil, at 0-5, 5-10, 10-20 and 20-30 cm layers, in areas of native vegetation (no or minimal human intervention). The objectives of this thesis were: (i) to determine the reference values of heavy metals in soils of Mato Grosso and Rondonia, (ii) to evaluate extraction methods for pseudototal levels of heavy metals (EPA 3051 and aqua regia), (iii) to correlate these values with physical and chemical soils attributes, and (iv) to correlate the results of this study with values established for soils from other Brazilian states. It started from following assumptions: i) no differences will be observed between the natural contents of heavy metals in soils of Mato Grosso and Rondônia by the two extraction methods, ii) the RV of heavy metals for Mato Grosso and Rondônia soils are different from RV obtained for soils from other Brazilian states, and iii) there are significant correlations between natural levels of heavy metals and the physical and chemical attributes of soils. Differences between aqua regia and EPA 3051 were found for Co, Ni, Pb and Zn, the aqua regia method extracting a higher amount of these elements, while the levels of Cr and Cu did not differ between the methods. The aqua regia, in general, had a better recovery of the pseudototal levels of heavy metals in the soils. Contents of Fe and Mn oxides were the variables that, in general, more correlated with the contents of heavy metals in the soils. The organic carbon content did not contribute to assessment of the overall variation of the metal levels because it did not correlate significantly for any variable. Differences between the levels of heavy metals in soils of the world and from other Brazilian states reaffirm the necessity of obtaining reference values for each state or each type of soil, depending on the variation of geomorphological, pedological and geological features of the state.

Keywords: Natural contents; Guideline values; Soil contamination

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico e o crescimento demográfico mundial, foram intensificadas as atividades industriais e agrícolas, o extrativismo mineral e a urbanização, causando considerável aumento dos níveis de contaminantes no ambiente, especialmente, no solo. Neste contexto, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas objetivando uma melhor administração e controle da qualidade ambiental.

O desmatamento atual para a expansão da pecuária e agricultura é expressivo nas regiões central e norte do Brasil (INPE, 2004), sendo que os estados de Mato Grosso e Rondônia constituem uma das maiores fronteiras agrícolas do mundo. Porém, quando não se adotam práticas conservacionistas, o uso intensivo da terra invariavelmente tem efeitos negativos tanto para o ambiente como para a produtividade agrícola (FOLEY et al., 2005).

O processo de ocupação e o desflorestamento na Amazônia com o uso do fogo têm favorecido a contaminação dos solos e das águas por elementos potencialmente tóxicos, principalmente, devido à mineração clandestina do ouro e a abertura de estradas (ex. Rodovia Transamazônica, BR-163 Cuiabá-Santarém e BR-319 Manaus - Porto Velho). A pecuária, a agricultura, as atividades de garimpo clandestino de ouro, as usinas de ferro-gusa e a extração madeireira e o crescimento urbano-industrial são os principais responsáveis pelo processo de ocupação (FEARNSIDE, 2006).

As mudanças provocadas no solo causadas pelos desmatamentos levam à alteração da sua qualidade, pois este atua frequentemente como “filtro”, tendo a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo em virtude do efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e da deposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (MOREIRA-NODERMANN, 1987). Além disso, resíduos da mineração e extração de ouro, atividades bastante expressivas no Estado, podem levar à contaminação ambiental.

Os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores de referência para a avaliação continuada dos impactos ambientais e da extensão da poluição de uma área para atender requisitos impostos pela legislação vigente. Esses indicadores são obtidos por meio da comparação dos teores totais de elementos tóxicos de um solo com valores determinados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência (PAYE, 2008).

Os elementos tóxicos ocorrem naturalmente nos solos, e seus teores dependem do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e da proporção dos componentes de sua fase sólida. O seu conhecimento fornece indicativos do teor no ambiente, que é importante em estudos ambientais de contaminação e de poluição, principalmente, no estabelecimento de padrões de referências.

No Brasil, com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental, alguns estudos foram realizados com o objetivo de estabelecer valores orientadores para metais pesados em solos (CETESB, 2001; FADIGAS et al., 2002). Estes são valores pré-estabelecidos quanto à presença de substâncias químicas que possibilitam a verificação de possível contaminação, com o estabelecimento de diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas.

A legislação brasileira estabelece três valores orientadores: Valores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Porém, no mundo utilizam-se diversas terminologias referentes a esses valores orientadores, estabelecendo-se, geralmente, faixas de valores indicativos das condições do metal nos solos. O valor de referência de qualidade (VRQ) indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo a ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo e no controle de áreas contaminadas. Porém, o VRQ não constitui um meio preciso para avaliar o potencial de risco ao ambiente e a saúde humana, sendo o mais simples e direto método para o estabelecimento de valores orientadores. O Valor de Prevenção é o intermediário entre o VRQ e o VI, que representa a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Órgãos de controle ambiental precisam da determinação da proporção do elemento que é biodisponível para avaliação do potencial de risco e da toxicidade de elementos tóxicos no solo. A questão do monitoramento da qualidade de solos e águas subterrâneas e o controle de áreas contaminadas tem sido uma prática usual em países como Estados Unidos, Holanda e Alemanha. No Brasil, as pesquisas, embora incipientes, têm se direcionado nas últimas duas décadas para obtenção desses teores naturais de metais nos solos, no sentido de auxiliar na construção de valores orientadores para cada região. Assim sendo, acredita-se que a Região Amazônica possa seguir o exemplo do Estado de São Paulo, que foi o pioneiro na determinação dos valores orientadores para proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas. O primeiro passo para

a determinação dos VRQs é a obtenção dos teores naturais, uma vez que a *International Organisation for Standardisation* (ISO, 2005) recomenda que o *background* ambiental (VRQ) de uma substância ou metal no solo seja definido como parâmetro da distribuição de frequência dos teores usualmente encontrados, ou seja, dos teores naturais destes elementos no solo (ZHAO, 2007).

Na literatura nacional e internacional citam-se diversos métodos de digestões ácidas, que vão desde a água-régia (HNO_3+HCl), com várias relações entre os ácidos, tempos e temperaturas de digestão em sistema aberto, até a utilização de ácido fluorídrico em sistema fechado, neste caso considerada uma digestão total, devido à destruição das matrizes silicatadas (SALDANHA et al., 1997; CHEN & MA, 1998a; CAIRES, 2009). Diferenças na recuperação dos metais são verificadas com emprego de cada um destes métodos (AKKER; DELFT, 1991; SALDANHA et al. 1997; SCANCAR, 2000; CAIRES, 2009), o que torna necessária a normatização das agências regulamentadoras em relação aos métodos utilizados na determinação dos teores naturais, no sentido de possibilitar a comparação com os valores orientadores pré-estabelecidos. No Brasil os métodos analíticos previstos na legislação para obtenção dos VRQs das substâncias inorgânicas (exceto mercúrio) das amostras de solos são a USEPA 3050 ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$), 3051 (HNO_3) ou em suas atualizações.

Independentemente das questões técnicas e políticas, o tema poluição do solo é cada vez mais preocupante para a sociedade, devido aos aspectos de proteção à saúde pública e ao ambiente. Com a determinação e utilização dos VRQs do solo para elementos tóxicos, as regiões de fronteiras agrícolas da Amazônia poderão obter avanço significativo para o monitoramento ambiental, envolvendo estimativas de prevenção de riscos de contaminação e/ou estratégias de intervenção em áreas já contaminadas.

Nessa dissertação objetivou-se:

- (i) Determinar os valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia;
- (ii) Avaliar métodos de extração de teores pseudototais de metais pesados (EPA 3051 e Água Régia) em solos do Estado de Mato Grosso e Rondônia.
- (iii) Correlacionar estes valores com atributos físicos e químicos dos solos.
- (iv) Correlacionar os resultados desse estudo com valores já estabelecidos para solos de outros estados brasileiros.

As hipóteses testadas foram:

i) não ocorrerão diferenças entre os teores naturais de metais pesados nos solos de Mato Grosso e Rondônia pelos dois métodos de extração de teores pseudototais de metais (Água Régia e EPA 3051);

ii) os valores de referência de qualidade (VRQ) de metais pesados para os solos de Mato Grosso e Rondônia são diferentes dos VRQ obtidos para solos de outros estados brasileiros; e

iii) haverá correlação significativa entre os teores naturais de metais pesados e os atributos físicos e químicos dos solos.

Referências

AKKER, A.H.; DELFT, W. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metal in soil, sediment and sludge sample by atomic spectrometry. **Analyst**, London, v.116, p. 347-351, 1991.

CAIRES, S.M. **Comportamento de mudas de espécies florestais nativas na fitorremediação de solo contaminado com zinco e cobre**. 2005. 63 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

CHEN, M.; MA, L.Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 6, p.1294-1300, 1998.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo:Cetesb, 2001. 247p. (Relatório Técnico)

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**. Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 05 jan. 2011.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados de metais pesados em algumas classes de solos Brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FEARNSIDE, P.M. Desmatamento na Amazônia: dinâmica, impactos e controle. **Acta Amazônica**, Manaus, v.36, p.395-400, 2006.

FOLEY, J.A.; DEFRIES, R.; ASNER, G.P.; BARFORD, C.; BONAN, G.; CARPENTER, S.R.; CHAPIN, F.S.; COE, M.T.; DAILY, G.; GIBBS, H.K.; HELKOWSKI, J.H.; HOLLOWAY, T.; HOWARD, E.A.; KUCHARIK, C.J.; MONFREDA, C.; PATZ, J.A.; PRENTICE, I.C.; RAMANKUTTY, N.; SNYDER, P.K. Global consequences of land use. **Science**, Washington, v. 309, p.570-574, 2005.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - INPE. **Amazônia: desflorestamento 2002-2003**. São José dos Campos, São Paulo, 2004.

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION - ISO. **Soil quality: Guidance on the determination of background values**. ISO 19258: 2005.

MOREIRA-NODERMANN, L.M. A Geoquímica e o meio ambiente. **Geochimica Brasiliensis**, cidade, v. 1, p. 89-107, 1987.

PAYE, H.S. **Valores de Referência de Qualidade Para Metais Pesados em Solos no Estado do Espírito Santo**. 2008. 15 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

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: 10 jan.2011.

ŠCANCAR, J.; MILACIC, S.; HORVAT, M. Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. **Water Air Soil Pollution**, New York , v. 118, p. 87–99, 2000.

ZHAO, F.J.; MCGRANT, S.P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environmental Pollution**, Barking, v. 148, p. 221-229, 2007.

2 MÉTODOS DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DOS ESTADOS DE MATO GROSSO E RONDÔNIA

Resumo

Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, e seus teores dependem do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. O conhecimento desses teores é importante em estudos ambientais de contaminação e de poluição, principalmente, no estabelecimento de padrões de referências. A escolha do método de preparo e abertura de amostras para análises ambientais é uma etapa decisiva no processo que visa ao diagnóstico ambiental. Avaliaram-se os métodos de digestão pseudototais Água Régia e EPA 3051 para extração das concentrações de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), em amostras de solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia, no sudoeste da Amazônia. Para este estudo, foi feita uma ponderação das amostras de 0-20 cm, com as amostras das profundidades 0-5, 5-10 e 10-20 cm. Com isso, foram utilizadas 19 amostras de solos (TFSA), coletadas sob vegetação nativa, aparentemente sem vestígios de intervenção antrópica, na profundidade de 0-20 cm, em triplicatas, representativas dos Estados de Mato Grosso e Rondônia. Os teores pseudototais dos metais foram obtidos por digestão pelos métodos da água régia e EPA 3051, em forno de microondas. Nos resultados foi aplicada análise de variância (ANOVA) ($F < 0,01$) e as médias comparadas pelo teste de *t* de Student ($p < 0,01$). Para os procedimentos multivariados foi utilizada a análise canônica discriminante. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 8.2. Houve diferença entre os métodos da água régia e EPA 3051 para recuperação dos metais Co, Ni, Pb e Zn, sendo a água régia o método que extraiu mais esses elementos, enquanto os teores de Cr e de Cu não diferiram entre os métodos. A água régia, em geral, apresentou melhores recuperações entre os metais estudados, mostrando-se o melhor método para ser utilizado na obtenção dos teores pseudototais de metais pesados nos solos de Mato Grosso e Rondônia. Não houve diferença ($p < 0,01$) entre os métodos para recuperação de nenhum dos metais estudados, quando avaliadas as profundidades de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm. Segundo a análise canônica discriminante, a FCD₁ (água régia) foi a que mais contribuiu para a variação total dos dados apresentados.

Palavras-chave: Água régia; EPA 3051; Teores naturais; Contaminação do solo; Extratores ácidos

Abstract

Heavy metals occur naturally in soil, and their levels depend on the parent material on which the soil was formed, the processes of formation, composition and proportion of the components of its solid phase. Knowledge of these levels is important in environmental studies of contamination and pollution, especially in the establishment of reference standards. The choice of method of preparation and extraction of environmental samples for analysis is a key step in the process that aims to environmental assessment. We assessed the digestion methods pseudototais Aqua regia and EPA 3051 for extraction of heavy metal concentrations (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in soil samples from the states of Mato Grosso and Rondônia, southwestern Amazon, Brazil. For this study, a weighted composite sample from the 0-20 cm-layer, with samples from

depths 0-5, 5-10 and 10-20 cm-layers. Nineteen soil samples were collected under native vegetation, apparently without any trace of human intervention, at a depth of 0-20 cm, in triplicate, representative of the main soils from the states of Mato Grosso and Rondônia. Pseudototal contents of metals were obtained by digestion by the methods of aqua regia and EPA 3051, in a microwave oven. The analysis of variance (ANOVA) ($F < 0.01$) was applied, and means were compared by Student t test ($p < 0.01$). The canonical discriminant analysis was used for multivariate procedures. There were differences between aqua regia and EPA 3051 for Co, Ni, Pb and Zn, the aqua regia extracting a higher amount of these elements, while the levels of Cr and Cu did not differ between the methods. The aqua regia, in general, had better recoveries of the metals. No differences ($p < 0.01$) were found between the methods for recovering the metals, when the samples collected in the 0-5, 5-10, 10-20 and 20-30 cm-layers were individually taken into account. According to the canonical discriminant analysis (FCD1), aqua regia was the variable that more contributed to the total variance of the data presented.

Keywords: Aqua regia; EPA 3051; Natural levels; Soil contamination; Acid extractors

2.1 Introdução

Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, e seus teores dependem do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. O conhecimento desses teores é importante em estudos ambientais de contaminação e de poluição, principalmente, no estabelecimento de padrões de referências.

Os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores de referência para avaliação continuada dos impactos ambientais e da extensão da poluição de uma área para atender requisitos impostos pela legislação vigente. Esses indicadores são obtidos a partir da comparação dos teores totais de elementos tóxicos de um solo com valores determinados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência.

No Brasil, estudos têm sido desenvolvidos no sentido de obter os teores naturais e consequentemente os valores de referência de metais pesados em solos. Porém, não há estudos que relatem os teores naturais de metais pesados nos solos de Mato Grosso e Rondônia, estados situados no sudoeste da Amazônia e que constituem uma das maiores fronteiras agrícolas do mundo.

A escolha do método de preparo e abertura de amostras para análises ambientais é uma etapa decisiva no processo que visa ao diagnóstico ambiental. Na literatura nacional e internacional é possível identificar diversos métodos de digestões ácidas, que vão desde a água-régia, com várias proporções nas quantidades dos ácidos, tempos e temperaturas de digestão, em

sistema aberto, até a utilização de ácido fluorídrico em sistema fechado. Esta última digestão é considerada total, devido à destruição das matrizes silicatadas (SALDANHA et al., 1997; CHEN; MA, 1998a; CAIRES, 2009).

Diferença sensível na quantidade recuperada dos metais é verificada após emprego de cada um destes métodos (AKKER; DELFT, 1991; SALDANHA et al. 1997; CHEN; MA, 1998; TAM; YAO, 1999; SCANCAR, 2000; CHEN; MA, 2001; CAMPOS et al., 2003; TIGLE et al., 2004; CHANDER et al., 2008; CAIRES, 2009), o que torna necessária a normatização das agências regulamentadoras em relação aos métodos utilizados na extração dos teores naturalmente encontrados nos solos, no sentido de possibilitar a comparação com os valores orientadores pré-estabelecidos.

No Brasil, os métodos analíticos previstos na legislação para obtenção dos teores totais das substâncias inorgânicas (exceto mercúrio) das amostras de solos são da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) chamados 3050B ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), 3051 (HNO_3), e 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) (USEPA, 2007a, b e c), muito utilizados para a digestão de amostras de solos, sedimentos e resíduos. Tais métodos serão descritos a seguir com alguns detalhes.

No método 3050B, por exemplo, utiliza-se ataque por ácido nítrico e água oxigenada, o que libera metais ligados à matéria orgânica, aos óxidos e a outras frações minerais, com exceção da fração silicatada (pseudototal), sendo a sua principal desvantagem o tempo muito longo para completar a digestão, podendo provocar perdas e contaminações (ABREU et al., 2006).

No método 3051 a oxidação da matéria orgânica é realizada pelo ácido nítrico, sem a solubilização da fração silicatada (pseudototal), enquanto no método 3052 utiliza-se uma proporção variada de ácidos nítrico e fluorídrico, sendo admitida a dissolução total da amostra. No entanto, o ácido fluorídrico requer muito cuidado no manuseio, pois pode causar sérias queimaduras em contato com a pele (COSTA et al., 2008), além de danificar instrumentos analíticos (ataca materiais silicatados, principalmente o vidro) e poder tornar-se problemático pela formação de fluoretos insolúveis com precipitação (Al, Ca, Fe, Mg) e coprecipitação (Rb, Sr, Y, Cs, Ba, Pb, Th e U) de alguns elementos, o que impede sua recuperação quantitativa (YOKOYAMA et al., 1999; VIEIRA et al., 2005). Em solos tropicais bastante intemperizados e pobres em reservas minerais, onde geralmente a fração silicatada contribui pouco com os teores totais de metais pesados presentes nestes solos, a utilização do método 3052 é pouco justificada.

Nos métodos 3050B, 3051 e 3052 utiliza-se aquecimento por forno microondas. Esses métodos estão entre os mais utilizados para a abertura de amostras, sendo que dentre suas vantagens estão o menor tempo de digestão das amostras, menores riscos de contaminações, dissolução mais completa das amostras e menor perda dos elementos voláteis em relação aos demais métodos (ABREU et al., 2006). Os fornos de microondas começaram a ser utilizados para aquecimento de alimentos na década de 50, e a partir dos anos 80 esse tipo de energia passou a ser utilizado em laboratórios de química (JASSIE; KINGSTON, 1988). O uso do forno de microondas em química analítica proporciona rápida, segura e eficiente digestão (CHEN; MA, 2001).

O método da água régia (pseudototal - utilizada na proporção de 3:1 HCl:HNO₃, v/v) também é muito utilizado e é eficiente para extração de metais pesados no solo, não havendo muitos riscos associados ao seu uso. É o método padrão para certificação de amostras de solos na Grã-Bretanha e na França (PÉREZ et al., 1997). O ácido nítrico oxida o ácido clorídrico, dando origem a vários produtos de oxidação, como o cloro molecular e o cloreto de nitrosila ($3 \text{ HCl} + \text{HNO}_3 = 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$) (CHEN; MA, 2001). Esta propriedade, associada à presença do cloreto (complexante), faz desta uma mistura de dissolução altamente eficiente para os metais pesados (COSTA et al., 2008).

Nesse estudo avaliaram-se os métodos de digestão pseudototais Água Régia e EPA 3051 para extração das concentrações de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), em amostras de solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia, no sudoeste da Amazônia.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Solos e área de estudo

Os solos foram selecionados pela representatividade e distribuição dentro dos estados de Mato Grosso e Rondônia, buscando compor um conjunto heterogêneo quanto aos atributos químicos, físicos e mineralógicos e em áreas de sistemas nativos. Os estados de Mato Grosso e Rondônia, no sudoeste da Amazônia, representam uma área de transição entre a bacia Amazônica e o planalto Central brasileiro, com características das duas áreas. Estes estados possuem solos que são normalmente caracterizados por serem pouco férteis, por apresentar caráter ácido e possuírem baixa quantidade de fósforo disponível. Os Latossolos e Argissolos representam os

principais grupos de solos encontrados na região Amazônica, onde apresentam mais de 70% de ocorrência (BERNOUX et al., 2001), sendo predominantes os Latossolos, que representam a maioria dos solos desse estudo.

O clima da região varia em função da latitude, caracterizado por um regime tropical úmido com curto período de seca. A região é quente, com grande uniformidade térmica, onde não se percebem significativas variações estacionais no decorrer do ano. A precipitação anual oscila entre 1.400 e 2.500 mm. O regime pluviométrico é caracterizado por duas épocas bem definidas: uma época chuvosa e a outra época seca ou com pouca chuva. Essa base de dados foi consistida com informações oriundas de levantamentos de solos realizados na região sudoeste da Amazônia brasileira sob condições de vegetação nativa. Dentre as fontes, podem ser citados os projetos RADAM BRASIL, o Zoneamento Sócio Econômico Ecológico do Estado do Mato Grosso (ZSEE-MT) e o Levantamento de Solos e Terrenos do Estado de Rondônia, produto do Zoneamento Sócio Econômico Ecológico do Estado de Rondônia (ZSEE-RO) (MELLO, 2007).

A principal formação geológica do sudoeste da Amazônia (sul do rio Solimões e oeste do rio Madeira) é a formação Solimões, com grande expressão territorial. A Formação Solimões destaca-se em relação às demais pelo fato dos solos terem sido formados a partir de sedimentos terciários marinhos e sedimentos quaternários fluviais e de deposição de cinzas vulcânicas (GAMA, 1986; LATRUBESSE et al., 1997; LIMA et al., 2006). Nela ocorre a predominância de rochas argilosas com concreções carbonáticas e gipsíferas. Na Formação Solimões, coexistem solos poucos intemperizados (Vertissolos, Cambissolos, Luvisolos) com solos de maior grau de desenvolvimento (Argisolos, Plintossolos) (LIMA *et al.*, 2006; VOLKOFF et al., 1989; SILVA, 1999).

Para seleção dos locais de amostragem, a área total dos estados de Mato Grosso e Rondônia foi dividida, preliminarmente, em 11 ecorregiões ou macrozonas biogeoclimáticas (Figura 1), com objetivo de identificar diferenças edafoclimáticas e no manejo do solo, criando unidades espaciais mais homogêneas. Tal divisão foi efetuada com uso do Sistema de Informação Geográfico ArcView 9.0 pela sobreposição dos planos de informação referente a solos, em escala 1:5 milhões, de vegetação nativa, geologia, clima e relevo, a fim de encontrar áreas homogêneas, tornando possível a determinação dos atributos do solo a serem extrapolados criteriosamente para toda ecorregião (MELLO, 2007). Essas zonas homogêneas representam a situação

biogeoclimática sem a interferência antrópica do desmatamento e uso agrícola e/ou pastoril (Tabela 1).

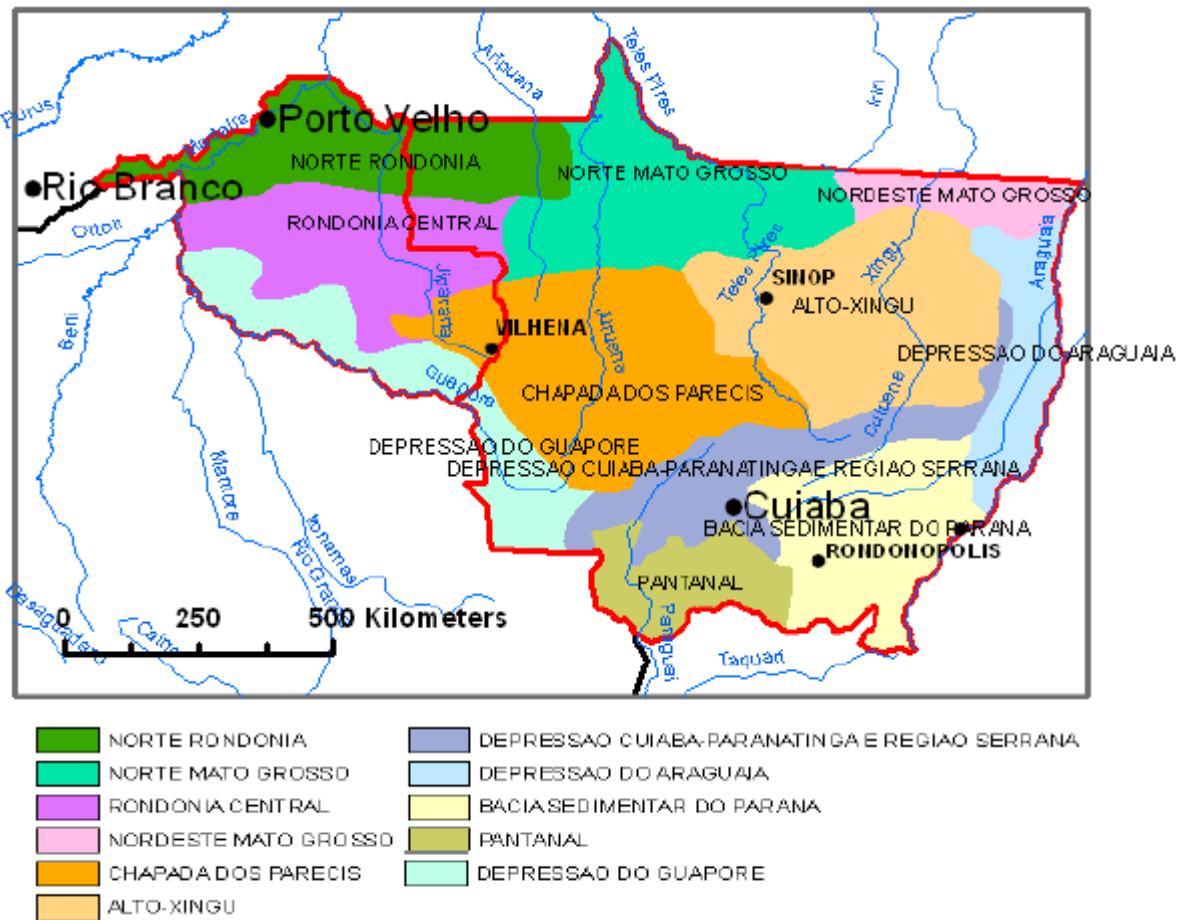


Figura 1 – Macro zonas biogeoclimáticas dos estados de Mato Grosso e Rondônia (BELIZARIO, 2008)

Tabela 1 – Características das macrozonas homogêneas na região de MT e RO (MELLO, 2007)

Região	Relevo	Solo	Precipitação média (mm)	Vegetação
Alto Xingu	Plano (Tabular)	Latossolo, Plintossolo	Ami (1750- 2250)	Transição Fl.Ombrófila-Fl.Estacional
Bacia sedimentar		Neossolo	Am e Cwa	Cerrado
Paraná	Plano (Chapadões)	Quartzrênico, Latossolo	(1250-1750)	
Chapada Parecis	Plano (Chapadões)	Latossolo, Neossolo Quartzrênico	Ami (1500-2250)	Cerrado e transição Cerrado- Fl.Estacional
Depressão do Araguaia	Plano	Plintossolo, Gleissolo	Ami (1250-2000)	Cerrado
Depressão Cuiabá - Paranatinga Serrana	Plano e Serras Região	Plintossolo, Argissolo, Latossolo	Am (1500-1750)	Cerrado e Fl.Estacional
Depressão do Guaporé	Plano	Latossolo	Ami (1750-2250), Ami, Am (1500-1750)	Fl.Ombrófila aberta no norte, Fl.Estacional e Cerrado no sul
Nordeste do MT	Ondulado (Colinas)	Argissolo	Ami (2000-2500)	Transição Cerrado-Fl.Ombrófila
Norte do MT	Ondulado (Colinas), Plano (Chapadas internas)	Argissolo, Latossolo, Neossolo Litólico	Awi e Ami (2000- 2750)	Fl.Ombrófila aberta e transição Cerrado-Fl. Estacional
Norte de RO	Plano (Tabular)	Latossolo	Awi (2000-2500)	Fl.Ombrófila aberta
RO central	Ondulado (Colinas, Cristas)	Argissolo	Awi e Ami (1750-2250)	Fl.Ombrófila aberta
Pantanal	Plano	Gleissolo	Am (1500-1750)	Cerrado

Para realizar a amostragem do solo, foram selecionados por meio de sorteio dois municípios em cada uma das ecorregiões, totalizando 22 municípios. Entretanto, três áreas foram desconsideradas devido à perda das amostras coletadas, durante o transporte. Dentro de cada

município foram selecionadas fazendas para coleta de solo em áreas de vegetação nativa (Figura 3).

Os municípios selecionados para coletas das amostras foram:

- Estado do Mato Grosso: Água Boa, Barão de Melgaço, Cáceres, Conquista d'Oeste, Itaúba, Itiquira, Nova Monte Verde, Novo São Joaquim, Pontes e Lacerda, Porto Esperidião, Ribeirão Cascalheira, São José do Xingu, Sorriso e Sapezal.
- Estado de Rondônia: Ariquemes, Pimenteiras do Oeste, Rio Crespo, Santa Luzia do Oeste e Theobroma.

As informações referentes à latitude, longitude, municípios, estado, uso da terra e manejo estão na tabela 2, e a distribuição dos pontos de coleta em razão das ordens de solos amostradas encontra-se na tabela 3. A maior parte dos solos coletados pertence à ordem dos Latossolos, seguidos dos Cambissolos e Neossolos. A amostragem foi realizada em junho/julho de 2007. As amostras compostas foram formadas por cinco pontos de coletas em um quadrado de 100 x 100 m dentro de cada área selecionada, sendo uma no centro e as outras nas extremidades (figura 2). As amostras foram coletadas nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de malha 2 mm.

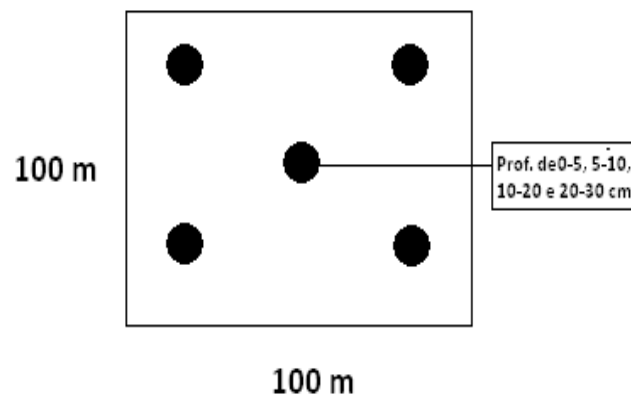


Figura 2 – Esquema de amostragem de solo nos estados de Mato Grosso e Rondônia

Tabela 2 – Caracterização dos locais de coleta de amostras de solo em Mato Grosso e Rondônia (MELLO, 2007)
(Continua)

Amostras	Ecoregião	Cidade	Estado	Coordenadas		Prof. (cm)	Vegetação	Uso da Terra	Solo
				Latitude	Longitude				
1	Alto Xingu	S.J. Xingu	MT	10°55'18"	52°47'54"	0 - 5	Floresta	FES	Latossolo (arenoso)
2	Alto Xingu	S.J. Xingu	MT			5 - 10	Floresta		Latossolo (arenoso)
3	Alto Xingu	S.J. Xingu	MT			10 - 20	Floresta		Latossolo (arenoso)
4	Alto Xingu	S.J. Xingu	MT			20 - 30	Floresta		Latossolo (arenoso)
5	Alto Xingu	Sorriso	MT	17°27'12"	54°42'35"	0 - 5	Cerradão/Floresta	Contato SF/FES	Latossolo
6	Alto Xingu	Sorriso	MT			5 - 10	Cerradão/Floresta		Latossolo
7	Alto Xingu	Sorriso	MT			10 - 20	Cerradão/Floresta		Latossolo
8	Alto Xingu	Sorriso	MT			20 - 30	Cerradão/Floresta		Latossolo
9	Bac. Sed. Paraná	Itiquira	MT	17°28'44"	54°40'59"	0 - 5	Cerrado	SA	Latossolo
10	Bac. Sed. Paraná	Itiquira	MT			5 - 10	Cerrado		Latossolo
11	Bac. Sed. Paraná	Itiquira	MT			10 - 20	Cerrado		Latossolo
12	Bac. Sed. Paraná	Itiquira	MT			20 - 30	Cerrado		Latossolo
13	Bac. Sed. Paraná	Novo S. Joaquim	MT	15°7'32"	53°34'26"	0 - 5	Cerradão/Floresta	SP	Latossolo
14	Bac. Sed. Paraná	Novo S. Joaquim	MT			5 - 10	Cerradão/Floresta		Latossolo
15	Bac. Sed. Paraná	Novo S. Joaquim	MT			10 - 20	Cerradão/Floresta		Latossolo
16	Bac. Sed. Paraná	Novo S. Joaquim	MT			20 - 30	Cerradão/Floresta		Latossolo
17	Chapada Parecis	Conquista d' Oeste	MT	14°32'22"	59°30'43"	0-5	Floresta	FES	Cambissolo
18	Chapada Parecis	Conquista d' Oeste	MT			5 - 10	Floresta		Cambissolo
19	Chapada Parecis	Conquista d' Oeste	MT			10 - 20	Floresta		Cambissolo
20	Chapada Parecis	Conquista d' Oeste	MT			20 - 30	Floresta		Cambissolo Neossolo
21	Chapada Parecis	Sapezal	MT	13°38'60"	58°43'32"	0 - 5	Cerrado	FES	Quartzarênico Neossolo
22	Chapada Parecis	Sapezal	MT			5 - 10	Cerrado		Quartzarênico Neossolo
23	Chapada Parecis	Sapezal	MT			10 - 20	Cerrado		Quartzarênico

Tabela 2 – Caracterização dos locais de coleta de amostras de solo em Mato Grosso e Rondônia (MELLO, 2007)

(Continuação)

Amostras	Ecoregião	Cidade	Estado	Coordenadas		Prof. (cm)	Vegetação	Uso da Terra	Solo
				Latitude	Longitude				
24	Chapada Parecis	Sapezal	MT			20 - 30	Cerrado		Neossolo Quartzarênico
25	Depres. Araguaia	Água Boa	MT	14°3'15''	52°20'39''	0 - 5	Cerrado	SA	Latossolo
26	Depres. Araguaia	Água Boa	MT			5 - 10	Cerrado		Latossolo
27	Depres. Araguaia	Água Boa	MT			10 - 20	Cerrado		Latossolo
28	Depres. Araguaia	Água Boa	MT			20 - 30	Cerrado		Latossolo
29	Depres. Araguaia	Rib. Cascalheira	MT	12°38'26''	1°47'25''	0 - 5	Cerradão/Floresta	FES	Latossolo
30	Depres. Araguaia	Rib. Cascalheira	MT			5 - 10	Cerradão/Floresta		Latossolo
31	Depres. Araguaia	Rib. Cascalheira	MT			10 - 20	Cerradão/Floresta		Latossolo
32	Depres. Araguaia	Rib. Cascalheira	MT			20 - 30	Cerradão/Floresta		Latossolo
33	Depres. Cuiabá	Porto Esperidião	MT	15°50'53''	58°31'19''	0 - 5	Floresta	FES	Cambissolo
34	Depres. Cuiabá	Porto Esperidião	MT			5 - 10	Floresta		Cambissolo
35	Depres. Cuiabá	Porto Esperidião	MT			10 - 20	Floresta		Cambissolo
36	Depres. Cuiabá	Porto Esperidião	MT			20 - 30	Floresta		Cambissolo
37	Depres. Guaporé	Pimenteiras do Oeste	RO	13°13'43''	60°47'47''	0 - 5	Floresta	FES	Latossolo
38	Depres. Guaporé	Pimenteiras do Oeste	RO			5 - 10	Floresta		Latossolo
39	Depres. Guaporé	Pimenteiras do Oeste	RO			10 - 20	Floresta		Latossolo
40	Depres. Guaporé	Pimenteiras do Oeste	RO			20 - 30	Floresta		Latossolo
41	Depres. Guaporé	Pontes e Lacerda	MT	15°16'56''	59°12'19''	0 - 5	Floresta	FES	Latossolo
42	Depres. Guaporé	Pontes e Lacerda	MT			5 - 10	Floresta		Latossolo
43	Depres. Guaporé	Pontes e Lacerda	MT			10 - 20	Floresta		Latossolo
44	Depres. Guaporé	Pontes e Lacerda	MT			20 - 30	Floresta		Latossolo
45	Norte de RO	Rio Crespo	RO	9°49'50''	62°40'57''	0 - 5	Floresta	FOA	Latossolo
46	Norte de RO	Rio Crespo	RO			5 - 10	Floresta		Latossolo
47	Norte de RO	Rio Crespo	RO			10 - 20	Floresta		Latossolo
48	Norte de RO	Rio Crespo	RO			20 - 30	Floresta		Latossolo
49	Norte de RO	Theobroma	RO	106°37''	2°19'26''	0 - 5	Floresta	FOA	Latossolo
50	Norte de RO	Theobroma	RO			5 - 10	Floresta		Latossolo

Tabela 2 – Caracterização dos locais de coleta de amostras de solo em Mato Grosso e Rondônia (MELLO, 2007)
(Conclusão)

Amostras	Ecoregião	Cidade	Estado	Coordenadas		Prof. (cm)	Vegetação	Uso da Terra	Solo
				Latitude	Longitude				
51	Norte de RO	Theobroma	RO			10 - 20	Floresta		Latossolo
52	Norte de RO	Theobroma	RO			20 - 30	Floresta		Latossolo
53	Norte de MT	Itaúba	MT	10°54'20''	55°15'15''	0 - 5	Cerradão/Floresta	FOA	Latossolo
54	Norte de MT	Itaúba	MT			5 - 10	Cerradão/Floresta		Latossolo
55	Norte de MT	Itaúba	MT			10 - 20	Cerradão/Floresta		Latossolo
56	Norte de MT	Itaúba	MT			20 - 30	Cerradão/Floresta		Latossolo
57	Norte de MT	Nova Monte Verde	MT	9°58'43''	57°24'28''	0 - 5	Floresta	FOD	Latossolo
58	Norte de MT	Nova Monte Verde	MT			5 - 10	Floresta		Latossolo
59	Norte de MT	Nova Monte Verde	MT			10 - 20	Floresta		Latossolo
60	Norte de MT	Nova Monte Verde	MT			20 - 30	Floresta		Latossolo
61	Pantanal	Cáceres	MT	16°2'2''	57°36'16''	0 - 5	Cerradão	SA	Quartzarenico Neossolo
62	Pantanal	Cáceres	MT			5 - 10	Cerradão		Quartzarenico Neossolo
63	Pantanal	Cáceres	MT			10 - 20	Cerradão		Quartzarenico Neossolo
64	Pantanal	Cáceres	MT			20 - 30	Cerradão		Quartzarenico
65	Pantanal	Barão de Melgaço	MT	16°12'22''	55°56'42''	0 - 5	Cerrado	SA	Cambissolo
66	Pantanal	Barão de Melgaço	MT			5 - 10	Cerrado		Cambissolo
67	Pantanal	Barão de Melgaço	MT			10 - 20	Cerrado		Cambissolo
66	Pantanal	Barão de Melgaço	MT			20 - 30	Cerrado		Cambissolo
69	RO Central	Ariquemes	RO	9°49'37''	62°58'15''	0 - 5	Floresta	FOA	Latossolo
70	RO Central	Ariquemes	RO			5 - 10	Floresta		Latossolo
71	RO Central	Ariquemes	RO			10 - 20	Floresta		Latossolo
72	RO Central	Ariquemes	RO			20 - 30	Floresta		Latossolo
73	RO Central	Sta Luzia D'oeste	RO	11°55'23''	61°44'27''	0 - 5	Floresta	FOA	Latossolo
74	RO Central	Sta Luzia D'oeste	RO			5 - 10	Floresta		Latossolo
75	RO Central	Sta Luzia D'oeste	RO			10 - 20	Floresta		Latossolo
76	RO Central	Sta Luzia D'oeste	RO			20 - 30	Floresta		Latossolo

Legenda: SA – Savana Arborizada, SF – Savana Florestada, SP – Savana Parque, FES – Floresta Estacional Semidecidual, FOA – Floresta Ombrófila Aberta, FOD – Floresta Ombrófila Densa.

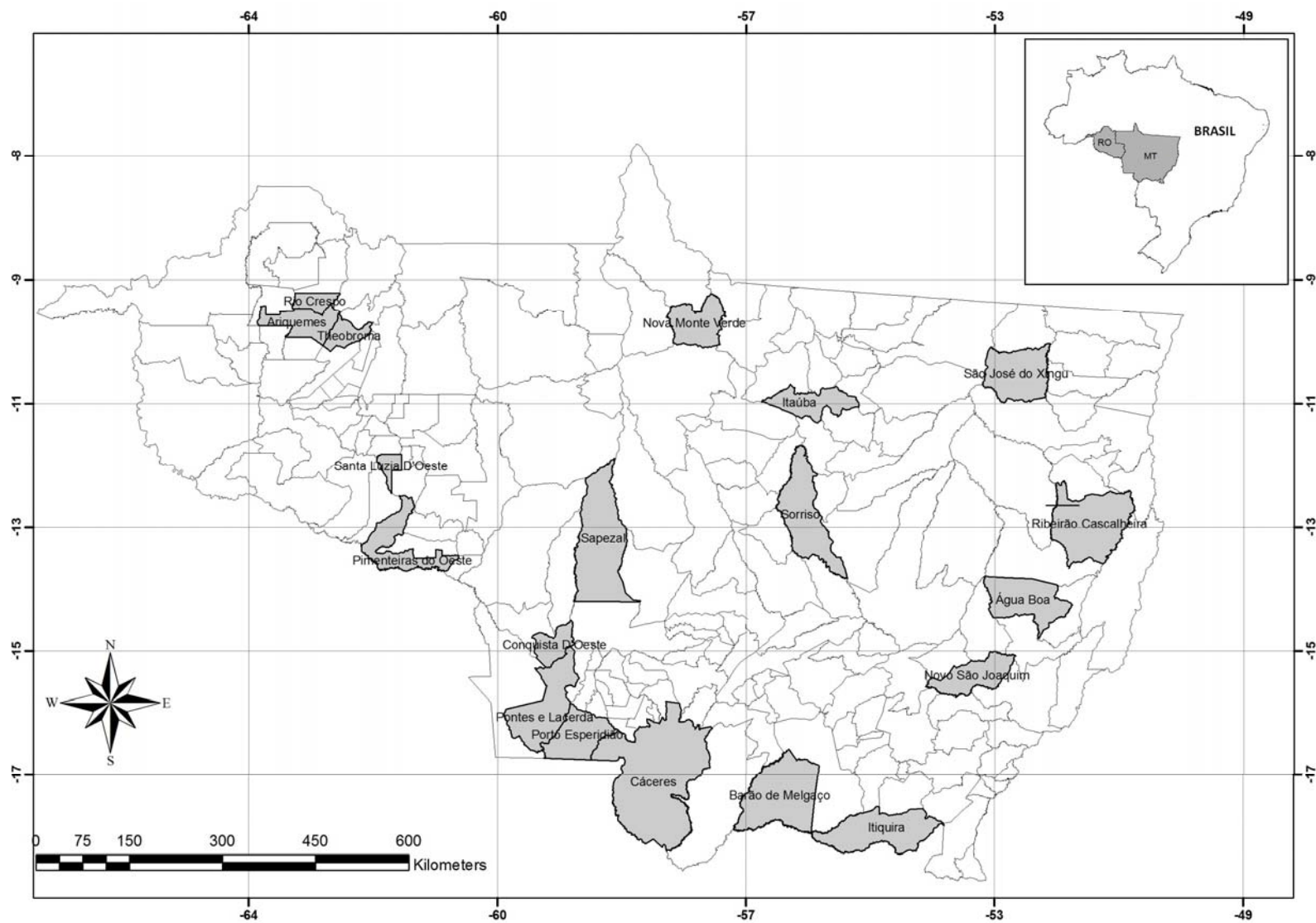


Figura 3 – Mapa com localização dos municípios sorteados para a amostragem dos solos do sudoeste da Amazônia, Brasil

A distribuição total dos 19 pontos de coleta dentro das ordens de solos foi de: 14 Latossolos (grande maioria, com 74 %), 3 Cambissolos (16 %) e 2 Neossolos (10 %).

Para este estudo, foi feita ponderação das amostras em função da espessura da camada amostrada, sendo obtido um valor médio para a camada de 0-20 cm, com as amostras das profundidades 0-5, 5-10 e 10-20 cm, sendo a última multiplicada por dois, para posterior divisão da soma total por 4. Com isso, foram utilizadas 19 amostras de solos (terra fina seca ao ar), coletadas sob vegetação nativa, aparentemente sem vestígios de intervenção antrópica, em triplicatas, representativas dos Estados de Mato Grosso e Rondônia.

2.2.2 Teores Pseudototais

Os teores pseudototais dos metais foram obtidos por digestão pelo (i) método da água régia (McGRATH; CUNLIFFE, 1985) e (ii) com ácido concentrado em forno de microondas, com controle de temperatura e pressão, conforme o método EPA 3051 (USEPA, 1996).

2.2.2.1 Água Régia

Transferiu-se 0,5 g das amostras peneiradas em malha de 100 mesh para tubos de teflon, onde foram adicionados 9 mL de HCl (32%) e 3 mL de HNO₃ (65%) (3:1) concentrados e de pureza analítica, deixando em repouso para pré-digestão por 12 h. O conjunto foi mantido em sistema fechado em forno de microondas (Mars Xpress, CEM Corporation) por 20' a 180°C, posteriormente a passagem pela rampa de temperatura. Após resfriamento, as amostras foram transferidas para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 25 mL, sendo o volume dos balões completado com água ultrapura, e os extratos filtrados em papel de filtragem lento. As análises foram realizadas em triplicatas e paralelamente, foram feitas provas em branco. O controle de qualidade da análise foi realizado com amostras certificadas de solo (NIST SRM 2709 San Joaquin soil e DO65-540 Metals in Soil – Environmental Resource Associates).

As curvas de calibração para determinação dos metais foram preparadas a partir de padrões 1.000 mg L⁻¹ (TITRISOL®, Merck) utilizando-se água ultrapura para diluição e para limpeza e descontaminação das vidrarias, as quais foram mantidas em solução de ácido nítrico 10% por 24 h e enxaguadas com água destilada e água ultrapura. A determinação dos teores de Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foi efetuada em espectrofotômetro de absorção atômica por chama (FAAS) e o Cd no forno de grafite.

2.2.2.2 EPA 3051

Transferiu-se 0,5 g das amostras peneiradas em malha de 100 mesh para tubos de teflon, onde foram adicionados 10 mL de HNO₃ (65%) concentrado e de pureza analítica. As amostras foram mantidas em sistema fechado - forno de microondas (Mars Xpress, CEM Corporation) por 4'30" a 175°C, posteriormente a passagem pela rampa de temperatura. Após resfriamento, as amostras foram transferidas para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 25 mL, sendo o volume dos balões completado com água ultrapura e os extratos filtrados em papel de filtragem lento. As análises foram realizadas em triplicatas e paralelamente, foram feitas provas em branco. O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando solos certificados (NIST SRM 2709 San Joaquin soil e DO65-540 Metals in Soil – Environmental Resource Associates). O NIST recomenda a comparação de métodos que não utilizam ácido fluorídrico (3050, 3051 e suas atualizações) com as recuperações baseadas em valores lixiviados (*leachable concentrations*) (NIST, 2002), pois tem seus teores certificados determinados com base em métodos de determinação do teor total. As curvas de calibração e a determinação dos teores dos metais foram feitas de forma análoga à empregada no item 2.2.2.1.

2.2.3 Análises Estatísticas

Nos resultados foi aplicada análise de variância (ANOVA) ($F < 0,01$) e as médias comparadas pelo teste de *t* de *Student* ($p < 0,01$). Para os procedimentos multivariados foi utilizada a análise canônica discriminante (ACD). Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 8.2 (SAS, 2002).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Recuperações dos metais em solos certificados

Os teores médios recuperados dos metais para os materiais de referência certificados e os teores recuperados por lixiviação para o solo certificado NIST são apresentados na tabela 4.

Tabela 3 – Teores médios recuperados dos metais pesados para os materiais de referência certificados

Elemento	Solo certificado	Teores	Valor	Recuperação	Recuperação
		pseudototais	Certificado ³	(determinado) ⁴	por lixiviado
		----- mg kg ⁻¹ -----		----- % -----	
Cd	2709a ^{1/}	0,3	0,37±0,002	104	110
	DO65 ^{2/}	84,7	91,0	93	--
Co	2709a	9,3	12,80±0,2	73	81
	DO65	174,4	190,0	91,8	--
Cr	2709a	52,0	130,0±9,0	40	41
	DO65	140,4	144,0	97	--
Cu	2709a	24,4	33,9±0,5	72	81
	DO65	251,9	237,0	106	--
Ni	2709a	59,5	85±2	70	77
	DO65	214,0	200,0	107	--
Pb	2709a	8,1	17,3±0,1	47	53
	DO65	111,2	104,0	107	--
Zn	2709a	71,0	103±4	69	77
	DO65	314,4	341,0	107	--

^{1/}utilizado para extrair os metais com extrator EPA 3051; ^{2/}utilizado para extrair metais com água régia; ^{3/}valor dos teores de metais para os dois solos certificados; ^{4/}porcentagem recuperada dos metais para o DO65 e porcentagem recuperada em relação ao lixiviado para o 2709^a.

Em geral, as taxas de recuperação dos metais foram satisfatórias tanto nos dois materiais certificados quanto nas amostras de solos do Mato Grosso e Rondônia. Os valores de recuperação variaram de 40 a 104% para o material 2709a e de 91 a 107% para o material DO65 (Tabela 1). Para o material DO65 os elementos que apresentaram melhor recuperação foram o Ni, Pb e Zn com 107%, com recuperação ligeiramente mais baixa para o Co (91%).

As porcentagens recuperadas do material NIST 2709a, quando comparadas com a porcentagem de recuperação do lixiviado apresentou a seguinte ordem decrescente de recuperação: Cr > Cd, Pb > Ni > Co, Zn > Cu. As faixas de recuperação estiveram dentro da recomendada para os elementos estudados (USEPA, 1996).

2.3.2 Comparação entre os métodos de digestão

Os teores naturais de metais pesados dos solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia foram bastante discrepantes entre os dois métodos de digestão pseudototal (tabela 5), contrariando a hipótese que ambos os métodos apresentam teores semelhantes, por serem extratores pseudototais de metais pesados.

Tabela 4 – Teores de metais pesados extraídos por Água Régia e EPA 3051 na camada superficial (0-20 cm) de solos de Mato Grosso e Rondônia (n=19)

	Água Régia							EPA 3051						
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹													
Média ^{/1}	<0,05 ^{/2}	15,8	47,9	18,2	8,6	15,3	22,4	<0,05	20,3	39,4	16,5	1,3	8,1	6,8
Erro padrão	0,0	1,7	6,8	2,0	1,2	1,2	5,4	0,0	1,2	4,9	1,3	0,3	0,7	3,7
Mediana	0,0	14,1	39,7	15,4	7,8	15,1	13,2	0,0	18,3	31,2	14,3	0,4	7,5	0,6
Desvio Padrão	0,0	7,4	29,7	8,7	5,5	5,4	19,7	0,0	5,4	21,5	5,8	1,6	3,1	5,3
Variância	0,0	55,3	885,4	75,6	31,0	29,9	565,3	0,0	29,6	464,5	34,2	2,6	9,8	268,2
Mínimo ^{/1}	<0,05	7,2	20,4	6,5	0,2	5,2	1,2	<0,05	16,6	19,2	9,7	0,0	2,7	0,0
Máximo ^{/1}	<0,05	38,9	142,1	32,9	24,3	25,8	100,9	<0,05	39,0	98,8	28,4	5,6	15,7	69,6
CV (%) ^{/3}	-	46	62	47	64	35	105	-	26	54	35	126	38	238

^{/1} Desvio Padrão ^{/2} Limite de detecção em µg kg⁻¹ ^{/3} Nível de confiança.

Os teores de Cd ficaram abaixo do limite de detecção para os dois métodos. Os teores de Co variaram de 7,2 a 38,9 mg kg⁻¹ para a digestão com água régia e de 16,6 a 39,0 mg kg⁻¹ para a digestão EPA 3051. Os teores médios de Co foram mais elevados para a extração EPA 3051 do que com água régia. Os teores médios de Cr foram mais elevados quando a digestão foi feita com água régia (47,9 mg kg⁻¹) do que para a digestão EPA 3051 (39,4 mg kg⁻¹), mas com grande variação entre os métodos, que apresentaram valores variando de 20,4 a 142,1 mg kg⁻¹ para a água régia e de 19,2 a 98,8 mg kg⁻¹ para o EPA 3051. Os teores médios de Cu foram semelhantes para os dois métodos, com teores de 18,3 e 16,6 mg kg⁻¹ para as digestões com água régia e EPA 3051, respectivamente.

O método da água régia foi mais eficiente na recuperação dos teores de Ni, Pb e Zn e apresentou grande diferença com relação aos teores médios apresentados pelo EPA 3051. Eles variaram de 0,2; 5,2 e 1,2 mg kg⁻¹ a 24,3; 25,9 e 100,9 mg kg⁻¹ para o método da água régia, e de

0; 2,7 e 0 mg kg⁻¹ a 5,6; 15,8 e 69,6 mg kg⁻¹ para o método EPA 3051, respectivamente. Não houve diferença ($p < 0,01$) entre os métodos para recuperação de Co, Cr e Cu. Por outro lado, a extração foi maior com água régia para Ni, Pb e Zn ($p < 0,01$) (Figura 4).

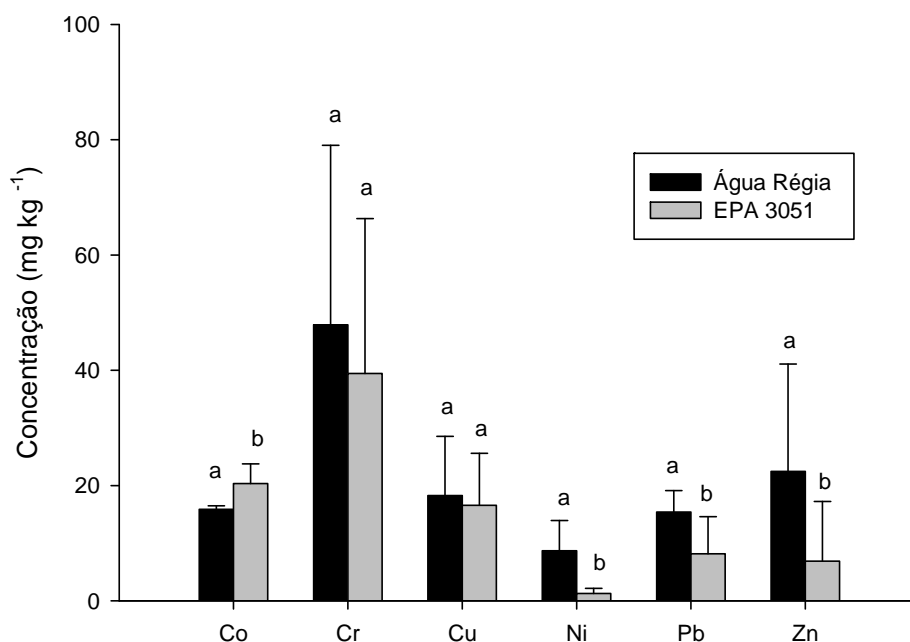


Figura 4 – Concentrações (média \pm desvio-padrão) de metais pesados extraídos pelos métodos da água régia e EPA 3051 em amostras da camada superficial (0-20 cm). Médias indicadas pelas mesmas letras em colunas não diferem ($p < 0,01$) pelo teste t de *Student*

A água régia recuperou maiores teores de Cr, Cu, Zn e Ni, com exceção do Co, que apresentou melhor recuperação pelo método EPA 3051 e o Cd cujo teor, para os dois métodos, ficou abaixo do limite de detecção. A água régia é uma mistura dos ácidos HNO₃ e HCl, na reação forma cloreto de nitrosila (NOCl) e o cloro molecular (Cl₂), que são muito reativos e possuem alto poder oxidante e tem a capacidade de dissolver até mesmo metais nobres, porém não dissolvem totalmente os silicatos. Na União Européia, a água régia é a solução mais usada para extrair metais em solos contaminados (GLEYZES et al., 2002; GROTTI et al., 2002; QUEVAUVILLER, 2002). No método EPA 3051 é utilizado o ácido nítrico (HNO₃), que é um agente oxidante muito utilizado na extração de metais, que são convertidos em nitratos solúveis. O peróxido de hidrogênio é usado como auxiliar na oxidação de amostras com alto teor de carbono orgânico, cujo produto da reação é H₂O.

OLIVEIRA et al. (2008) avaliaram a eficiência de três métodos de extração do teor total de metais (Água Régia, EPA – 3051 e 3052) e concluíram ser a Água Régia a mais apropriada. Apesar de a água-régia não extrair os teores totais de metais pesados, admite-se que ela forneça uma estimativa razoável do máximo que pode passar para a fase disponível para a planta ou ser lixiviado para as águas subterrâneas (DIAZ-BARRIENTOS et al., 1991).

Nesse estudo, a água régia também foi o método mais apropriado para extração dos teores naturais, pois recuperou as maiores concentrações dos elementos estudados, talvez por associar o ácido nítrico ao ácido clorídrico, fazendo desta uma mistura de dissolução altamente eficiente para os metais pesados (COSTA et al., 2008). A aplicação de procedimento de extração com ácidos fortes como a água-régia, com HNO_3 e/ou HCl tem como objetivo determinar o potencial de disponibilidade e de mobilidade do poluente, o que está relacionado à sua transferência do sistema solo para a planta (RAURET, 1998). Apesar de não ser o método mais apropriado para extração de metais pesados em solos de MT e RO, o EPA 3051 é um método amplamente utilizado nos Estados Unidos e por muitos órgãos ambientais do mundo, inclusive, o estabelecido na legislação brasileira pelo CONAMA.

Não houve diferença ($p < 0,01$) entre os métodos para recuperação de nenhum dos metais estudados, quando avaliadas as profundidades de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm. Dessa forma, pode-se considerar adequada a coleta do solo na camada superficial de 0-20 cm de profundidade.

2.3.3 Análise Canônica Discriminante (ACD)

A análise canônica discriminante (ACD) permite identificar diferenças entre grupos e/ou tratamentos, o que resulta na compreensão das relações entre todos os atributos estudados e os grupos e/ou tratamentos (CRUZ-CASTILLO et al., 1994; BARETTA et al., 2005). Por tais características, a análise multivariada torna-se eficaz nesse estudo, que pretende identificar o melhor método pseudototal de digestão de metais pesados, identificando qual metal que melhor faz essa separação entre os métodos nesses tipos de solos estudados.

O modelo utilizado na ACD explicou a variabilidade entre os métodos, sendo a FCD_1 (Água Régia) responsável por 100% dessa diferença (figura 5). Uma informação importante fornecida pela ACD é o valor da taxa de discriminação paralela (TDP), que resulta dos produtos entre os coeficientes canônicos padronizados (CCP) e de correlação (r). O r mostra informações univariadas (contribuição individual) de cada metal, independentemente do método utilizado. O TDP é mais eficiente quando o pesquisador deseja discriminar áreas (CRUZ-CASTILHO et al.,

1994; BARETTA et al., 2005; MALUCHE-BARETTA; AMARANTE; BARETTA, 2007) ou os métodos, como no caso desse estudo. Valores positivos do coeficiente TDP indicam efeito de separação entre os métodos, enquanto valores negativos indicam semelhanças entre os métodos quanto a esse atributo (BARETTA et al., 2006).

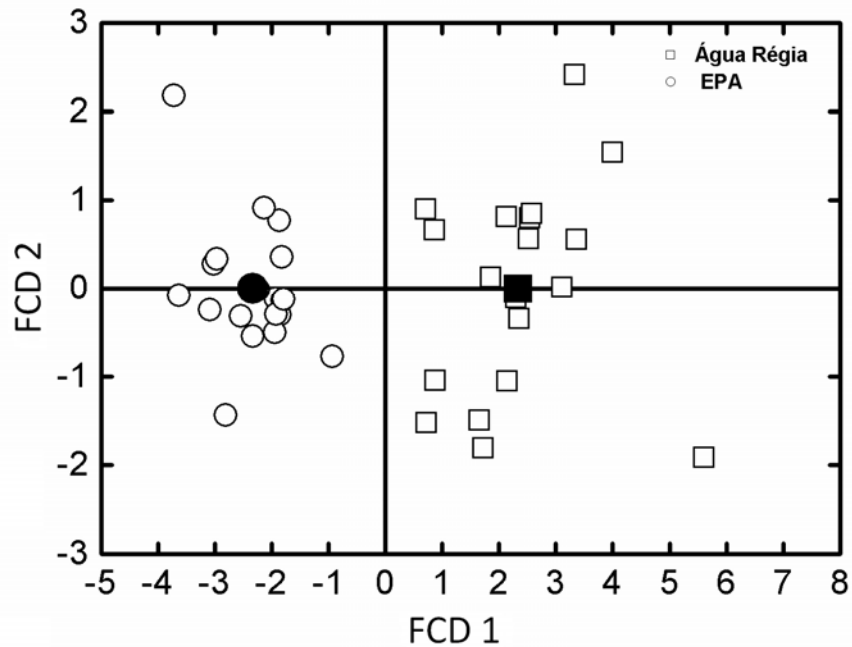


Figura 5 – Relação entre a primeira e segunda função canônica discriminante (FCD1 e FCD2) sobre as médias (centróides) dos coeficientes canônicos padronizados (CCP) referentes a Zn, Ni, Pb, Cr, Co e Cu nos solos de Mato Grosso e Rondônia

O teste LSD a 5 % da média de todos os coeficientes canônicos padronizados (CCP) mostrou dentro da FCD₁ que os métodos foram diferentes quanto aos metais pesados estudados (Tabela 3). Com base nos valores de TDP, dentro da FCD₁, observou-se que Co, Ni, Pb e Zn foram os elementos mais eficientes em separar os métodos utilizados (0,21; 0,27; 0,37 e 0,17; respectivamente), apresentando excelente potencial como indicadores, pois promoveram boa separação entre os métodos de digestão (Tabela 6 e Figura 5). O Pb apresentou maior TDP e foi o elemento que mais contribuiu para a separação dos métodos. Já na FCD₂, o maior valor de TDP foi do Ni (0,26) em relação aos metais pesados analisados. O Cu foi menos sensível, com menor valor de TDP e contribuiu menos (0,04 e 0,06; respectivamente) nas duas funções indicadas (FCD1 e FCD2) para separação das áreas estudadas (Tabela 3).

Tabela 5 - Valores de coeficiente de correlação canônica (r), coeficiente canônico padronizado (CCP) e coeficiente da taxa de discriminação paralela (TDP) dentro da primeira função canônica discriminante (FCD1 – Água Régia) e da segunda função canônica discriminante (FCD2 – EPA 3051) referentes aos elementos Zn, Ni, Pb, Cr, Co e Cu

Elementos	FCD 1			FCD 2		
	r	CCP	TDP	r	CCP	TDP
Co	-1,5	-0,1	0,2	1,5	0,1	0,1
Cr	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1
Cu	-0,9	0,1	-0,0	-0,8	0,1	-0,1
Ni	0,7	0,3	0,2	0,9	0,2	0,2
Pb	1,0	0,3	0,3	0,4	0,2	0,1
Zn	1,0	0,1	0,1	-1,8	-0,2	0,5

2.4 Conclusões

- Houve diferença entre os métodos da água régia e EPA 3051 para recuperação dos metais Co, Ni, Pb e Zn, sendo a água régia o método que extraiu mais esses elementos, enquanto os teores de Cr e de Cu não diferiram entre os métodos.

- A água régia, em geral, apresentou melhores recuperações dos teores pseudototais de metais pesados nos solos de Mato Grosso e Rondônia.

- Não houve diferença ($p < 0,01$) entre os métodos para recuperação de nenhum dos metais estudados, quando avaliadas as profundidades de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm.

- Segundo a análise canônica discriminante a FCD₁ (água régia) foi a que contribuiu para a variação total dos dados apresentados.

- A partir da análise canônica discriminante, observou-se que para a FCD₁, os metais pesados Co, Ni, Pb e Zn foram os elementos mais eficientes em separar os métodos utilizados, com excelente potencial como indicadores, pois promoveram boa separação entre os métodos de digestão.

Referências

- ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C.; FALCÃO, A.A. In: ANDRADE, J. C.; ABREU, M. F. (Ed.). **Protocolos de análises químicas**. Campinas: Instituto Agronômico, 2006. p. 121-158.
- AKKER, A.H.; DELFT, W. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metal in soil, sediment and sludge sample by atomic spectrometry. **Analyst**, London, v.116, p. 347-351, 1991.
- BARETTA, D.; BROWN, G.G.; JAMES, S.W.; CARDOSO, E.J.B.N. Earthworm populations sampled using collection methods in Atlantic Forests with *Araucaria angustifolia*. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 64, p. 384-392, 2007.
- BARETTA, D.; MAFRA, Á.L.; SANTOS, J.C.P.; AMARANTE, C.V.T. & BERTOL, I. Análise multivariada da fauna edáfica em diferentes sistemas de preparo e cultivo do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, p. 1675-1679, 2006.
- BARETTA, D.; SANTOS, J.C.P.; FIGUEIREDO, S.R.; KLAUBERG-FILHO, O. Efeito do monocultivo de pinus e da queima do campo nativo em atributos biológicos do solo no Planalto Sul Catarinense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 715-724, 2005.
- BELIZARIO, M. H. **Mudança no estoque de carbono do solo devido ao uso agrícola da terra no Sudoeste da Amazônia**. 2008. 28 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- BERNOUX, M.; GRAÇA, P.M.A.; FEARNSIDE, P.M.; CERRI, C.C.; FEIGL, B.; PICCOLO, M.C. Carbon storage in biomass and soils. In: MCCLAIN, M (Ed.). **The biogeochemistry of the Amazon Basin and its role in a changing world**. Oxford: Oxford University Press, 2001. p.165-184.
- BETTINELLI, M.; BEONE, G.M.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.424, p.289-296, 2000.
- 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**. 304p. 2009. (Tese de Doutorado na área de) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- 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**, New York, v. 34, p.547–557, 2003.
- CHANDER, K.; HARTMANN, G.; JOERGENSEN, R.G.; KHAN, K.S.; LAMERSDORF, N. Comparison of methods for measuring heavy metals and total phosphorus in soils contaminated by different sources. **Archives of Agronomy and Soil Science**, London, v. 54, n.4, p.413–422, 2008.

CHEN, M. ; MA, L.Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 6, p.1294-1300, 1998.

CHEN, M; MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 491-499, 2001.

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.** Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 05 jan. 2011.

COSTA, A.C.S.; KRUG, F.J.; OLIVEIRA, E.; NÓBREGA, J.A.; MATIAS, T.B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: KRUG, F.J. Ed. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.** Piracicaba, 2008. p.140-216.

CRUZ-CASTILLO, J.G.; GANESHANANDAM, S.; MACKAY, B.R.; LAWES, G.S.; LAWOKO, C.R.O.O. & WOOLLEY, D.J. Applications of canonical discriminant analysis in horticultural research. **HortScience**, Alexandria, v. 29, p.1115-1119, 1994.

DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M.C. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.22, n.15/16, p.1559-1568, 1991.

GAMA, J.F.N.F. **Caracterização e formação de solos com argila de atividade alta no estado do Acre.** 1986. 150p.(Tese de Mestrado na area de) – Universidade Federal Rural Rio de Janeiro, Itaguai, 1986.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, London, v. 21, n. 6 /7, p. 451- 467, June/ July2002.

GROTTI, M.; IANNI, C.; FRACHE, R. Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of trace elements in sediments after sequential selective extraction: effects of reagents and major elements on the analytical signal. **Talanta**, Amsterdam, v. 57, n. 6, p. 1053-1066, July 2002.

JASSIE, L.B.; KINGSTON, H.M. **Introduction to microwave acid decomposition.** In: KINGSTON, H.M.; JASSIE, L.B. (Ed.). **Introduction to Microwave Sample Preparation: theory and practice.** Washington:ACS: 1988. p. 1-6.

LATRUBESSE, E.M.; BOCQUENTIN, J.; SANTOS, C.R.; RAMONELL, C.G. Paleoenvironmental model for the late cenozoic of southwestern Amazonia: Paleontology and geology. **Acta Amazonica**, cidade, v 27, n. 2, p. 103- 118, 1997.

LIMA, H.N.; MELLO, J.W.V. de; SCHAEFER, C.E.G.R.; KER, J.C.; LIMA, A.M.N. Mineralogia e química de três solos de uma toposequência da bacia sedimentar do alto Solimões, Amazônia Ocidental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, cidade, v. 30, n. 1, p. 59- 68, 2006.

MALUCHE-BARETTA, C.R.D.; AMARANTE, C.V.T.; KLAUBERG-FILHO, O. Análise multivariada de atributos do solo em sistemas convencional e orgânico de produção de maçãs. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, p. 1531-1539, 2006.

MCGRATH, S.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of Science and Food Agriculture**, London, v.36, p.794-798, 1985.

MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.36, n.2, p.296-300, 1972.

MELLO, F.F.C. **Estimativas dos estoques de carbono dos solos nos Estados de Rondônia e Mato Grosso anteriores à intervenção antrópica**. 2007. 89 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. **Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum** Issue Date: 18 Jan. 2002.

OLIVEIRA, S.A.; TAVARES, S.R.L.; MAHLER, C.F. Avaliação de diferentes métodos de extração de metais pesados em solos contaminados provenientes de atividades de galvanoplastia. **In: FERTBIO**, 2008. Londrina. **Resumos...** 1 CD-ROM.

PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. **Geoquímica de alguns solos brasileiros**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos - CNPS, cidade, v. 4, p. 1-14, 1997.

QUEVAUVILLER, P. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: new CRMs for trace-element extractable contents. **Trends Analytical Chemistry**, London, v. 21, n. 11, p. 774-785, Nov. 2002.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, Amsterdam, v.46, p.449-455, 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: 10 jan. 2011.

SAS Institute. SAS User's guide: Statistics. 6th .ed. Versão 8.2., 2002.

ŠCANCAR, J.; MILACIC, S.; HORVAT, M. Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. **Water Air Soil Pollution**, New York , v.118, p. 87–99, 2000.

SILVA, J.R.T. **Solos do Acre**: caracterização física, química e mineralógica e adsorção de fosfato. 1999. ???p. Tese (Doutorado na area de) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

TAM, N.F.Y.; YAO, M.W.Y. Three digestion methods to determine concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, and Fe in mangrove sediments from Sai Keng, Chek Keng, and Sha Tau Kok, Hong Kong Environ. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.62, p.708-716, 1999.

TIGHE, M.; LOCKWOOD. P.; WILSON S.C.; LISLE, L. Comparison of Digestion Methods for ICP-OES Analysis of a wide range of analytes in heavy metal contaminated soil samples with specific reference to arsenic and antimony. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 9/10, p. 1369–1385, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3050 – SW – 846, 1994a**. Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3050.pdf>>[2007].

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3051 – SW – 846, 1994b**. Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>>[2007].

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3052 – SW – 846, 1994c**. Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3052.pdf>>[2007].

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Soil screening guidance: technical background document**. Washington DC: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.

VIEIRA, E.C.; KAMOGAWA, M.Y. LEMOS, S.G.; NÓBREGA, J.A.; NOGUEIRA, A.R.A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 29, p. 547-553, 2005.

VOLKOFF, B.; MERLFI, A.J. CERRI, C.C. Solos Podzólicos e Cambissolos eutróficos do alto Purus (Estado do Acre). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, cidade, v. 13, n. 3, p. 363-372, 1989.

YOKOYAMA, T.; MAKISHIMA, A.; NAKAMURA, E. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 157,p. 175-187, 1999.

3 TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DOS ESTADOS DE MATO GROSSO E RONDÔNIA

Resumo

Os valores orientadores permitem identificar áreas poluídas ou contaminadas a partir de valores de referência de qualidade. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores: Valores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI). Os valores de referência de qualidade indicam a concentração natural de uma substância em solos que não tenham sido impactados antropogenicamente. Esses valores servem como subsídio para avaliação de qualidade de solos e auxílio no estabelecimento de valores máximos permitidos. Objetivou-se com esse estudo determinar os teores naturais e valores de referência dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia. Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de 19 solos representativos dos Estados de Mato Grosso e Rondônia. Foram feitas as análises físico-químicas de rotina e determinados os teores de Fe, Al, Si, Mn e Ti e expressos na forma de óxidos. Os teores pseudototais dos metais foram obtidos por digestão pelos métodos da água e EPA, em forno de microondas. Os resultados analíticos foram avaliados por análise descritiva e os VRQ foram extraídos, a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, utilizando o programa estatístico SAS versão 8.2. Os teores naturais de metais pesados nos solos de Mato Grosso e Rondônia seguiram a seguinte ordem decrescente: Cr, Zn, Cu, Co, Pb, Ni, e Cd (Água Régia) e Cr, Co, Cu, Pb, Zn, Ni e Cd (EPA 3051). Os teores naturais médios de metais pesados encontrados para os solos de Mato Grosso e Rondônia, de forma geral, mostraram-se mais baixos que os encontrados em referências bibliográficas nacionais e internacionais. As variações encontradas entre os teores de metais pesados dos solos do mundo e de outros estados brasileiros reafirma a necessidade da obtenção de valores de referência para cada estado ou para cada tipo de solo, dependendo da variação das características geomorfológicas, pedológicas e geológicas do estado.

Palavras-chave: Valores orientadores; Limites permitidos; Contaminação do solo

Abstract

The guideline values identify polluted or contaminated areas based on background values. Brazilian law establishes three guideline values: Reference Value (RV), Prevention Value, and Intervention Value. The reference values indicate the quality of natural concentration of a substance in soils that have not been anthropogenically impacted. These values serve as input for the evaluation of soil quality and for the establishment of maximum permitted limits. The objective of this study was to determine the natural levels and reference values for Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the surface layer (0-20 cm) of 19 representative soils of the states of Mato Grosso and Rondônia, Brazil. Physical and chemical analysis analyses were performed to determine the contents of Fe, Al, Si, Mn and Ti oxides. Pseudototal contents of metals were obtained after digestion in the microwave by the methods of EPA3051 and aqua regia. The analytical results were evaluated by descriptive analysis, and RV was obtained from the 75 and 90 percentile of frequency distribution of the data. The natural levels of heavy metals in the soils followed the order: Cr, Zn, Cu, Co, Pb, Ni, and Cd (aqua regia) and Cr, Co, Cu, Pb, Zn, Ni and Cd (EPA3051). The average natural reference contents of heavy metals, in general, were lower

than those found in national and international bibliographic references. Differences between the contents of heavy metals in soils of the world and from other Brazilian states reinforce the necessity of obtaining reference values for each state or each type of soil, depending on the variation of geomorphological, pedological and geological features of the state.

Keywords: Guideline values; Permissible limits; Soil contamination

3.1 Introdução

A fim de evitar o comprometimento do solo por contaminação de metais pesados, os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de uma avaliação continuada dos impactos ambientais causados pelas atividades antrópicas sobre os solos. Com isso, eles estabelecem valores orientadores que permitam identificar áreas poluídas ou contaminadas a partir de valores de referência de qualidade. Concomitantemente, os órgãos ambientais avaliam potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (CETESB, 2001; SOARES, 2004).

A legislação brasileira estabelece três valores orientadores: Valores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Diversas outras terminologias referentes a esses valores orientadores são utilizadas em outros países, mas sempre se estabelecem faixas de valores indicativos das condições do metal nos solos.

Os valores de referência de qualidade indicam a concentração natural de uma substância em solos que não tenham sido impactados antropogenicamente. Esses valores servem como subsídio para avaliação de qualidade de solos e auxílio no estabelecimento de valores máximos permitidos. Os VRQs são estabelecidos a partir de interpretação estatística de resultados analíticos de amostras coletadas nos principais tipos de solo do Estado, com base em critérios como material de origem do solo (litologia), relevo e clima. Para tanto, estabelece-se um conjunto de solos que represente os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos do estado. Sendo assim, cada estado poderá estabelecer, por substância, um único VRQ ou um VRQ para cada tipo de solo.

O primeiro passo para determinação dos VRQs é a obtenção dos teores naturais, uma vez que a *International Organisation for Standardisation* (ISO, 2005) recomenda que o *background* ambiental (VRQ) de uma substância ou metal no solo seja definido como parâmetro da distribuição de frequência dos teores usualmente encontrados, ou seja, dos teores naturais destes elementos no solo (ZHAO, 2007). No Brasil, o estado pioneiro na construção de valores orientadores foi São Paulo, que possui resolução própria, desenvolvida pela Companhia de

Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), que regulamenta os valores orientadores de qualidade para solo e água. A definição dos valores de prevenção e de intervenção da CETESB foi baseada no método de avaliação de risco aplicado pela Holanda, por meio do modelo C-soil (CETESB, 2005).

Em 2009, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regulamentou o estabelecimento de critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas, para a proteção da qualidade do solo, em sua resolução 420/2009, de 28 de dezembro de 2009, com valores compilados de prevenção e de intervenção da legislação do estado de SP. Nesse documento, foi estabelecido que os valores orientadores de qualidade devem ser definidos para cada Estado da Federação, de forma a respeitar a diversidade pedogenética do país. Com isso, houve necessidade de cada Estado identificar um conjunto de solos representativos de sua diversidade, tendo como base o material de origem do solo (litologia), relevo e clima, sendo estipulado o prazo de cinco anos a partir da data de publicação da resolução como prazo limite para que os órgãos ambientais de cada estado estabeleçam seus valores orientadores (CONAMA, 2009).

Para obtenção dos teores totais ou pseudototais dos metais no solo, há diversos métodos de digestões ácidas, com várias relações entre os ácidos, tempos e temperaturas de digestão, em sistema aberto, até a utilização de ácido fluorídrico em sistema fechado, neste caso considerada uma digestão total, devido à destruição das matrizes silicatadas (SALDANHA et al., 1997; CHEN; MA, 1998a CAIRES, 2009). A recuperação dos teores dos metais varia com o emprego de cada um destes extratores (AKKER; DELFT, 1991; SALDANHA et al. 1997; CHEN; MA, 1998; TAM; YAO, 1999; SCANCAR, 2000; CHEN; MA, 2001; CAMPOS et al., 2003; TIGLE et al., 2004; CHANDER et al., 2008; CAIRES, 2009). Com isso, torna-se necessária a normatização das agências regulamentadoras em relação aos métodos utilizados na determinação dos teores naturais, no sentido de possibilitar a comparação com os valores orientadores pré-estabelecidos. No Brasil, os métodos analíticos previstos na legislação para obtenção dos teores de substâncias inorgânicas (exceto mercúrio) das amostras de solos são a USEPA 3050 ou USEPA 3051 ou suas atualizações, como o método EPA 3051a (USEPA, 1998), que é uma modificação do método 3051 (USEPA, 1994) pela adição de HCl para melhorar a recuperação de Ag, Al, Fe e Sb (CHEN; MA, 1998).

A partir da obtenção dos teores naturais de metais pesados, é feita uma curva de distribuição normal desses valores e em seguida, é estabelecido o percentil a ser utilizado, pois, a legislação brasileira considera que o VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias. Diversos autores utilizam percentil 90-95 (VISSER, 1994; CETESB, 2001; FADIGAS, 2006) e consideram anômalos os 10 ou 5% dos valores superiores. O uso do percentil 75, que é o valor defendido por órgãos ambientais, é mais restritivo e conservacionista que o uso do percentil 90, pois, exclui 25% dos valores mais elevados, que são considerados como anomalias, tendo em vista maior segurança ambiental. Entretanto, do ponto de vista das empresas privadas, este argumento não se aplica, pois, os dados para obtenção dos VRQ são adquiridos a partir de áreas minimamente impactadas, de solos com elevada representatividade de uma região, com isso, os dados que serão considerados anomalias, podem representar a variabilidade natural dos solos.

A obtenção de valores de referência de qualidade para solos com ênfase para os metais pesados encontra-se bem consolidada em diversos países (CHEN et al., 1991; CHEN et al., 1993; HOLMGREN et al., 1993; KING, 1996, BAK et al., 1997; CHEN et al., 1997; MA et al., 1997; CHEN et al., 1999; PIERANGELI et al., 2001; ABOLLINO et al., 2002; HORCKMANS et al., 2005; FADIGAS et al., 2006; MCGRATH; ZHAO, 2006; MARTINEZ et al., 2007; SALONEM; KORKKA-NIEMI, 2007; ZHAO et al., 2007; MARTINEZ-LLADÓ et al., 2008; SU; YANG, 2008). A obtenção desses valores no Brasil é incipiente. Nas últimas duas décadas, as pesquisas têm-se direcionado para a obtenção desses teores naturais de metais nos solos, no sentido de auxiliar na construção de valores orientadores para suas regiões.

Objetivou-se com esse estudo determinar os teores naturais e valores de referência dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Solos e área de estudo

Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de 19 solos (TFSA) representativos dos Estados de Mato Grosso e Rondônia (reportado no capítulo 2). As amostras foram coletas sob vegetação nativa aparentemente sem vestígios de intervenção antrópica. A amostragem foi realizada em junho/julho de 2007. As amostras compostas foram formadas por

cinco pontos de coletas em um quadrado de 100 x 100 m dentro de cada área selecionada, sendo uma no centro e as outras nas extremidades. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de malha 2 mm.

3.2.2 Análises para fins de levantamento e fertilidade

As análises químicas e físicas seguiram as recomendações da Embrapa (1997). Nas amostras foram determinados os teores de fósforo e potássio, por Mehlich-I, e de cálcio e magnésio com cloreto de potássio 1 mol L⁻¹. O fósforo foi determinado por colorimetria e o cálcio e magnésio por espectrometria de absorção atômica, e o potássio por fotometria de emissão de chama. O alumínio trocável foi extraído por solução de KCl 1 mol L⁻¹, e determinado por titulação com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹. A acidez total (H+Al) foi determinada com solução de acetato de cálcio 1 mol L⁻¹, com posterior titulação com hidróxido de sódio 0,025 mol L⁻¹. Os valores de pH foram determinados potenciométricamente em suspensões de terra fina secar ao ar (TFSA) em KCl 1M, H₂O e CaCl₂ 0,01 M 1:2,5. Valores de pH foram empregados para estimativa do balanço de cargas (Δ pH) (MEKARU; UEHARA, 1972). Com os resultados das análises do complexo sortivo foram calculadas a soma de bases trocáveis (SB), a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC) e as saturações por bases (V%) e por Al (m%). Para determinação das frações granulométricas utilizou-se o método do densímetro (GEE; OR, 2002) e o carbono orgânico, foi determinado por combustão a seco no analisador elementar LECO CN-2000.

3.2.3 Ataques sulfúrico e alcalino

Foram determinados os teores de Fe, Al, Si, Mn e Ti e expressos na forma de óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e MnO). A partir desses valores foram calculadas as relações moleculares $K_i = 1,7 \times \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$; $K_r = 1,7 \times \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,64 \text{Fe}_2\text{O}_3)$, sendo os teores em %. Esses índices fornecem informações a respeito do grau de intemperização dos solos e da composição mineralógica. Pesou-se 1 g de terra e transferiu-se para Erlenmeyer de 500 mL, com posterior adição de H₂SO₄ concentrado ($d=1,47 \text{ g cm}^{-3}$) e fervura sob refluxo durante 30 min, seguida de resfriamento. Após adição de $\pm 50 \text{ ml}$ de H₂O destilada, o material foi submetido à filtragem lenta, em papel de filtro faixa azul, para balão volumétrico de 250 mL, acompanhada de lavagem do papel até completar o volume (EMBRAPA, 1997).

No extrato resultante do ataque sulfúrico após as devidas diluições, foram determinados os teores de Al (complexometria com EDTA 0,05 M e titulação com ZnSO_4 0,005 M usando ditizona como indicador), Ti (colorimetria com filtro azul), Fe e Mn (espectrofotometria de absorção atômica). Como o meio ácido mantém a sílica insolubilizada, o resíduo remanescente no papel de filtro precisou passar por ataque alcalino para a determinação do teor de SiO_2 . Furou-se o papel de filtro e com jatos de água destilada recolheu-se o resíduo em Erlenmeyer. Em seguida adicionaram-se ± 100 mL de H_2O destilada e 4 mL de NaOH a 30%, para a solubilização do silicato dos minerais de argila e formação do silicato de sódio (solúvel). Pipetaram-se 25 ml do extrato alcalino, que foram transferidos para tubo de ensaio. Em seguida, adicionaram-se 5 mL de H_2SO_4 e 10 mL HNO_3 , ambos concentrados. O objetivo foi acidificar o meio e precipitar a sílica, que foi solubilizada pelo NaOH. O ácido nítrico foi utilizado para eliminar a matéria orgânica presente. Colocou-se em bloco digestor, aumentando a temperatura gradualmente até 250°C para evaporar o excesso de ácido. Retirou-se do bloco quando o material atingiu aspecto gelatinoso e deixou-se esfriar. Adicionaram-se ± 50 ml de H_2O destilada e agitou-se com agitador magnético durante 20-25 segundos até dissolução do gel. Filtrou-se em papel de filtro faixa branca e lavou-se com H_2O destilada, até não apresentar reações de sulfatos com solução de cloreto de bário a 5% (precipitado branco – BaSO_4). O papel de filtro com o resíduo foi colocado em cadinho de porcelana e queimado em mufla a $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ durante uma hora. O teor de SiO_2 foi estimado por gravimetria.

3.2.4 Óxidos de Fe “livres” (Fe_{DCB})

Os teores de óxidos de ferro livres foram extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Camargo et al., 1986), apresentado com mais detalhes em Loeppert & Inskeep (1996). Pesou-se 1,0 g TFSA em tubo de centrifuga com capacidade para 100 mL. Adicionaram-se 5 mL de água oxigenada a 30% e três gotas de ácido acético glacial, com o objetivo de desfazer a forte interação entre os óxidos de ferro e a matéria orgânica. O peróxido de hidrogênio atuou na oxidação e eliminação da matéria orgânica e o ácido acético glacial auxiliou na manutenção do pH em torno de 5, para que a reação do peróxido de hidrogênio fosse otimizada.

Mantiveram-se as amostras em banho-maria a 40°C por 24 horas. Adicionaram-se 40 mL de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL de NaHCO_3 1 mol L^{-1} , com posterior agitação e aquecimento na faixa de $75\text{-}80^\circ\text{C}$ em banho-maria. Foram evitadas temperaturas superiores a

80°C, para prevenir a formação de FeS. Quando a suspensão atingiu a temperatura desejada, adicionou-se cerca de 1 g de ditionito de sódio e promoveu-se a agitação vigorosa com bastão de vidro por 1 min. O aquecimento continuou por 1 h, com agitação esporádica. Adicionou-se uma segunda porção de 1 g de ditionito de sódio, mantendo o conjunto sob aquecimento e agitação. Posteriormente, foram adicionados 10 mL da solução de cloreto de sódio saturada, misturou-se bem e centrifugou-se. O cloreto de sódio manteve a argila floculada, facilitando a centrifugação. Quando o NaCl não foi suficiente para promover a floculação, lançou-se mão do uso de 10 mL de acetona (C₃H₆O), com aquecimento em banho-maria e posterior centrifugação por 5 min a 2.000 rpm.

Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 250 mL. Lavou-se o resíduo duas vezes com 50 mL de NaCl 0,5 M, centrifugando e coletando o sobrenadante no balão de 250 mL. Completou-se o volume com água deionizada e agitou-se. Transferiu-se 1 mL do extrato para balão volumétrico de 100 mL (e mais 1 mL de H₂SO₄ 0,75 M no caso de quatro tratamentos com ditionito de sódio). Acrescentou-se água até a metade do balão. Adicionou-se uma porção aproximada de 30 mg de ácido ascórbico, 5 mL de 1,10-ortofenantrolina (0,25%) e 2 mL da solução de citrato de sódio (25%). Esta etapa visou à complexação do Fe e formação da cor do extrato para leitura no espectrofotômetro. Completou-se o volume e agitou-se. Após repouso de 15 min, as leituras foram realizadas em espectrofotômetro a 518 nm. A quantidade de Fe foi calculada com o auxílio de uma curva-padrão e os resultados foram expressos em % Fe₂O₃.

3.2.5 Óxidos de Fe, Al e Mn amorfos (Fe_{OX}, Al_{OX} e Mn_{OX})

Os teores dos óxidos mal cristalizados de Fe, Al e de Mn foram determinados pelo método descrito por Camargo et al. (1989) e detalhado por Loeppert e Inskeep (1996) e por Bertsch e Bloom (1996). Pesou-se 0,5 g de TFSA em tubo de centrifuga de 50 ou 100 mL envolto com papel alumínio, na ausência de luz, para que não houvesse degradação do oxalato. Adicionaram-se 50 mL do reagente de Tamm e agitou-se mecanicamente por quatro horas. Centrifugou-se a 1.000 rpm durante 10 minutos e transferiu-se o sobrenadante para balão volumétrico de 250 mL. Após completar o volume do balão com água deionizada, uma alíquota de 10 mL do extrato foi transferida para balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada. A determinação do Fe, Mn e do Al no extrato foi feita por espectrofotometria de absorção atômica.

3.2.6 Teores Pseudototais

Os teores pseudototais dos metais foram obtidos por digestão pelo (i) método da água régia (McGRATH; CUNLIFFE, 1985) e (ii) com ácido concentrado, em forno de microondas, com controle de temperatura e pressão, conforme o método EPA 3051 (USEPA, 1996) citados no capítulo 2).

3.2.7 Análises Estatísticas

Os resultados analíticos foram avaliados por análise descritiva e os valores de referência de qualidade (VRQ) foram extraídos, a partir do percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como sugere o CONAMA (2009). Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 8.2 (SAS, 2002).

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Caracterização físico-química dos solos

A maioria das amostras era composta por solos ácidos, com pH variando de 3 a 7, com média de 4 (tabela 1). As amostras possuíam de 25 a 651 g kg⁻¹ de argila, com média de 307 g kg⁻¹, apresentaram elevados teores de areia entre 271 a 952 g kg⁻¹ e, em geral, continham baixo teor de silte, com menos de 100 g kg⁻¹. Considerando os teores médios desses constituintes, a classe textural predominante variou entre argilo-arenosa e franco-argilo-arenosa. Os teores de carbono orgânico (CO) em geral foram baixos, com média de 13,3 g kg⁻¹, sendo a argila e a matéria orgânica importantes na influência da retenção de metais pesados no solo (ALLEONI et al., 2005; GUILHERME et al., 2005). A CTC efetiva (CTCe), que expressa a capacidade efetiva do solo em reter cátions próximo ao valor do seu pH natural, foi, em média, de 19 mmol_c kg⁻¹.

Com base nos valores de ΔpH, pode-se considerar que a maioria dos solos tinha balanço negativo de cargas. O índice de intemperismo do solo (Ki) apresentou valor médio de 3,25 e (Kr) apresentou valor médio de 2,63, caracterizando como solos caulíníticos (RESENDE; SANTANA, 1988). A saturação por bases (V%) variou de valores próximos a nulo a valores altos de 98%. O valor médio de saturação por bases foi de 24%, sendo classificados, em sua maioria, como solos distróficos, com baixa fertilidade.

Os teores de óxidos de Fe total tiveram grande variação (0,9 a 110 g kg⁻¹), com média de 36,8 g kg⁻¹, sendo as amostras classificadas, de acordo com os SiBCS (EMBRAPA, 2006) como solos ricos em Fe (Fe₂O₃ entre 18 e 36 g kg⁻¹).

Tabela 1 – Análise descritiva dos atributos físico-químicos das amostras de solos dos estados de Rondônia e Mato Grosso. (n = 19)

Variável	Média	Mínimo	Máximo	Mediana	Desvio Padrão
pH (H ₂ O)	4,6	3,5	7,4	4,4	0,9
pH(CaCl ₂)	4,3	3,2	7,2	3,9	0,9
pH (KCl)	4,2	3,2	6,9	3,7	0,9
Δ pH	-0,3	-0,8	0,4	-0,4	0,3
P (mg kg ⁻¹)	6,3	0	39,3	2,1	10,5
		mmol _c kg ⁻¹			
K	1,25	0,03	7,9	0,8	1,2
Ca	10,2	0	75,8	2,2	16,3
Mg	2,75	0	12,1	1,6	2,7
Al	4,8	0,08	19,4	4,3	3,9
H+Al	41,2	1	151,8	35,7	28,0
SB	14,2	0,04	95,9	4,84	19,7
CTCe	19,0	2,3	96,4	12,2	17,9
CTCt	55,4	17,8	158,0	55,4	29,0
		%			
V	24	0,2	99	11	26,9
m	46	0,1	98	50	34,6
		g kg ⁻¹			
CO	13,3	4,4	35,1	11,5	7,1
Areia	654	271	953	716	189,1
Silte	38	10	92	32	20,8
Argila	307	25	651	250	173,9
Fe ₂ O ₃ -AS	36,8	0,9	110,2	20	33,2
Al ₂ O ₃ -AS	79,7	0	228,8	78	61,5
MnO ₂ -AS	0,3	0	4,3	0,1	0,6
SiO ₂ -AS	99,5	7,0	246	91,5	59,1
TiO ₂ -AS	35,2	0	219,8	17,3	52,4
Fe ₂ O ₃ - DCB	13,9	3,0	28,4	11,2	7,9
Fe ₂ O ₃ - oxa	1,3	0,2	2,9	0,9	0,8
Mn ₂ O ₃ - oxa	0,1	0	1,3	0,1	0,3
Al ₂ O ₃ - oxa	2,5	0,3	11,6	1,3	2,7
Ki	3,2	0	15,6	2,2	3,1
Kr	2,6	0,1	21,0	1,8	2,9

AS – Ataque sulfúrico, DCB – ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, OXA – Oxalato de amônio

3.3.2 Teores naturais de metais pesados nos solos

As taxas de recuperação de metais pesados para os dois materiais de referência certificados (NIST SRM 2709 San Joaquin soil e DO65-540 Metals in Soil – Environmental Resource Associates) foram satisfatórias, variando de 40 a 104% para o material 2709a e de 91 a 107% para o material DO65 (Tabela 2), atestando a qualidade das análises.

Tabela 2 – Teores médios recuperados dos metais pesados para os materiais de referência certificados

Elemento	Solo certificado	Teores pseudototais	Valor	Recuperação	Recuperação
			Certificado ³	(determinado) ⁴	por lixiviado
		mg kg ⁻¹		%	
Cd	2709a ^{1/}	0,3	0,37±0,002	104	110
	DO65 ^{2/}	84,7	91,0	93	--
Co	2709a	9,3	12,80±0,2	73	81
	DO65	174,4	190,0	91,8	--
Cr	2709a	52,0	130,0±9,0	40	41
	DO65	140,4	144,0	97	--
Cu	2709a	24,4	33,9±0,5	72	81
	DO65	251,9	237,0	106	--
Ni	2709a	59,5	85±2	70	77
	DO65	214,0	200,0	107	--
Pb	2709a	8,1	17,3±0,1	47	53
	DO65	111,2	104,0	107	--
Zn	2709a	71,0	103±4	69	77
	DO65	314,4	341,0	107	--

^{1/}utilizado para extrair os metais com extrator EPA 3051; ^{2/}utilizado para extrair metais com água régia; ^{3/}valor dos teores de metais para os dois solos certificados; ^{4/}porcentagem recuperada dos metais para o DO65 e porcentagem recuperada em relação ao lixiviado para o 2709^a.

De modo geral, os teores pseudototais de metais obtidos por digestão pelos dois métodos estiveram bem abaixo dos teores máximos considerados aceitáveis para os solos do mundo. Os teores médios encontrados para os solos de Rondônia e Mato Grosso, de forma geral, foram mais baixos que os encontrados em referências bibliográficas de outros países e estados brasileiros (tabela 3). Campos et al. (2003) trabalharam com 19 Latossolos brasileiros (extrator EPA 3051a) e encontraram, em média, teores de Cd de 0,66 mg kg⁻¹; Cu de 65 mg kg⁻¹; Ni de 18 mg kg⁻¹; Pb

de 22 mg kg⁻¹ e Zn de 39 mg kg⁻¹, resultados esses superiores aos encontrados para os solos de Mato Grosso e Rondônia.

Tabela 3 - Teores naturais médios de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia, obtidos por métodos e comparados com dados compilados da literatura internacional (n=19)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
	mg kg ⁻¹							
Austrália ⁽¹⁾	1,0	- ⁽⁸⁾	100,0	100,0	60,0	150,0	1400,0	
China ⁽¹⁾	0,1	-	53,9	20,0	23,4	23,6	67,7	
Irlanda ⁽²⁾	0,5	-	49,5	16,9	13,5	30,4	70,3	
USA ⁽¹⁾	1,6	20,0	37,0	17,0	13,0	16,0	48,0	
MG ⁽³⁾	0,5	16,5	100,1	30,9	30,1	3,9	13,1	
PR ⁽⁴⁾	0,1	23,8	105,0	141,7	34,1	23,2	75,2	
ES ⁽⁵⁾	<LD ⁽⁷⁾	8,6	41,0	5,5	6,6	8,8	22,6	
Solos ⁽⁶⁾	0,01-2,0	0,5-65	5-1.500	2-250	2-750	2-300	1-900	
RO e MT	Água	<LD	15,8±7,4	47,9±29,7	18,2±8,7	8,7±5,5	15,4±5,4	22,4±19,7
	Régia EPA 3051	<LD	20,3±5,4	39,4±21,5	16,5±5,8	1,3±1,6	8,1±3,1	6,8±5,3

⁽¹⁾ Citados por Chen et al. (1991) e Guilherme et al. (2005). ⁽²⁾ Salonen & Korkka-Niemi, 2007 (micro-ondas). ⁽³⁾ Caires, S.M (2009). ⁽⁴⁾ Citados por MINEROPAR (2005) para solos do Estado do Paraná. ⁽⁵⁾ Paye, H.S. (2008). ⁽⁶⁾ Solos do mundo Alloway (1990). ⁽⁷⁾ Abaixo do limite de detecção (ES – 0,64 µg L⁻¹ e MT/RO – 0,60 µg L⁻¹) ⁽⁸⁾ Dados não avaliados.

Os baixos teores naturais obtidos pelos dois métodos podem estar relacionados às características físicas e químicas e com o material de origem dos solos da região. Latossolos e Argissolos são predominantes e são solos altamente intemperizados, com a fração argila dominada por caulinita, gibbsita, goethita, óxidos de ferro de alumínio (Moniz, 1975; Fontes; Weed, 1991), além de serem normalmente ácidos (pH H₂O variando de 4,3 a 6,2) e apresentam teores bem baixos de metais pesados. O material de origem é um dos principais componentes na distribuição dos metais pesados no solo. Assim, mesmo em condições severas de intemperismo (pedogênese), como as dos trópicos úmidos, o material parental ainda pode exercer papel importante no conteúdo de grande parte dos metais pesados nos solos (OLIVEIRA et al., 1999).

3.3.2.1 Cádmio

Os teores naturais de Cd estiveram abaixo do limite de detecção (LD) em todas as amostras de solos (Tabela 3). Os teores naturais desse elemento abaixo do limite de detecção também foram verificados para os solos de São Paulo (CETESB, 2001) e para os solos do

Espírito Santo (PAYE, 2008). Este fato pode estar relacionado a diversos fatores, como a baixa abundância desse elemento na natureza e sua dinâmica no solo (NAIDU et al. 1994). O teor total médio de Cd na crosta terrestre é de aproximadamente $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ (BOWEN, 1979; HEINRICHS et al., 1980) e nos solos a média é de $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ (EPA, 1992). Sob condições ácidas, a solubilidade do Cd aumenta, e ele é muito pouco adsorvido pelos colóides orgânicos e minerais do solo, principalmente, devido à sua baixa afinidade com óxidos de Fe e de Mn (ROSS, 1994; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Este elemento no solo pode ser encontrado adsorvido por atração eletrostática em sítios com carga negativa das argilas, matéria orgânica e óxidos hidratados, adsorvidos ou co-precipitados com óxidos, hidróxidos de Fe, Mn e possivelmente Al (ADRIANO, 1986). Em pH abaixo de 6,0 o íon Cd^{+2} , livre em solução, forma ligações fracas com a matéria orgânica e óxidos, o que provoca média a alta solubilidade e mobilidade. Entretanto, em pH acima de 7 pode formar co-precipitados com CaCO_3 ou precipitar na forma de CdCO_3 ou fosfato de Cd, o que limita sua solubilidade (McBRIDE, 1994).

3.3.2.2 Cobalto

Os teores naturais de Co variaram de 16,5 a $39,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para o método EPA 3051 e de 7,2 a $38,9 \text{ mg kg}^{-1}$ para água régia. Os teores médios foram equivalentes aos reportados na literatura para os solos do EUA (CHENG et al., 1991) e de outras regiões do país como o Paraná (MINEROPAR, 2005) e Minas Gerais (CAIRES, 2009), enquanto para os solos do Espírito Santos os teores encontrados foram mais baixos. Isso é justificado por Paye (2008) pela pobreza em metais pesados nos materiais geológicos da região, que é formada por rochas Pré-Cambrianas classificadas, em sua maioria, como gnaisses ácidos.

3.3.2.3 Cromo

O Cr foi o elemento encontrado em maiores concentrações para os solos de Mato Grosso e Rondônia, porém ainda em baixos teores quando comparados com os resultados dos solos australianos (CHENG et al., 1991), chineses (CHENG et al., 1991) e irlandeses (GUILHERME et al., 2005). Para o Brasil, os solos de Minas Gerais (CAIRES, 2009) e do Paraná (MINEROPAR, 2005) apresentam elevados teores de Cromo e o Espírito Santo (PAYE, 2008) teores equivalentes aos de Mato Grosso e Rondônia. O Cr é encontrado no ambiente nas valências +3 e +6, e seu teor total no solo varia entre 100 e 300 mg kg^{-1} (MALAVOLTA, 1994), o que mostra que os solos de

MT, RO e ES, possuem naturalmente, baixos teores de Cr. Ele é um elemento encontrado nas formas solúvel, adsorvida ao complexo de troca ou aos óxidos de Fe e Mn que revestem as partículas do solo, quelatizados pela matéria orgânica ou precipitados (ADRIANO, 1986). Em condições ácidas, Cr^{+3} é também fortemente complexado à matéria orgânica e adsorvido a óxidos, já em pH mais elevado este íon substitui o Fe^{+3} nas redes cristalinas dos minerais ou forma precipitados insolúveis como o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (McBRIDE, 1994).

3.3.2.4 Cobre

Os teores naturais de Cu variaram de 9,7 a 28,5 mg kg^{-1} para o método EPA 3051 e de 6,6 a 32,9 mg kg^{-1} para água régia. Os teores médios foram mais baixos que os reportados na literatura internacional para os solos da Austrália e China (CHENG et al., 1991) e equivalente aos da Irlanda (GUILHERME et al., 2005) e USA (CHENG et al., 1991). Assim como ocorreu com o Cr, os solos do Paraná (MINEROPAR, 2005) e de Minas Gerais (CAIRES, 2009) apresentam teores mais elevados, enquanto o Espírito Santo (PAYE, 2008) apresentou teores bem inferiores aos solos de Mato Grosso e Rondônia. A adsorção do Cu de forma específica, ocorre por todos os minerais do solo, como óxidos de Fe, Mn e Al, a argila e o húmus, aumentam com a elevação do pH, sendo que as maiores quantidades são encontradas em óxidos de Fe e Mn, hidróxidos de Fe e Al e argilas. O teor total deste elemento no solo varia entre 2 e 100 mg kg^{-1} (PAIS & JONES, 2000). Campos et al. (2003) avaliaram 19 Latossolos brasileiros de diferentes regiões do país desenvolvidos a partir de vários materiais de origem e observaram teores de Cu variando entre 3 e 238 mg kg^{-1} . Observa-se, portanto, que os solos de MT e RO apresentam menores teores de Cu em relação a demais solos brasileiros (com exceção de ES) e de outras partes do mundo.

3.3.2.5 Níquel

O Ni foi encontrado em baixos teores, para os dois métodos, em especial para o método EPA 3051 e apresentou concentrações mais baixas que os de solos brasileiros e internacionais, com exceção apenas para os solos do estado do Espírito Santo (teores totais) (PAYE, 2008). Os baixos teores de Ni, como no caso do Co, foram devidos à pobreza em metais pesados nos materiais geológicos da região (rochas Pré-Cambrianas classificadas, em sua maioria como gnaiesses ácidos).

3.3.2.6 Chumbo

Os teores naturais de Pb variaram de 2,7 a 15,8 mg kg⁻¹ para o método EPA 3051 e de 5,2 a 25,9 mg kg⁻¹ para o método da água régia. Os teores médios foram mais baixos que os reportados na literatura internacional, com exceção dos solos dos USA (CHENG et al., 1991). Com relação a outras regiões do país, os teores foram menores que os de solos paranaenses (MINEROPAR, 2005), maiores que os mineiros e equivalentes aos dos capixabas (PAYE, 2008). Isso mostra a diferenciação dos teores desse elemento entre os solos do mesmo país, o que confirma a necessidade de obtenção dos teores naturais e VRQs para cada região do país, que via de regra apresentam diferentes características geomorfológicas. Entre os métodos, a água régia extraiu quase o dobro da quantidade extraída do teor extraído pelo extrator EPA 3051.

3.3.2.7 Zinco

Os teores médios de Zn foram mais baixos que os reportados na literatura internacional. Com relação a outras regiões do país, mostrou maiores teores que os solos do Paraná (MINEROPAR, 2005), menores que Minas Gerais (CAIRES, 2009) e equivalentes aos do Espírito Santo (PAYE, 2008). Entre os métodos, a água régia extraiu quase o dobro do teor extraído pelo método EPA 3051. Este elemento pode ser encontrado de várias formas no solo, como em solução, complexado a composto orgânico solúvel, na forma trocável, retido em sítios da matéria orgânica, ocluído em sesquióxidos hidratados, precipitado, imobilizado em restos orgânicos e inorgânicos e nas redes cristalinas de minerais primários e secundários (ADRIANO, 1986). Ele forma ligações eletrostáticas com minerais de argila e matéria orgânica, o que lhe confere solubilidade, em condições ácidas, já em condições de pH mais elevado é adsorvido por óxidos e aluminossilicatos e pode ser complexado pela matéria orgânica, o que faz com que sua solubilidade diminua (McBRIDE, 1994).

Os teores naturais de metais pesados nos solos de Mato Grosso e Rondônia seguiram a seguinte ordem decrescente: Cr, Zn, Cu, Co, Pb, Ni, e Cd (Água Régia) e Cr, Co, Cu, Pb, Zn, Ni e Cd (EPA 3051). Os teores naturais de metais pesados dos solos de Mato Grosso e Rondônia, em geral, foram equivalentes aos resultados apresentados para os solos do estado do Espírito Santo. Segundo Paye (2008) a distribuição natural de metais pesados nos solos do Espírito Santo, dentro de certos limites, reflete mais o grau de intemperismo e a intensidade da lixiviação do que propriamente a composição química do material de origem. Marques et al. (2004) relataram que

os solos do Cerrado, num estudo de 45 perfis de solo, com 15 principais tipos de solo da região, apresentam teores totais de metais pesados equivalentes à metade do valor da média mundial. Marques et al. (2004) atribuíram esse fato ao longo e intenso processo de intemperismo ocorrido nessa região. Essas características são comuns aos solos de Mato Grosso e de Rondônia, no sudoeste da Amazônia, que representam uma área de transição entre a bacia Amazônica e o planalto Central brasileiro, com características das duas áreas.

Essas variações entre os teores de metais pesados encontrados nesse estudo e os teores para os solos de outros estados brasileiros e do mundo reafirmam a necessidade da obtenção de valores de referência para cada estado ou para cada tipo de solo, dependendo da variação das características geomorfológicas, pedológicas e geológicas do estado. Por haver grande variação dos teores encontrados entre os métodos estudados, faz-se necessário a uniformização dos métodos utilizados na obtenção dos teores naturais que vão subsidiar o estabelecimento dos valores de referência de qualidade.

3.3.3 Estabelecimento dos valores de referência de qualidade (VRQ)

Os VRQ para os solos de RO e MT obtidos a partir dos percentis 75 (quartil superior) e 90, para água régia e EPA 3051, sendo o último o método oficial estabelecido pela legislação brasileira para obtenção dos VRQ são encontrados na tabela 4. Para estabelecimento do VRQ de cada substância, foi avaliada a necessidade de se excluir da matriz de dados os resultados discrepantes (outliers), identificados por métodos estatísticos, como exemplificado na figura 1.

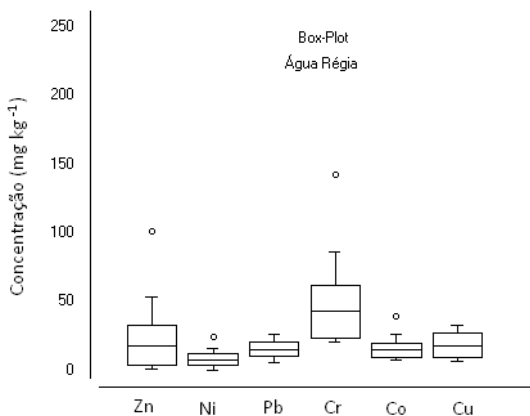


Figura 1 – Gráfico tipo Box-Plot dos teores naturais de metais pesados dos solos de MT e RO, para identificação e exclusão dos valores discrepantes

Os teores de Cd em todas as amostras estiveram abaixo do limite de detecção, portanto, o limite de quantificação praticável (LQP) foi estabelecido como VRQ, excluído dos demais procedimentos de interpretação estatística, como sugere o CONAMA (2009).

Tabela 4 – Valores de Referência de Qualidade pelos métodos EPA 3051 e Água Régia para solos dos estados de MT e RO

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
EPA 30 51							
mg kg ⁻¹							
Média	<LQ	20,3	39,4	16,5	1,3	8,1	6,8
Máximo	<LQ	39,0	98,8	28,4	5,6	15,7	69,6
Mínimo	<LQ	16,6	19,2	9,7	0,4	2,7	0,1
P 75 ⁽¹⁾	<0,3 ⁽²⁾	21,3	44,8	20,6	2,1	9,0	3,0
P 90	<0,3	23,0	59,1	25,9	3,2	12,7	9,3
Água Régia							
mg kg ⁻¹							
Média	<LQ	15,8	47,9	18,2	8,7	15,3	22,4
Máximo	<LQ	38,9	142,1	32,9	24,3	25,9	100,9
Mínimo	<LQ	7,2	20,4	6,5	0,2	5,2	1,2
P 75 ⁽¹⁾	<0,3	15,0	55,5	24,7	10,3	18,1	20,1
P 90	<0,3	21,9	68,2	31,7	12,5	23,2	39,8

⁽¹⁾Sugerido como valor de referência de qualidade (VRQ) pela proposta de resolução do CONAMA (2009) para o gerenciamento de áreas contaminadas ⁽²⁾Limite de quantificação.

O VRQ estabelecido para o Co nos estados de MT e RO, independentemente do percentil utilizado, foi mais elevado que o VRQ estabelecido pela legislação brasileira (CONAMA, 2009). Para o extrator EPA 3051 o VRQ ficou próximo do valor de prevenção (25 mg kg⁻¹) estabelecido pelo CONAMA (2009). O valor de prevenção é a concentração limite de determinada substância no solo, ele representa o intermédio entre o VRQ e o valor de investigação. Com isso, é necessário o monitoramento dos valores de Co nos solos de MT e RO.

Para o Cr e o Cu, não houve diferença entre os teores extraídos pelos métodos ($p < 0,01$). Entretanto, para Ni, Pb e Zn os percentis estabelecidos para água régia chegaram a ter o dobro ou o triplo dos percentis sugeridos para o método EPA 3051, que é o método oficial de obtenção dos VRQ para os solos brasileiros. Com isso, o sistema do CONAMA, para estes metais, independentemente do percentil utilizado, é menos restritivo do ponto de vista de segurança ambiental. Estes resultados vêm alertar para a importância da escolha do método a ser utilizado,

devido à variação de sua eficiência conforme a quantidade e tipo de metal presente no solo, mesmo entre os extratores de teores pseudototais. Nesse caso, a água régia foi mais eficiente que o extrator EPA 3051, por recuperar maiores teores de Ni, Pb e Zn.

Os valores obtidos pelo quartil superior ou percentil 75, de forma geral, foram bem inferiores aos valores encontrados por Cancela et al. (2004) para solos da Espanha (Galícia), num estudo em que foi utilizado o extrator EPA 3051 com digestão em forno de microondas, em relação ao Cd ($2,8 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($79,4 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($42,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($112,5 \text{ mg kg}^{-1}$), e por Cancela et al. (2002), em relação ao Cd ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($100,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($36,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($85,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn (140 mg kg^{-1}), para solos holandeses, com predominância de argila e a turfa. A região é entrecortada por numerosos rios e canais, essencialmente composta de polders, que são áreas drenadas artificialmente e protegidas contra inundações pela construção de diques.

Su e Yang (2007), em estudos com solos da Ásia, em áreas desérticas e com digestão $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$, obtiveram VRQ de Co ($5,7 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($5,1 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb ($15,5 \text{ mg kg}^{-1}$) mais baixos que os valores estabelecidos para os solos de MT e RO, isso pode estar relacionado ao acúmulo de areia e grande perda de bases, típico de regiões desérticas. Para o Cr ($55,8 \text{ mg kg}^{-1}$), eles foram equivalentes e para Ni ($17,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($33,7 \text{ mg kg}^{-1}$) Su e Yang (2007) encontraram teores mais elevados que para os solos de MT e RO, sendo esses teores de Ni e Zn considerados bem abaixo da média nacional para solos Chineses.

Em comparação com os solos brasileiros, os VRQ propostos por Fadigas et al. (2006) para os valores do quartil superior médio foram, em geral, mais elevados que os VRQ estabelecidos para os solos de RO e MT, com exceção apenas do Co (8 mg kg^{-1}) e do Cu (25 mg kg^{-1}).

Os VRQ de metais pesados obtidos pelo método EPA 3051 nos solos dos estados de Rondônia e Mato Grosso (RO e MT), São Paulo (SP) e Espírito Santo (ES) com base no percentil 75 são mostrados na figura 2. Os VRQ obtidos neste estudo estão abaixo dos publicados pela Cetesb (2001) para os solos de SP, com exceção do Co e Cr, e abaixo dos publicados por Paye et al. (2010) para os solos do ES para Cr, Ni e Zn e acima para Co, Cu e Pb. Essas diferenciações entre os VRQ reportados na literatura internacional e mesmo quando comparados com os valores para solos de outros estados brasileiros vem corroborar trabalhos realizados com materiais de origem e classes de solos distintos, nos quais se observou variabilidade nos teores de diversos metais pesados em função dos processos pedogenéticos atuando sobre os mesmos materiais de origem (CAIRES, 2009; VÁZQUEZ; ANTA, 2009). Por essas razões, é necessária a obtenção

dos VRQ para cada região do país, principalmente no Brasil, que possui enorme diversidade de solos.

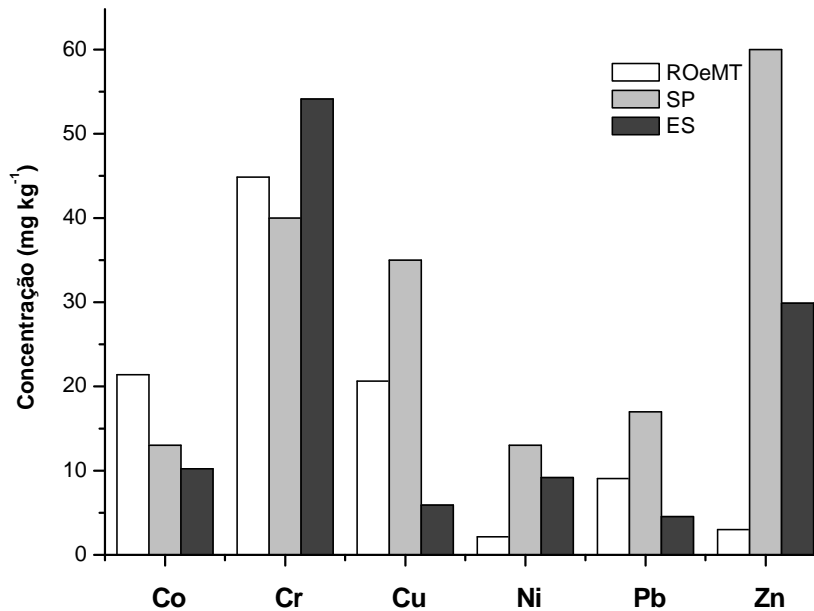


Figura 2 – Valores de referência de qualidade de metais pesados obtidos pelo método EPA 3051 nos solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia (MT e RO), São Paulo (SP) e Espírito Santo (ES) com base no percentil 75

3.4 Conclusões

- Os teores naturais de metais pesados nos solos de Mato Grosso e Rondônia seguiram a seguinte ordem decrescente: Cr, Zn, Cu, Co, Pb, Ni, e Cd (Água Régia) e Cr, Co, Cu, Pb, Zn, Ni e Cd (EPA 3051).

- Os teores naturais médios de metais pesados encontrados para os solos de Mato Grosso e Rondônia, de forma geral, foram mais baixos que os encontrados em referências bibliográficas nacionais e internacionais.

- As variações encontradas entre os teores de metais pesados dos solos do mundo e de outros estados brasileiros reafirma a necessidade da obtenção de valores de referência para cada estado ou para cada tipo de solo, dependendo da variação das características geomorfológicas, pedológicas e geológicas do estado.

Referências

- ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E.; SARZANINI, C.; PETRELLA, F. Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. **Chemosphere**, Oxford, v.49, p.545-557, 2002.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag, 1986. 533p.
- AKKER, A.H.; DELFT, W. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metal in soil, sediment and sludge sample by atomic spectrometry. **Analyst**, London, v.116, p. 347-351, 1991.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados a adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, cidade, v.27, n.4, p.729-737, 2005.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990 p.339.
- BACHMANN, G. Soil Protection Policy in Germany. In; SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE QUALIDADE DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2., 2.000. **Anais...** São Paulo-SP. MAR.2000.
- BAK, J.; JENSEN, J.; LARSEN, M.M.; PRITZL, G.; SCOTT-FORDSMAND. A heavy metal monitoring-programme in Denmark. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.207, p.179-186, 1997.
- BERNOUX, M.; GRAÇA, P.M.A.; FEARNSIDE, P.M.; CERRI, C.C.; FEIGL, B.; PICCOLO, M.C. Carbon storage in biomass and soils. In: MCCLAIN, M (Ed.). **The biogeochemistry of the Amazon Basin and its role in a changing world**. Oxford: Oxford University Press, 2001. p. 165-184.
- BERTSCH, P.M.; BLOOM, P.R. Aluminum. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. cap.18, pt. 3, p.517-550,
- BOWEN, H.J.M. **Environmental chemistry of the elements**. London; Academic Press, 1979. 176p.
- 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. 64 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

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**, New York, v. 34, p.547–557, 2003.

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

CANCELA, R.C. **Contenido de macro-micronutrients, metales pesados y otros elementos en suelos naturales de São Paulo (Brasil) y Galicia (España)**. 2002. 574p. Tese (Doutorado na area de ...) - Universidade de A Coruña, 2002.

CHANDER,K.; HARTMANN, G.; JOERGENSEN, R. G.; KHAN, K. S.; LAMERSDORF, N. Comparison of methods for measuring heavy metals and total phosphorus in soils contaminated by different sources. **Archives of Agronomy and Soil Science**, London, v. 54, n.4, p.413–422, 2008.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.;ADRIAN, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Pollution**, New York, v. 57-58, p. 699-712, 1991.

CHEN, J.S.; DENG, B.S.; PAN, M.; WANG, X.J.; ZENG, S.Q.; HE, QUN. Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from Granite, Basalt and Limestone of eastern China. **Pedosphere**, Nanjing, v. 3, p.45-55, 1993.

CHEN, M.;MA, L.Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 27, n.6, p.1294-1300, 1998.

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

CHEN, M; MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 491-499, 2001.

CHEN, T.B.; WONG, J.W.C.; ZHOU, H.Y.; WONG, M.H. Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hong Kong. **Environmental Pollution**, Barking, v. 96, p. 61-68, 1997.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB, 2001. 247p. (Relatório Técnico)

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão da Diretoria nº 195/2005. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2005. 4p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 16ª Reunião do Grupo de Trabalho que Estabelece Diretrizes e Procedimentos para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas Processo n o 2 000.000917/2006-33. **Gerenciamento de áreas contaminadas.** Proposta de resolução. Versão limpa. 19 p. 2008.

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.** Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 05 jan.2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212p.

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

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of Zn, Cd, Cu and Pb in three highly weathered Brazilian soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis Athens**, v. 31, p. 2939-2958, 2000.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, cidade, v.55, n.4, p.1143-1149, 1991.

GAMA, J. F. N. F. **Caracterização e formação de solos com argila de atividade alta no estado do Acre.** 1986. 150p. Tese de (Mestrado na area ..) – Universidade Federal Rural Rio de Janeiro,, Itaguai, 1986.

GEE G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H., TOOP, G.C. (Ed.).**Methods of soil analysis.** Madison: Physical methods. 2002.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; MENDONÇA, E.S.; NETO R., A.Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, n.4, p.1115-1121, 2001.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M. L.;MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo.** Viçosa,, v.4. p.345-390, 2005.

HEINRICHS, H.; SCHULTZ-DOBRICK, B.;WEDEPOHL, K.H. Terrestrial geochemistry of CD, BI, TL, PB, ZN and RB. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London v.44, p. 1519-1532, 1980.

HOLMGREN, G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L.; DANIELS, R.B. Cadmium, lead, zinc, cooper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, p.335-348, 1993.

HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J.; MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, Amsterdam, v. 59, p.279-304, 2005.

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION - ISO. **Soil quality: Guidance on the determination of background values**. ISO 19258: 2005.

LATRUBESSE, E.M.; BOCQUENTIN, J.; SANTOS, C.R.; RAMONELL, C.G. Paleoenvironmental model for the late cenozoic of southwestern Amazonia: Paleontology and geology. **Acta Amazonica**, cidade, v 27, n. 2, p. 103- 118, 1997.

LIMA, H.N.; MELLO, J.W.V. de; SCHAEFER, C.E.G.R.; KER, J.C.; LIMA, A.M.N. Mineralogia e química de três solos de uma toposequência da bacia sedimentar do alto Solimões, Amazônia Ocidental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, cidade, v. 30, n. 1, p. 59- 68, 2006.

LOEPPERT, R.L.; INSKEEP, W.P. Iron. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. cap.24, pt 3. p.639-664.

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

KING, L.D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V., V.H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. (Ed.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, MG: SBCS; UFV, DPS, 1996. p. 823 – 836.

MA, L.Q.; TAN, F.; HARRIS, W.G. Concentration and distributions of eleven metals in Florida soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.26, p.769-775, 1997.

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

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

MARTÍNEZ, J.; LLAMAS, J.; MIGUEL, E.; REY, J.; HIDALGO, M.C. Determination of the geochemical background in a metal mining site: example of the mining district of Linares (South Spain). **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 94, p. 19-29, 2007.

MARTINEZ-LLADÓ, X.; VILÀ, M.; MARTÍ, V.; ROVIRA, M.; DOMÈNECH, J.A.; PABLO, J. trace element distribution in topsoils in Catalonia: Background and reference values and relationship with regional geology. **Environmental Engineering Science**, New York, v. 25, p. 863-878, 2008.

MATOS, A.T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG.** 1995. 110p. Tese (Doutorado na área de) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

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

McGRATH, S.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of Science and Food Agriculture**, Québec, v.36, p.794-798, 1985.

McGRATH, S.P.; ZHAO, F.J. **Ambient background metal concentrations for soils in England and Wales.** London: Environment Agency, 2006.(Science Report SC050054)

MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.36, n.2, p.296-300, 1972.

MONIZ, A.C. **Elementos de pedologia.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1975. 460p.

NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S.; TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, p.419- 429, 1994.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M.; CRUZ, C.D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 451, p. 451-1465, 1999.

PAIS, I.; JONES JUNIOR, J.B. **The handbook of trace elements.** Boca Raton: St. Lucie Press, , 2000. 223p.

PAYE, H.S. **Valores de Referência de Qualidade Para Metais Pesados em Solos no Estado do Espírito Santo.** 2008. 15 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 279-288, 2001.

RESENDE, M. ; SANTANA, D.P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro:Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, , 1988. p.225-232.

ROSS, S.M. **Toxic metals in soil-plant systems.** Chichester, John Willey, 1994. 469p,

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: http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesquisaand_011997.pdf. Acesso em: 10 jan. 2011.

SALONEM, V-P; KORRKA-NIEMI, K. Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. **Applied Geochemistry**, Salt Lake, v. 22, p. 906-918, 2007.

SAS Institute. SAS User's guide: **Statistics**. Versão 8.2. 6th .ed.,2002.

ŠCANCAR, J.; MILACIC, S.; HORVAT, M. Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. **Water Air and Soil Pollution**, New York, v. 118, p. 87-99, 2000.

SILVA, J.R.T. **Solos do Acre**: caracterização física, química e mineralógica e adsorção de fosfato. Viçosa, 1999. p. 117, Tese (Doutorado na área de) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa 1999.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202p. (Tese de Doutorado na área de) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SU, Y.-Z.; YANG, R. Background concentrations of elements in surface soils and their changes as affected by agriculture use in the desert-oasis ecotone in the middle of Heihe River Basin, north-west China. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 98, p. 57-64, 2008.

TAM, N. F. Y.; YAO, M. W. Y. Three Digestion Methods to Determine Concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, and Fe in Mangrove Sediments from Sai Keng, Chek Keng, and Sha Tau Kok, Hong Kong Environ. **Contamination and Toxicology**, New York, v. 62, p.708-716, 1999.

THEELEN, R.M.C.; NIJHOF, A.G. **Dutch methodology of risk assessment of contaminated soils: human health and ecosystem**. Deventer : Tauw Milieu, 1996.

TIGHE, M.; LOCKWOOD, P.; WILSON, S.; LISLE, L. Comparison of Digestion Methods for ICP-OES Analysis of a Wide Range of Analytes in Heavy Metal Contaminated Soil Samples with Specific Reference to Arsenic and Antimony. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 9/10, p. 1369–1385, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. Washington, Technical Resource Document, EPA/530-SW-87-006-F, 1992. 99p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Soil screening guidance: technical background document**. Washington DC: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.

VÁZQUEZ, F.M.; ANTA, R.C. **Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza em suelos de Galicia**. Ed: Xunta de Galicia, 2009. 229 p.

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

VOLKOFF, B.; MERLFI, A.J. CERRI, C.C. Solos Podzólicos e Cambissolos eutróficos do alto Purus (Estado do Acre). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, cidade, v. 13, n. 3, p. 363-372, 1989.

ZHAO, F.J.; MCGRANT, S. P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environmental Pollution**, Barking, v. 148, p. 221-229, 2007.

4 CORRELAÇÃO ENTRE TEORES DE METAIS PESADOS E ATRIBUTOS DE SOLOS DE MATO GROSSO E RONDÔNIA

Resumo

Os metais presentes em solos são derivados tanto do intemperismo, que age sobre o material parental, como de fontes externas naturais (erupção vulcânica) ou antrópicas (indústrias, agricultura). Em solos sem interferência antropogênica, os atributos que mais influenciam na retenção e mobilidade dos metais pesados são o pH, CTC, quantidade de matéria orgânica, quantidade e tipo de minerais na fração argila (argilas silicatadas e óxidos) e a competição iônica. Objetivou-se neste estudo correlacionar os teores naturais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com atributos físicos e químicos de solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia, sudoeste da Amazônia – Brasil, tendo como hipótese que há correlações positivas entre os teores dos metais e os valores de pH e teores de argila, óxidos de ferro e carbono orgânico. Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de 19 solos representativos dos Estados de Mato Grosso e Rondônia. Foram feitas as análises físicas e químicas de rotina e determinados os teores de Fe, Al, Si, Mn e Ti, expressos na forma de óxidos, nas formas livres e mal cristalizadas (amorfas). Os teores pseudototais dos metais foram obtidos por digestão pelos métodos da água-régia e EPA 3052, com digestão em forno de microondas. Os resultados analíticos foram avaliados por meio de análise descritiva, análise de correlação de Pearson ($p < 0,01$) e análise de componentes principais. Os teores dos óxidos de Fe e Mn foram às variáveis que, de forma geral, mais correlacionaram com os metais pesados. O teor de carbono orgânico não contribuiu para avaliação da variação geral dos teores de metais por não correlacionar significativamente com nenhuma variável.

Palavras-chave: Análise de componentes principais; Teores naturais; Contaminação do solo; Matéria orgânica do solo; Capacidade de troca catiônica

Abstract

The metals in soils are derived either from weathering, which acts on the parent material, such as natural external (volcanic eruptions) or anthropogenic (industry, agriculture) sources. In soils with no anthropogenic interference, the attributes that most influence the retention and mobility of metals are pH, CEC, organic matter content, quantity and type of minerals in the clay fraction (clay silicates and oxides) and ionic competition. The objective of this study to correlate the contents of Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn with physical and chemical properties of samples of the surface layer (0-20 cm) of 19 representative soils of the states of Mato Grosso and Rondônia, southwestern Amazonia - Brazil, under the hypothesis that there are positive correlations positive among the metals content and pH, clay, iron oxides and organic carbon. Physical and chemical routine analysis were performed, and contents of Fe, Al, Si, Mn and Ti were also determined. Pseudototal contents of metals were obtained after digestion by the methods of aqua regia and EPA 3052, with digestion in a microwave oven. The analytical results were evaluated by descriptive analysis, Pearson correlation analysis ($p < 0.01$) and principal component analysis. The concentration of Fe and Mn oxides were the variables that, in general, more correlated with heavy metals contents. The organic carbon content did not contribute to

assessment of the overall variation of the metal levels do not correlate significantly with any variable.

Keywords: Principal component analysis; Natural levels; Soil contamination; Soil organic matter, cation exchange capacity

4.1 Introdução

Os solos variam de acordo com os fatores de formação (clima, organismos, material de origem, relevo e tempo), numa escala continental ou local, adquirindo características distintas (REZENDE et al., 2002). Os metais presentes em solos são derivados tanto do intemperismo, que age sobre o material parental, como de fontes externas naturais (erupção vulcânica) ou antrópicas (indústrias, agricultura) (SINGH; STEINNES, 1994). Em solos sem interferência antropogênica, as propriedades que mais influenciam na retenção e mobilidade dos metais pesados são o pH, CTC, quantidade de matéria orgânica, quantidade e tipo de fração argila (argilas silicatadas e óxidos) e a competição iônica (FONTES et al., 2000; GOMES et al., 2001)

Solos formados a partir de rochas básicas, naturalmente ricas em metais, apresentam maiores teores desses elementos do que solos formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (VALADARES, 1975; ROVERS et al., 1983; TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996) e apresentam também maiores teores disponíveis de metais para as plantas em comparação com os desenvolvidos de gnaiss e arenito, mais sedimentos do terciário (OLIVEIRA, 1996).

Correlações positivas entre o teor de argila e óxidos de ferro e os teores totais de metais foram encontradas por diversos autores (VALADARES, 1975; VALADARES; CATANI, 1975; SANTOS FILHO; ROCHA, 1982; ROVERS et al., 1983; SOUZA et al., 1996; PÉREZ et al., 1997). Devido à ineficiência no processo de dispersão dos solos durante a análise granulométrica (LIMA, 1984; KLAMT; VAN REEUWIJK, 2000), na fração silte, podem ser encontradas partículas finas (argila) e óxidos, levando a possíveis correlações positivas entre os metais pesados e esta fração. Por outro lado, nem sempre tem sido obtida correlação significativa entre os teores de metais e teores de carbono orgânico e o pH do solo (FURLANI et al., 1977; LAVADO et al., 1998; QIAN et al., 1996).

Reconhecer as reações que comandam o comportamento dos metais pesados no solo e, principalmente, os processos que conduzem à sua solubilização e conseqüente disponibilidade são importantes para avaliar os impactos que estes metais podem provocar no ambiente

(MATTIAZZO; ANDRADE, 2000). Para monitorar a potencial contaminação do solo por metais pesados, é necessário primeiro determinar o valor de referência de qualidade (VRQ), que é a concentração desses elementos naturalmente encontrada no solo. A legislação brasileira utiliza parâmetros para a caracterização do solo (atributos físicos e químicos) na qual será estabelecido os VRQs de metais pesados, levando-se em consideração as peculiaridades regionais, que influenciam às condições microambientais e são determinantes da adsorção de metais, com a matéria orgânica e a fração argila (CONAMA, 2009). Com isso, o CONAMA (2009) estabelece que os valores de pH em água, capacidade de troca catiônica (CTC), teores de C orgânico, argila, silte e areia e de óxidos de alumínio, ferro e manganês sejam determinados para caracterização do solo visando a obtenção dos valores de referência de qualidade.

Para conjuntos complexos de dados o uso da estatística multivariada tem sido cada vez mais freqüente (TABACHNICK, FIDELL, 2007). Com a aplicação da análise de componentes principais (ACP) é possível reduzir um conjunto grande de variáveis originais num conjunto menor de variáveis (componentes principais), que representam a maior variabilidade do conjunto de dados originais por meio de combinações lineares desses valores (NIELSEN; WINDING, 2002). Essa ferramenta pode ser utilizada na interpretação de um grande número de dados e aplicada no desenvolvimento de um índice de qualidade do solo, além de distinguir áreas em função do manejo do solo e indicar os principais parâmetros para caracterizá-las (SENA et al., 2002).

Diante desse contexto, objetivou-se neste estudo correlacionar os teores naturais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com os atributos físicos e químicos de solos dos estados de Mato Grosso e Rondônia, sudoeste da Amazônia – Brasil, tendo como hipótese que há correlação entre os teores de metais disponíveis e atributos dos solos, com correlações positivas entre os teores de metais e os de argila, óxidos de ferro, carbono orgânico e o pH do solo.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Solos e área de estudo

Foram utilizadas 19 amostras de solos (terra fina seca ao ar) na profundidade de 0-20 cm, em triplicatas, representativas dos Estados de Mato Grosso e Rondônia (como reportado no capítulo 2). As amostras foram coletas sob vegetação nativa aparentemente sem vestígios de

intervenção antrópica. A amostragem foi realizada em junho/julho de 2007. As amostras compostas foram formadas por cinco pontos de coletas em um quadrado de 100 x 100 m dentro de cada área selecionada, sendo uma amostra coletada no centro do quadrado e as outras nas extremidades. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de malha 2 mm.

4.2.2 Análises para fins de levantamento e fertilidade

As análises químicas e físicas seguiram as recomendações da Embrapa (1997). Teores de P e de K foram extraídos com solução Mehlich-I, Ca e Mg com KCl 1 M. O P foi determinado por colorimetria, Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica, e o K por fotometria de emissão de chama. O Al trocável foi extraído por solução de KCl 1 M, e determinado por titulação com solução de NaOH 0,025 M. A acidez total (H+Al) foi estimada após extração com acetato de cálcio 1 M, e posterior titulação com NaOH 0,025 M. Os valores de pH foram determinados potenciométricamente em suspensões de TFSA em KCl 1M, H₂O e CaCl₂ 0,01 M 1:2,5. Valores de pH em KCl 1M e em H₂O foram empregados para estimativa do balanço de cargas (Δ pH) (MEKARU; UEHARA, 1972). Com os resultados das análises do complexo sortivo foram calculadas a soma de bases trocáveis (SB), a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC) e as saturações por bases (V%) e por Al (m%). Para determinação das frações granulométricas utilizou-se o método do densímetro (GEE; OR, 2002), e o carbono orgânico foi determinado após combustão a seco no analisador elementar LECO CN-2000.

4.2.3 Ataques sulfúrico e alcalino

Foram determinados os teores de Fe, Al, Si, Mn e Ti e expressos na forma de % de óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e MnO). A partir desses valores foram calculadas as relações moleculares $K_i = 1,7 \times \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$; $K_r = 1,7 \times \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,64 \text{Fe}_2\text{O}_3)$, que fornecem informações a respeito do grau de intemperização dos solos e da composição mineralógica (citado com detalhes no capítulo 3).

4.2.4 Óxidos de Fe “livres” (Fe_{DCB})

Os teores de óxidos de ferro livres foram determinados pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio descrito por Camargo et al. (1986), apresentado com mais detalhes em Loeppert & Inskeep (1996) (citado com detalhes no capítulo 3).

4.2.5 Óxidos de Fe, Al e Mn amorfos (Fe_{OXA} , Al_{OXA} e Mn_{OXA})

Os teores dos óxidos pouco cristalinos de Fe, Al e de Mn foram determinados pelo método do ácido oxálico e oxalato de amônio descrito por Camargo et al. (1989) e detalhado por Loeppert e Inskeep (1996) e por Bertsch e Bloom (1996) (citado com detalhes no capítulo 3).

4.2.6 Teores Pseudototais

Os teores pseudototais dos metais foram obtidos por digestão pelo (i) método da água régia (McGRATH; CUNLIFFE, 1985) e (ii) com ácido concentrado em forno de microondas, com controle de temperatura e pressão, conforme o método EPA 3051 (USEPA, 1996) (citados no capítulo 2).

4.2.7 Análises Estatísticas

Os resultados analíticos foram avaliados por análise descritiva e análise de correlação de Pearson ($p < 0,01$) utilizando-se o programa estatístico SAS versão 8.2 (SAS, 2002). Foi realizada Análise de Componentes Principais (ACP), usando o programa CANOCO versão 4.0 (TER BRAAK; SMILAUER, 1998). Foram realizadas correlações entre os metais pesados e as características físico-químicas dos solos para as profundidades (0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm) e para os métodos (água régia e EPA 3051).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Estatística Descritiva

A maioria das amostras apresenta características de solos ácidos, com pH variando de 3,5 a 7,4 e com média de 4,7 (tabela 1, reportada no capítulo 3). As amostras de solo possuem teor de argila variando de 25 a 651 g kg⁻¹ (média de 307 g kg⁻¹), teores elevados de areia entre 271 e 952 g kg⁻¹ e, em geral, baixos teores de silte (menos de 100 g kg⁻¹). Considerando os teores médios

desses constituintes, as classes texturais predominantes são argilo-arenosa e franco-argilo-arenosa. Os teores de C orgânico, em geral, são baixos, com média de $13,3 \text{ g kg}^{-1}$. A CTCt média foi $55,4 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, enquanto a CTC efetiva (CTCe), que expressa a capacidade do solo em reter cátions próximo ao valor do seu pH natural, foi, em média, $19 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

4.3.2 Correlação de Pearson

Não houve diferença entre os resultados das correlações para as profundidades e nem para os métodos. Por isso, foi feita uma média ponderada com cada uma das subamostras e montou-se uma amostra composta que representa a camada de 0-20 cm (ver capítulo 2 - Material e Métodos). São apresentadas correlações entre os metais pesados dos 19 solos, aplicadas em 34 variáveis físicas e químicas do solo, levando-se em conta os teores extraídos com água régia, que mostrou-se o melhor na determinação dos teores pseudototais de metais pesados, como reportado no segundo capítulo. Os coeficientes de correlação são apresentados na tabela 1.

Com exceção do Cr, de forma geral, houve correlação significativa entre os metais Co, Cu, Ni, Pb e Zn. Em estudos com solos de Pernambuco, Bionde (2010), encontrou resultados semelhantes, onde, o Cu estabeleceu correlação ($p < 0,001$) com o Zn ($r = 0,78$; $r = 0,81$), Co ($r = 0,81$; $r = 0,76$) e Ni ($r = 0,73$; $r = 0,71$) nos horizontes superficiais e subsuperficiais, respectivamente e o Co também estabeleceu estreitas correlações com o Ni ($r = 0,72$; $r = 0,77$) e Mn ($r = 0,79$; $r = 0,92$), indicando a afinidade geoquímica entre estes metais.

O teor de Al trocável só teve correlação significativa com o teor de Cr ($0,38^*$). O pH correlacionou-se significativamente apenas com os teores de Co e de Zn ($0,47^*$) e de forma inversa com o Cr ($-0,39^*$), com coeficientes relativamente baixos, provavelmente, devido à metodologia de extração, pois os teores totais foram extraídos em meio fortemente ácido, e as correlações significativas com pH são mais evidentes quando se consideram os teores disponíveis. A CTCe correlacionou-se positivamente com o C ($0,40^*$), com a V ($0,82^*$) e a m ($0,65^*$). Os teores de areia correlacionaram com teores dos metais e dos óxidos.

O teor de argila teve correlação positiva com os teores dos óxidos em suas diversas formas, com coeficientes mais altos para os óxidos extraídos pelo método do ataque sulfúrico, relação esta também citada por SOUZA et al. (1996) e LAVADO et al. (1998). Ela correlacionou-se positivamente com os teores de todos os metais, com correlações mais elevadas com o Cu e Pb ($>0,70^*$). A fração silte+argila foi considerada por Lee et al. (1997) a

característica que mais influencia na distribuição de metais pesados no perfil dos solos, ele trabalhou com solos de Oklahoma, nos EUA, coletados próximo ao material parental, subjacente a rochas sedimentares.

Os óxidos de Fe e Mn foram as variáveis que de forma geral mais correlacionaram com os metais pesados. Vários autores citam a importância dos óxidos de ferro, em solos de clima tropical, como controladores da mobilidade de metais pesados (FONTES, 1988; FONTES E WEED, 1991; AMARAL SOBRINHO, 1993; ALLOWAY, 1990; OLIVEIRA et al, 2000; MEURER, 2004, ALLEONI et al, 2005).

Os óxidos apresentam diferentes capacidades de adsorver cátions metálicos. Para um mesmo tipo de óxido, a capacidade de adsorver cátions varia com o grau de cristalização do óxido e isso ocorre em função de o processo de intemperismo promover mudanças na forma do cristal, na área superficial e nas propriedades químicas da superfície dos óxidos (YU et al., 1997). De maneira geral, substâncias mal cristalizadas possuem grande superfície específica e elevada capacidade de adsorção de metais. Em contrapartida, a atividade de substâncias bem cristalizadas é comparativamente menor (YU et al., 1997).

Os óxidos e hidróxidos de Mn, apesar da ocorrência rara em solos e de serem menos estudados em relação aos óxidos de Fe, são eficientes sorventes de metais pesados em função de suas pequenas dimensões e alta superfície específica (McKENZIE, 1979; SOARES, 2004). Como o Fe, os óxidos de Mn são muito estáveis, ou seja, apresentam baixa solubilidade (STUMM; MORGAN, 1996), possuem grande reatividade na sua superfície e precipitam como minúsculos cristais pobremente cristalizados ou amorfos (FORTIN et al., 1993; TESSIER et al., 1996).

O teor de CO não correlacionou com nenhuma variável metal nesse estudo ($p < 0,01$). Isso pode ter acontecido porque os teores das demais variáveis não se alteraram com a mesma magnitude da mudança nos teores de carbono e com isso não apresentam correlações significativas. Dessa forma, o CO que não contribuiu para avaliação da variação geral dos teores de metais e pode ser excluída das análises multivariadas.

Tabela 1 – Matriz de correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,01$) realçados (*), entre os teores naturais de metais pesados e atributos do solo, para o método da água Régia

(continua)

	Zn	Ni	Pb	Cr	Co	Cu	pH	Δ pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTCt	CTCe
Zn	1,00																
Ni	0,559*	1,00															
Pb	0,609*	0,42	1,00														
Cr	0,06	0,17	-0,07	1,00													
Co	0,857*	0,42	0,705*	-0,07	1,00												
Cu	0,718*	0,780*	0,628*	0,17	0,668*	1,00											
pH	0,476*	0,04	0,17	-0,390*	0,478*	0,25	1,00										
Δ pH	0,21	0,28	0,26	0,37	0,31	0,34	-0,17	1,00									
P	0,444*	0,01	0,31	-0,15	0,322*	0,16	0,520*	-0,08	1,00								
K	0,499*	0,29	0,36	-0,10	0,388*	0,525*	0,648*	0,06	0,464*	1,00							
Ca	0,550*	0,24	0,28	-0,24	0,524*	0,478*	0,834*	0,13	0,40	0,854*	1,00						
Mg	0,34	0,21	0,34	-0,337*	0,30	0,33	0,672*	0,01	0,432*	0,805*	0,829*	1,00					
Al	-0,21	0,07	-0,12	0,387*	-0,25	-0,07	-0,628*	0,05	-0,29	-0,35	-0,533*	-0,528*	1,00				
H+Al	-0,13	0,13	-0,07	0,377*	-0,22	0,06	-0,490*	0,06	-0,19	-0,10	-0,32	-0,22	0,584*	1,00			
SB	0,53	0,24	0,31	-0,25	0,500*	0,475*	0,824*	0,12	0,42	0,880*	0,995*	0,875*	-0,535*	-0,30	1,00		
CTCt	0,24	0,29	0,14	0,19	0,13	0,377*	0,09	0,14	0,10	0,50	0,37	0,38	0,20	0,76	0,39	1,00	
CTCe	0,540*	0,282*	0,308*	-0,19	0,495*	0,507*	0,768*	0,14	0,40	0,893*	0,978*	0,846*	-0,368*	-0,20	0,982*	0,474*	1,00
V	0,485*	0,13	0,31	-0,398*	0,518*	0,31	0,924*	0,01	0,519*	0,705*	0,874*	0,815*	-0,632*	-0,494*	0,880*	0,12	0,829*
m	-0,366*	-0,18	-0,320*	0,450*	-0,354*	-0,24	-0,725*	0,09	-0,452*	-0,609*	-0,704*	-0,828*	0,717*	0,27	-0,735*	-0,24	-0,650*
CO	0,16	0,16	0,04	0,07	0,19	0,28	0,09	0,32	-0,18	0,31	0,36	0,22	0,09	0,23	0,35	0,456*	0,407*
SiO ₂ (AS)	0,524*	0,573*	0,557*	0,23	0,428*	0,536*	-0,14	0,28	0,04	0,17	0,05	0,06	0,14	0,21	0,06	0,25	0,10
Al ₂ O ₃ (AS)	0,25	0,387*	0,450*	0,357*	0,17	0,589*	-0,21	0,22	-0,07	0,19	-0,01	0,02	0,22	0,36	0,01	0,35	0,05
Fe ₂ O ₃ (AS)	0,624*	0,425*	0,748*	0,24	0,692*	0,716*	-0,01	0,42	0,09	0,26	0,20	0,12	0,02	0,05	0,20	0,18	0,22
TiO ₂ (AS)	0,25	0,322*	0,310*	0,490*	0,27	0,484*	-0,380*	0,400*	-0,19	-0,09	-0,23	-0,24	0,21	0,358*	-0,23	0,19	-0,20
MnO(AS)	0,469*	0,17	0,524*	-0,05	0,649*	0,339*	0,22	0,22	0,19	0,17	0,24	0,10	-0,06	-0,12	0,23	0,04	0,23
Ki	0,17	-0,13	0,09	-0,18	0,19	-0,17	0,21	0,07	0,22	0,04	0,17	0,15	-0,16	-0,21	0,17	-0,09	0,15
Kr	-0,09	-0,18	-0,16	-0,25	-0,07	-0,26	0,03	-0,20	0,03	-0,12	-0,08	-0,10	-0,15	-0,18	-0,09	-0,23	-0,13
Fe ₂ O ₃ (OXA)	0,284*	0,343*	0,15	0,636*	0,15	0,402*	-0,364*	0,40	-0,07	0,00	-0,16	-0,21	0,329*	0,463*	-0,16	0,34	-0,11
Mn ₂ O ₃ (OXA)	0,790*	0,26	0,339*	-0,20	0,760*	0,341*	0,670*	0,05	0,542*	0,40	0,581*	0,35	-0,327*	-0,364*	0,554*	0,03	0,537*
Al ₂ O ₃ (OXA)	0,08	0,28	0,10	0,383*	-0,14	0,333*	-0,19	0,04	-0,01	0,18	-0,08	-0,02	0,32	0,600*	-0,06	0,540*	0,01
Fe ₂ O ₃ (DCB)	0,502*	0,488*	0,563*	0,42	0,513*	0,710*	-0,07	0,426*	-0,01	0,22	0,16	0,06	0,10	0,08	0,15	0,18	0,19
ARGILA	0,511*	0,681*	0,695*	0,333*	0,444*	0,721*	-0,13	0,405*	0,03	0,27	0,10	0,13	0,22	0,35	0,12	0,421*	0,18
SILTE	0,488*	0,636*	0,520*	0,10	0,399*	0,619*	0,04	0,26	0,19	0,347*	0,22	0,21	0,14	0,16	0,24	0,32	0,29
AREIA	-0,524*	-0,697*	-0,697*	-0,316*	-0,452*	-0,731*	0,12	-0,401*	-0,05	-0,29	-0,12	-0,14	-0,21	-0,34	-0,13	-0,42	-0,20

Tabela 1 – Matriz de correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,01$) realçados (*), entre os teores naturais de metais pesados e atributos do solo, para o método da água Régia

(conclusão)

	V	m	CO	SiO ₂ (AS)	Al ₂ O ₃ (AS)	Fe ₂ O ₃ (AS)	TiO ₂ (AS)	MnO (AS)	Ki	Kr	Fe ₂ O ₃ (OXA)	Mn ₂ O 3(OXA)	Al ₂ O ₃ (OXA)	Fe ₂ O ₃ (DCB)	ARGILA	SILTE	AREIA
V	1,00																
m	-0,841*	1,00															
CO	0,15	-0,12	1,00														
SiO ₂ (AS)	-0,06	-0,02	0,03	1,00													
Al ₂ O ₃ (AS)	-0,19	0,10	0,09	0,562*	1,00												
Fe ₂ O ₃ (AS)	0,07	-0,04	0,09	0,671*	0,61*	1,00											
TiO ₂ (AS)	-0,338*	0,26	0,18	0,336*	0,507*	0,579*	1,00										
MnO(AS)	0,23	-0,12	0,11	0,383*	0,21	0,552*	0,17	1,00									
Ki	0,25	-0,17	-0,01	0,08	-0,480*	-0,04	-0,21	0,09	1,00								
Kr	-0,02	0,01	0,02	-0,06	-0,467*	-0,25	-0,23	-0,08	0,24	1,00							
Fe ₂ O ₃ (OXA)	-0,340*	0,26	0,10	0,480*	0,485*	0,462*	0,714*	0,06	-0,14	-0,26	1,00						
Mn ₂ O ₃ (OXA)	0,644*	-0,464*	0,11	0,17	-0,22	0,23	-0,12	0,475*	0,32	0,13	-0,05	1,00					
Al ₂ O ₃ (OXA)	-0,25	0,11	0,25	0,26	0,614*	0,15	0,447*	-0,12	-0,29	-0,24	0,448*	-0,29	1,00				
Fe ₂ O ₃ (DCB)	-0,02	0,06	0,00	0,660*	0,662*	0,875*	0,507*	0,39	-0,15	-0,32	0,594*	0,13	0,16	1,00			
ARGILA	-0,04	-0,06	0,17	0,782*	0,737*	0,747*	0,530*	0,349*	-0,16	-0,314*	0,522*	0,07	0,545*	0,692*	1,00		
SILTE	0,10	-0,12	0,11	0,732*	0,491*	0,525*	0,27	0,370*	0,03	-0,15	0,356*	0,22	0,339*	0,525*	0,700*	1,00	
AREIA	0,03	0,07	-0,17	-0,800*	-0,732*	-0,745*	-0,517*	-0,36	0,14	0,31	-0,519*	-0,09	-0,539*	-0,694*	-0,996*	-0,754*	1,00

AS- Ataque sulfúrico, OXA – Oxalato de Amônio, DCB – Ditionito Citrato Bicarbonato de Sódio

A ACP foi realizada sobre a matriz de dados composta de 34 variáveis (atributos físico-químicos e os teores de metais pesados) e 19 amostras de solos, sendo estabelecidas duas componentes principais. As principais variáveis (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, areia, P, Ca, saturação por Al, Fe₂O₃ total, livre e amorfo, Al₂O₃ e Mn₂O₃ amorfo e TiO₂ total, para o método EPA 3051, mais Ki e o silte para o método da água régia) foram verificadas quanto à possível multicolinearidade a partir dos valores de inflação entre os dados e foram selecionadas pelo comando *Forward Selection* com ajuda do aplicativo CANOCO, para garantir apenas as principais variáveis explicativas e resposta correlacionadas. Nesse aplicativo, as variáveis “metais pesados” foram utilizadas como variáveis respostas e as variáveis “atributos físicos e químicos do solo” como variáveis explicativas. A variabilidade dos resultados foi explicada em 68% pela componente principal 1 (CP1) e 21% pela componente principal 2 (CP2), sendo que a variabilidade total dos atributos analisados foi de 75% para o método da água régia (Figura 1). Pelo método EPA 3051, a variabilidade total dos atributos foi de 77%, com a componente principal 1 (CP1) explicando 17% e a componente principal 2 (CP2) explicando 74% da variação (Figura2).

Na ACP as características do solo são representadas por setas, que indicam a direção do gradiente máximo em que o comprimento da seta é proporcional à correlação da característica com os eixos e à sua importância na explicação da variância projetada em cada eixo (THEODORO et al., 2003). Nesse sentido, destaca-se o teor de Cr para relação com a CP1, que apresentou autovetor positivo, juntamente com o Ni e os óxidos de Fe, Al e Ti, seguido dos metais Cu, Co e Pb, óxidos de Mn, Ca e P, que apresentaram autovetores negativos. Também se observa a influência da areia na PC1, com autovetor negativo.

A influência da fração areia foi o oposto da variável argila, o que ocorre porque essas variáveis são inter-relacionadas e pode resultar uma matriz mal condicionada, não podendo ser invertida (FADIGAS, 2002). Portanto, o comando *Forward Selection* excluiu a argila da matriz dos resultados para reduzir a redundância de informação entre essas variáveis. Na PC2, a saturação por Al (m%) teve autovetor positivo para o método EPA 3051. Para a água régia o comportamento das variáveis foi bastante semelhante ao do método EPA 3051, com a mudança do eixo de correlação. A correlação do metal Cr com a CP2 foi bastante destacada, com autovetor positivo, juntamente com o Ni e o Cu e os óxidos de Fe, Al e Ti, seguido dos metais Co e Pb, óxidos de Mn e Ca, que apresentaram autovetores negativos.

Observou-se comportamento antagônico entre a variável Cr e as variáveis Pb, Co e óxido de Mn, extraído por oxalato de amônio, para os dois métodos, evidenciando a relação indireta

entre elas, sendo que os maiores teores de Cr correspondem aos menores percentuais de óxido de Mn no solo. A relação entre as variáveis Cr e o Ki para o método da água régia foi nula.

De maneira geral, os óxidos tiveram grande influência na variação das componentes, ressaltando a associação de vários metais pesados com óxidos de Fe, Mn, Ti, ou ainda, as afinidades geoquímicas entre os elementos, conforme classificação geoquímica proposta por Goldschmidt (1958), que agrupa os elementos químicos de acordo com fases. Os óxidos de Fe amorfos tiveram grande interação com o Cr, os óxidos de Fe total com o Ni e os óxidos de Fe livre com o Cu, para os dois métodos.

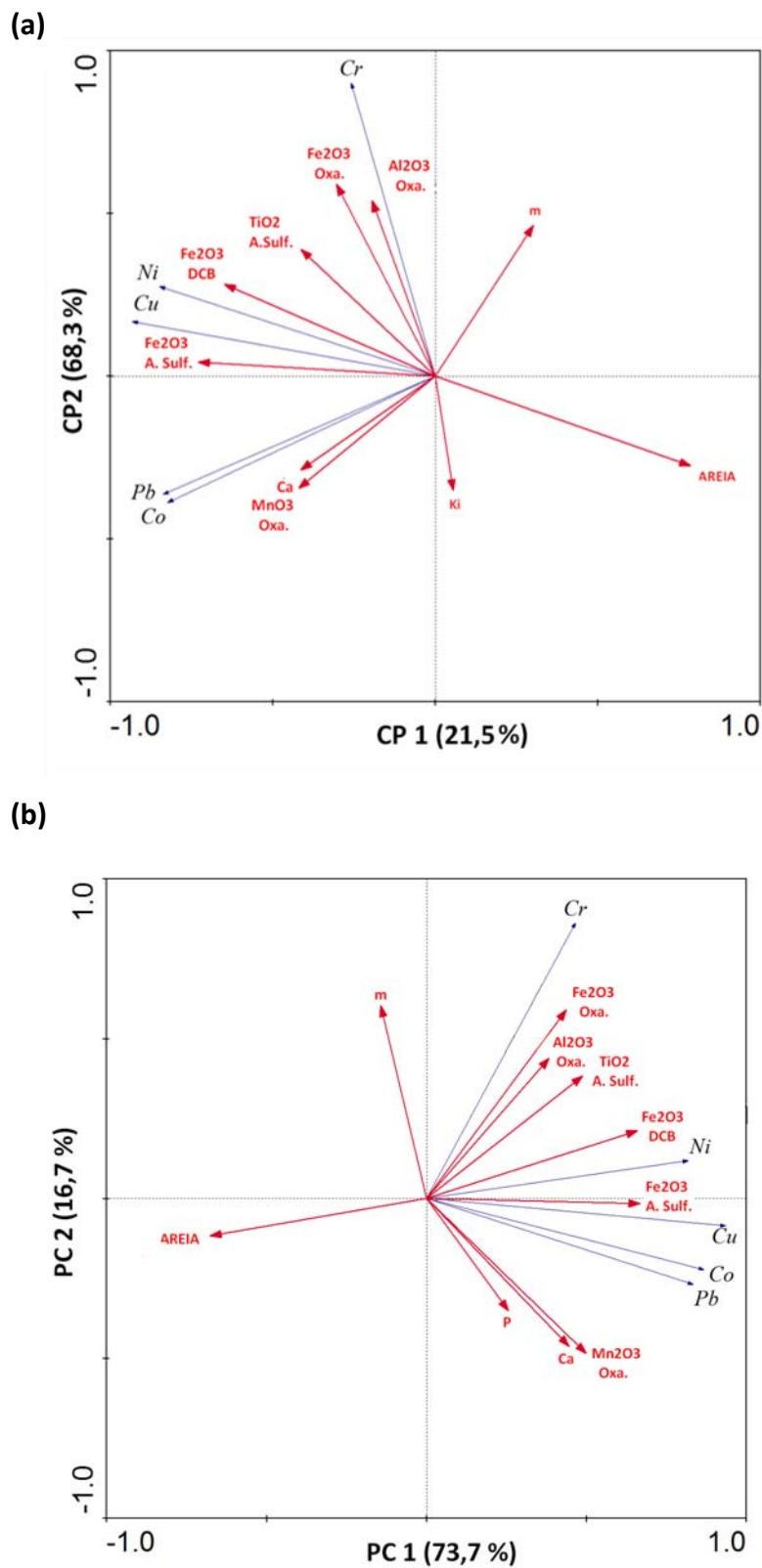


Figura 1 - Análise de componentes principais de variáveis relacionadas com atributos físicos e químicos de solos de Mato Grosso e Rondônia, pelo método da Água Régia (a) e EPA 3051 (b)

4.4 Conclusões

- Os teores dos óxidos de Fe e Mn foram às variáveis que, de forma geral, mais correlacionaram com os metais pesados.
- O pH correlacionou-se significativamente apenas com os teores de Co e de Zn e de forma inversa com o Cr.
- O teor de carbono orgânico não contribuiu para avaliação da variação geral dos teores de metais por não correlacionar significativamente com nenhuma variável.

Referências

- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, p.339, 1990.
- ALLEONI, L.R. F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados a adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, cidade, v.27, n.4, p.729-737, 2005.
- AMARAL SOBRINHO, N.M. **Interações de metais pesados de resíduos siderúrgicos com um Podzólico Vermelho Amarelo**. 1993. Tese de Doutorado (Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.
- BERTSCH, P.M.; BLOOM, P.R. Aluminum. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: **Soil Science Society of America; American Society of Agronomy**, 1996. cap.18, pt. 3, p.517-550.
- BIONDE, C.M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. 2010. Tese de Doutorado (Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2010.
- CAMARGO, O.A. de; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S. Adsorção de níquel em Latossolos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.13, p.125-129, 1989.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- 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**. Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 05 jan. 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. p. 212.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional e Pesquisa em Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa-Solos, 2006. 306 p.

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

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

FONTES, M.P.F. **Iron oxides mineralogy in some Brazilian oxisols. Relaih**. 1988. 175p. (Tese Ph.D.) - North Carolina State University, .1988.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p.1143-1150, 1991.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of Zn, Cd, Cu and Pb in three highly weathered Brazilian soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** Athens, v. 31, p. 2939-2958, 2000.

FORTIN, D.; LEPPARD, G.G.; TESSIER, A. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica Cosmochimica Acta** , London, v.57, p. 4391-4404, 1993.

FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.A.; VALADARES, J.M.A. Cobalto em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.1, p.65-67, 1977.

GEE G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H., TOOP, G.C. (Ed.).**Methods of soil analysis**. Madison; Physical methods. 2002. p 255-293,

GOLDSCHMIDT, V.M. **Geochemistry**. London: Oxford University Press, 1958. 425p.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; MENDONÇA, E.S.; NETO R. A.Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, n.4, p.1115-1121, 2001.

KLAMT, E.; VAN REEUWIJK, L. P. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of ferralsols and related soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, n.3, p.573 587, 2000.

LAVADO, R.S.; RODRIGUEZ, M.B.; SHEINER, I.D.; TABOADA, M. A.; RUBIO, G.; ALVAREZ, R.; ALCONADA, M.; ZUBILLAGA, M. S. Heavy metals in soils of Argentina: comparison between urban and agricultural soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Athens, v.29, n.11 14, p.1913-1917, 1998.

LEE, B.D.; CARTER, B.J.; BASTA, N.T. ;WEAVER, B. Factors influencing heavy metal distribution in six Oklahoma benchmark soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, p. 218- 233, 1997.

LIMA, P.C. Micromorfolgia de horizontes B de Latossolos do Sudeste e Sul do Brasil. In: EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Investigações coligadas em Latossolos do Sudeste e Sul do Brasil**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNCLS, 1984. p.168-188.

LOEPPERT, R.L.; INSKEEP, W.P. Iron. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. cap.24, pt 3. 1996. p.639-664.

MATOS, A.T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG**. 1995. 110p. Tese (Doutorado na área de) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, J.A.; FERREIRA, P.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG: I. Curvas de eluição dos metais; II. Correlação com algumas propriedades físicas do solo In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO. 25., 1995. Viçosa. 23-29/07/**Resumos expandidos...** Viçosa: SBCS, 1995 a. p.2333-2338.

MATTIAZZO, M.E; ANDRADE, C.A. Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. In: WAGNER BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariuna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 203-213.

McKENZIE, R.M. Proton release during adsorption of heavy metal ions by a hydrous manganese dioxide. **Geochemica Cosmochimica Acta**, London, v.43, p.1855-1857, 1979.

MCGRATH, S.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of Science and Food Agriculture**, London, v.36, p.794-798, 1985.

MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.36, n.2, p.296-300, 1972.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 776-784, 2008.

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 2.ed. Porto Alegre: Genesis, 2004. 290 p.

- NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.; NEVES, J.C.L. MELÍCIO, A.C.F.D. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, p.599-606, 2002.
- NIELSEN, M.N. ;WINDING, A. **Microorganisms as indicators of soil health**. National Environmental Reserch Institute, 2002 (Denmark. Technical Report, 388.)
- OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MARQUES, V.S.; MAZUR, N. Efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 109-116, 2005.
- OLIVEIRA, T.S. **Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos**. 1996. 128p. Tese (Doutorado na área de) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.
- PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C; VAITSMAN, D.S. **Geoquímica de alguns solos brasileiros**.Rio de Janeiro, n.4, p.114, 1997.
- QIAN, J.; WANG, Z.; SHAN, X.; TU Q.; WEN B.; CHEN, B. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.91, n.3, p.309-315, 1996.
- RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B.; CORRÊA, G.F. **Pedologia**: Base para distinção de ambientes. 4.ed. Viçosa: NEPUT, 2002. 338p.
- RESENDE, M. ;SANTANA, D.P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1988. p.225-232.
- ROVERS, H.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.7, n.3, p.217-220, 1983.
- SANTOS FILHO, A.; ROCHA, H.O. O cobre em solos do Estado do Paraná. **Revista do Setor de Ciências Agrárias**, Curitiba, v.4, n.12, p.23-26, 1982.
- SAS Institute. SAS User's guide: **Statistics**. Versão 8.2. 6th .ed. , 2002.
- SENA, M.M.; FRIGHETTO, R.T.S.; VALARINI, P.J.; TOKESHI, H.; POPPI, R.J. Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.67, p.171-181, 2002.
- SILVA, M.L.S.; VITTI, G.C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 31,n.. 6, p.1385-1391, 2008.

SINGH, B.R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R.; STEWART, B. A. (Eds.) **Advances in soil science: soil process and water quality**. cidade : Lewis, 1994. p.233-237.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 202p. 2004. (Tese de Doutorado na área de) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Unioversidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAL, M.B. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Revista Sanare**, Curitiba, v.5, n.5, p.68-75, 1996.

STUMM, W.;MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3rd ed. New York ;Wiley, , 1022.p.1996.

TABACHNICK, B.G.; FIDELL, L.S. **Using multivariate statistics**. 5th.ed. Boston: Pearson Allyn & Bacon, 2007. 980p.

TER BRAAK, C.J.F.; SMILAUER, P. **CANOCO: reference manual and user's guide to Canoco for windows: software for Canonical Community Ordination (version 4)**. Ithaca: Microcomputer Power, 1998.

TESSIER, A.; FORTIN, D.; BELZILE, N.; DEVITRE, R.R. ; LEPPARD, G.G. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 3, p. 387-404, 1996.

THEODORO, V.C.A.; ALVARENGA, M.I.N.; GUIMARÃES, R.J.; SOUZA, C.A.S. Alterações químicas em solo submetido a diferentes formas de manejo do cafeeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, p.1039-1047, 2003.

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

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Soil screening guidance: technical background document**. Washington DC: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, , 1996. 168p.

VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: cobre total. **Bragantia**, Campinas, v.34, n.4, p.125-132, 1975.

VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo: Zinco total. **Bragantia**, Campinas, v.34, p.134 139, 1975.

YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. 505p.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos últimos anos as pesquisas avançaram muito no Brasil para obtenção dos valores orientadores de metais pesados. Ressalta-se a importância da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, com seu trabalho pioneiro para solos de SP, na geração de um documento oficial de grande importância, o “Relatório de Estabelecimento de Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo”, precursor da resolução nº420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. A resolução do CONAMA é a legislação vigente brasileira de valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, com estabelecimento de diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas.

Por outro lado, são necessários ainda muitos estudos e esforços dos pesquisadores para obtenção de valores de referência e os demais valores orientadores dos solos de cada região do Brasil. Entende-se que isso só será possível com a organização, seja por parte do governo, seja por parte de instituições públicas e privadas de pesquisa, no sentido de estabelecer pontos em comum na condução desses estudos, para que, posteriormente, os resultados gerados possam ser comparados e compilados num documento oficial para valores orientadores dos solos brasileiros.

O CONAMA estabelece que os métodos de extração dos teores naturais de metais pesados, para obtenção dos valores de referência de qualidade, são o EPA 3050B, 3051 e suas atualizações. Com este estudo foi possível perceber a importância da escolha de apenas um método de digestão oficial. A água régia apresentou maior capacidade de extração dos metais que o EPA 3051.

O percentil também é outro ponto importante a ser escolhido, sendo o quartil superior ou percentil 75 mais restritivo enquanto o percentil 90 é mais permissivo. Neste estudo, observou-se que a maioria dos pontos que estavam acima do percentil 75 estavam também acima do percentil 90. Portanto, a adoção do percentil 90, apesar de apresentar valores mais altos não parece ser problemático na avaliação de áreas contaminadas, pois o VRQ é obtido em áreas preservadas que mesmo partindo de valores mais altos, ainda não representam risco ambiental, com exceção dos valores anômalos, que é um estudo a parte.

Os atributos avaliados atualmente pela legislação vigente são bem adequados, devendo-se destacar importância, aos óxidos de Al, Fe e Mn que são de grande relevância em solos altamente intemperizados como a maioria dos solos brasileiros.

ANEXOS

Anexo A - Caracterização química das amostras de solo de MT e RO

(Continua)

Amostras	pH			Δ pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTCt	CTCe	V	m
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂												
					mg kg ⁻¹	mmolc kg ⁻¹						%			
1	4,9	4,0	4,0	-0,8	0,0	0,4	2,6	1,8	3,1	41,2	4,9	46,1	8,0	10	38
2	4,8	4,1	4,0	-0,6	0,0	0,4	2,4	1,8	3,3	39,4	4,7	44,1	8,0	10	40
3	4,6	4,1	3,9	-0,4	0,0	0,3	1,8	1,1	3,6	40,4	3,3	43,7	6,9	7	51
4	4,3	4,1	3,9	-0,2	0,0	0,3	2,3	1,2	4,4	78,8	3,9	82,7	8,3	4	52
5	3,9	3,7	3,5	-0,2	3,6	1,3	1,4	1,4	17,6	112,6	4,2	116,8	21,5	3	80
6	4,1	3,8	3,7	-0,2	5,2	1,6	4,7	4,2	11,6	108,0	10,6	118,6	22,2	9	52
7	4,0	3,9	3,6	-0,0	2,5	0,8	0,5	0,7	0,2	91,0	2,1	93,1	2,3	2	8
8	4,1	3,9	3,7	-0,1	0,0	0,8	0,6	0,8	10,1	65,0	2,2	67,2	12,3	3	81
9	5,2	4,7	4,8	-0,4	36,6	4,5	29,0	9,0	0,7	54,2	42,6	96,8	43,3	44	1
10	5,2	4,6	4,8	-0,6	28,9	3,8	29,1	8,6	0,8	59,2	41,5	100,7	42,3	41	1
11	4,7	4,1	4,1	-0,5	14,1	2,6	15,0	4,2	4,4	66,6	22,0	88,6	26,4	24	16
12	4,5	4,1	4,0	-0,3	3,6	2,4	11,5	3,6	4,6	62,6	17,6	80,2	22,24	21	20
13	4,1	3,3	3,2	-0,8	11,5	1,5	2,2	1,3	19,4	151,4	5,1	156,5	24,5	3	79
14	4,5	3,8	3,6	-0,7	3,3	0,6	0,0	0,0	7,5	55,0	0,6	55,6	8,1	1	91
15	4,3	4,0	3,7	-0,3	0,7	0,5	0,0	0,0	4,4	34,4	0,5	34,9	4,9	1	88
16	4,5	4,1	3,8	-0,4	0,3	0,3	0,5	0,1	3,0	21,4	1,0	22,4	4,0	4	74
17	6,5	6,4	6,2	-0,1	0,0	7,9	75,8	12,1	0,5	23,0	95,9	118,9	96,4	80	1
18	6,	6,4	6,2	-0,2	21,5	3,1	49,0	8,7	0,5	25,0	60,9	85,9	61,4	70	1
19	6,3	5,6	6,3	-0,4	3,8	1,5	38,1	5,8	0,5	34,4	45,5	79,9	46,0	56	1
20	5,3	5,5	5,6	-0,4	0,0	3,0	33,9	6,3	0,5	22,6	43,3	65,9	43,8	65	1
21	4,0	3,2	3,2	-0,7	0,2	0,3	1,2	0,2	8,6	43,60	1,7	45,3	10,3	3	82
22	4,1	3,3	3,2	-0,8	6,7	0,1	0,1	0,0	4,1	34,0	0,3	34,3	4,4	1	93

Anexo A - Caracterização química das amostras de solo de MT e RO

(Continuação)

Amostras	pH			Δ pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTCt	CTCe	V	m
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂												
					mg kg ⁻¹	mmolc kg ⁻¹						%			
23	4,6	4,0	3,7	-0,5	2,1	0,1	0,1	0,0	2,5	22,4	0,1	22,4	2,5	1	96
24	4,5	4,0	3,7	-0,4	0,3	0,1	0,0	0,0	2,3	17,8	0,1	17,8	2,3	1	98
25	4,5	3,9	3,8	-0,5	0,9	0,6	0,8	1,2	5,2	41,6	2,7	44,3	7,9	6	65
26	4,3	3,9	3,7	-0,4	0,7	0,6	0,6	0,8	5,4	36,6	2,1	38,7	7,5	5	71
27	4,2	3,9	3,7	-0,3	0,0	0,4	0,4	0,5	5,7	35,8	1,4	37,2	7,1	3	79
28	4,4	4,0	3,8	-0,4	0,0	0,4	0,	0,4	3,9	25,6	1,4	27,0	5,3	5	73
29	3,9	3,5	3,4	-0,4	4,9	0,9	0,7	0,6	9,0	75,0	1,8	76,8	10,2	2	83
30	3,5	3,6	3,4	0,1	2,4	0,5	0,0	0,1	9,1	49,2	0,6	49,8	9,8	1	93
31	3,6	3,8	3,5	0,2	2,2	0,4	0,0	0,1	6,8	38,0	0,6	38,6	7,4	1	90
32	3,7	3,9	3,7	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	5,5	35,0	0,3	35,3	5,8	1	94
33	6,4	6,2	6,08	-0,1	0,0	1,8	32,4	5,6	0,5	10,8	39,6	50,4	40,5	78	1
34	6,1	5,8	5,5	-0,3	29,4	1,9	19,4	4,8	0,5	9,0	26,2	35,2	26,7	74	1
35	5,9	5,5	5,2	-0,4	16,5	1,1	8,5	2,7	0,5	7,8	12,4	20,2	12,9	61	3
36	5,9	5,3	5,2	-0,6	2,5	1,6	11,4	4,3	1,7	7,0	17,4	24,4	19,1	71	8
37	4,6	3,9	4,0	-0,6	5,8	1,2	5,2	1,7	2,0	26,2	8,1	34,3	10,1	23	19
38	4,2	3,6	3,6	-0,5	1,9	0,8	1,6	1,2	5,7	29,8	3,7	33,5	9,4	11	60
39	4,3	3,7	3,7	-0,5	4,7	0,4	2,5	0,9	4,5	21,6	3,9	25,5	8,4	15	53
40	4,2	3,8	3,6	-0,4	4,8	0,4	0,4	0,7	8,6	28,4	1,6	30,0	10,2	5	83
41	4,8	5,2	5,1	0,4	0,0	1,	36,0	9,	0,0	31,8	47,7	79,5	47,8	60	0
42	4,8	4,5	4,5	-0,3	7,	0,7	16,2	4,7	1,6	45,4	21,7	67,1	23,3	32	6
43	4,7	4,2	4,	-0,5	1,3	0,5	11,6	3,6	1,3	30,8	15,8	46,6	17,1	33	7
44	5,1	4,5	4,9	-0,5	1,3	0,2	12,5	5,4	0,6	22,4	18,2	40,6	18,8	44	3
45	3,7	3,6	3,4	-0,1	0,0	0,9	0,7	0,8	8,6	41,2	2,5	43,7	11,1	5	77
46	3,7	3,6	3,4	-0,1	2,9	0,7	0,5	0,6	10,7	49,8	1,9	51,7	12,6	3	84

Anexo A - Caracterização química das amostras de solo de MT e RO

(Continuação)

Amostras	pH			Δ pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTCt	CTCe	V	m
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂												
					mg kg ⁻¹	mmolc kg ⁻¹					%				
47	3,7	3,6	3,4	-0,1	3,4	0,5	0,3	0,4	11,6	46,6	1,3	47,9	12,9	2	89
48	3,7	3,8	3,5	0,0	1,6	0,6	0,3	0,2	10,6	35,6	1,2	36,8	11,8	3	89
49	4,3	3,9	3,8	-0,4	0,0	1,3	12,1	4,2	4,7	54,2	17,1	71,9	22,4	24	20
50	3,8	3,7	3,5	-0,5	3,5	1,0	4,6	2,9	6,2	48,2	8,5	56,7	14,7	15	41
51	3,9	3,7	3,5	-0,5	3,6	0,7	1,3	1,6	8,1	46,0	3,7	49,7	11,8	7	68
52	4,2	3,9	3,7	-0,7	0,3	1,0	2,1	3,0	6,0	35,6	6,2	41,8	12,2	14	49
53	3,9	3,8	3,6	-0,0	1,0	1,0	0,5	0,5	6,4	64,8	2,1	66,9	8,5	3	75
54	3,8	3,8	3,5	0,0	0,0	0,7	0,4	0,6	8,2	56,0	1,8	57,8	10,7	3	81
55	3,9	3,9	3,6	0,0	0,0	0,7	0,5	0,5	5,2	48,4	1,7	50,1	6,7	3	74
56	3,8	4,0	3,7	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	4,1	44,6	0,9	45,5	5,0	2	81
57	4,5	4,2	4,1	-0,3	6,4	1,7	19,1	5,4	1,1	41,6	26,2	67,9	27,4	38	4
58	4,3	3,9	3,7	-0,4	3,8	1,1	8,3	3,3	2,5	33,6	12,9	46,5	15,4	27	16
59	4,4	3,9	3,8	-0,5	0,0	0,4	4,1	1,5	3,2	28,0	6,1	34,1	9,3	18	34
60	4,0	3,8	3,7	-0,2	0,3	0,9	3,1	2,2	4,2	151,0	6,2	158,0	10,9	3	40
61	4,5	4,0	4,1	-0,5	7,4	1,6	5,6	2,9	1,2	24,0	10,3	34,6	11,4	29	10
62	4,3	3,78	3,7	-0,5	7,0	0,6	1,	2,0	4,1	26,0	4,6	31,2	8,7	14	46
63	4,8	3,	4,1	-0,8	5,0	1,1	5,9	7,1	3,8	18,0	13,3	31,9	17,2	41	22
64	4,3	3,8	3,6	-0,5	5,4	0,3	0,6	1,2	4,7	19,0	2,2	21,4	6,9	10	67
65	5,5	4,9	5,0	-0,5	1,6	1,9	17,4	6,5	4,3	22,0	26,0	48,2	30,3	53	14
66	4,6	5,0	4,9	0,4	37,8	1,6	14,4	6,4	0,6	21,0	22,5	44,3	23,1	50	2
67	4,7	4,0	4,0	-0,3	36,7	1,0	3,6	3,3	4,3	26,2	7,9	34,1	12,2	23	35
68	4,6	3,1	3,9	-0,6	12,2	0,7	1,7	3,0	9,9	25,4	5,4	30,8	15,3	17	64
69	3,9	3,7	3,6	-0,7	1,9	0,9	3,8	2,3	5,7	45,4	7,2	52,6	12,9	13	44

Anexo A - Caracterização química das amostras de solo de MT e RO

(Conclusão)

Amostras	pH			Δ pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTCt	CTCe	V	m
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂												
					mg kg ⁻¹					mmolc kg ⁻¹				%	
70	3,7	3,7	3,5	-0,1	0,0	0,6	2,0	1,3	9,4	48,8	4,1	52,9	13,5	7	69
71	3,8	3,7	3,5	-0,1	0,4	0,5	1,6	0,9	9,1	44,4	3,0	47,4	12,1	6	74
72	4,0	3,9	3,7	-0,1	0,0	0,3	1,3	0,7	9,0	42,8	2,3	45,1	11,3	5	79
73	6,9	6,9	6,5	-0,07	0,9	2,7	61,4	6,0	0,8	10,4	70,2	80,6	71,0	87	1
74	7,3	7,2	6,9	-0,1	36,0	4,7	65,0	6,5	0,5	1,0	76,3	77,3	76,8	98	1
75	7,4	7,2	6,9	-0,2	39,3	2,9	38,6	4,1	0,5	8,2	45,6	53,8	46,1	84	1
76	7,2	6,6	6,7	-0,6	28,9	1,9	26,4	3,7	0,5	9,0	32,1	41,1	32,6	78	1

Anexo B – Óxidos Fe, Al, Si, Ti e Mn totais, livre e amorfos das amostras de solo de MT e RO
(Continua)

Amostras	Ataque Sulfúrico							Oxalato de Amônio		DCB	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Ki	Kr	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	mg kg ⁻¹							mg kg ⁻¹			
1	163,0	47,8	15,2	31,2	0,1	58,0	48,2	2,0	0,1	2,9	11,4
2	23,0	95,5	14,2	31,8	0,1	4,1	3,7	1,8	0,0	2,9	9,8
3	60,0	47,3	16,3	31,8	0,0	21,6	17,7	2,3	0,0	2,4	12,9
4	51,0	41,4	18,4	35,6	0,1	21,0	16,3	2,3	0,0	2,4	15,5
5	107,0	217,1	8,6	51,5	0,0	8,4	8,2	1,7	0,0	10,9	3,6
6	132,0	60,8	0,9	54,0	0,0	36,9	36,6	1,6	0,0	10,4	4,1
7	120,0	59,4	8,5	52,7	0,0	34,4	31,5	1,7	0,0	7,5	3,0
8	146,0	52,1	5,8	64,7	0,1	47,6	44,5	1,7	0,0	8,1	3,6
9	234,0	190,0	82,2	69,8	0,1	20,9	16,4	2,4	0,1	5,9	25,1
10	184,0	225,2	76,9	64,1	0,1	13,9	11,4	2,2	0,1	7,7	23,7
11	179,0	225,7	60,1	68,5	0,1	13,5	11,5	2,2	0,0	11,6	24,2
12	211,0	228,8	59,3	66,6	0,1	15,7	13,4	2,2	0,0	9,7	24,5
13	57,0	81,3	10,7	33,1	0,0	11,9	11,0	1,0	0,0	6,6	9,1
14	24,0	82,8	11,1	29,9	0,0	4,9	4,5	0,9	0,0	5,3	9,2
15	36,0	84,9	9,3	30,6	0,0	7,2	6,7	0,9	0,0	4,4	9,8
16	7,0	87,5	9,7	29,9	0,0	1,4	1,3	0,7	0,0	3,8	8,6
17	68,0	91,8	39,0	8,4	0,3	12,6	9,9	0,8	0,2	2,8	18,7
18	85,0	109,1	49,0	8,4	0,3	13,2	10,3	0,9	0,2	2,6	18,9
19	85,0	125,4	42,9	7,8	0,3	11,5	9,5	0,7	0,2	2,6	23,5
20	91,0	129,5	50,8	9,0	0,3	11,9	9,5	0,8	0,1	2,7	22,3
21	35,0	83,2	10,3	2,1	0,0	7,2	6,6	0,5	0,0	0,8	7,8
22	81,0	22,3	7,9	0,0	0,0	61,7	50,3	0,5	0,0	0,8	6,6
23	47,0	0,0	8,6	0,0	0,0	0,0	144,7	0,5	0,0	0,8	6,9
24	120,0	14,9	9,0	0,0	0,0	137,0	98,9	0,5	0,0	0,9	6,3
25	58,0	82,8	12,9	26,1	0,0	11,9	10,8	0,7	0,0	3,4	11,4
26	60,0	78,7	11,1	26,8	0,0	13,0	11,9	0,7	0,0	2,6	10,8
27	54,0	80,3	10,0	23,6	0,0	11,4	10,6	0,6	0,0	2,0	10,5
28	36,0	82,8	13,9	23,6	0,0	7,4	6,7	0,6	0,0	1,9	9,7
29	97,0	17,7	25,2	54,0	0,0	92,9	48,7	2,6	0,0	1,6	18,3
30	112,0	86,6	30,0	59,0	0,0	22,0	18,0	2,7	0,0	2,1	19,0
31	92,0	76,8	31,0	67,3	0,0	20,4	16,2	2,3	0,0	1,9	19,4
32	110,0	96,5	32,2	78,0	0,0	19,4	16,0	1,7	0,0	1,8	18,1
33	31,0	10,2	7,2	0,0	0,1	51,7	35,7	0,3	0,1	0,5	5,6
34	45,0	15,3	7,4	0,0	0,1	50,0	38,2	0,2	0,1	0,4	4,4
35	37,0	20,4	7,0	0,0	0,1	30,8	25,3	0,2	0,1	0,3	4,1
36	43,0	20,9	10,4	0,0	0,1	35,0	26,5	0,2	0,1	0,4	5,5
37	63,0	0,0	8,0	2,1	0,1	0,0	210,1	0,3	0,4	0,5	5,7
38	121,0	42,6	9,0	1,5	0,0	48,3	42,5	0,5	0,0	0,8	5,5

Anexo B – Óxidos Fe, Al, Si, Ti e Mn totais, livre e amorfos das amostras de solo de MT e RO
(Conclusão)

Amostras	Ataque Sulfúrico							Oxalato de Amônio		DCB	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Ki	Kr	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	mg kg ⁻¹							mg kg ⁻¹			
39	100,0	53,0	9,2	3,4	0,0	32,1	28,9	0,4	0,0	0,8	6,1
40	43,0	17,9	7,2	0,0	0,0	40,9	32,5	0,6	0,0	1,3	6,5
41	89,0	52,5	20,0	0,0	0,1	28,8	23,2	0,5	0,1	0,9	10,3
42	47,0	29,6	21,5	4,0	0,1	27,0	18,5	0,6	0,1	1,3	11,1
43	83,0	57,1	20,0	5,2	0,2	24,7	20,2	0,6	0,1	1,1	12,3
44	66,0	40,8	24,3	4,0	0,2	27,5	19,9	0,6	0,2	1,2	13,4
45	113,0	64,9	30,0	0,0	0,0	29,6	22,8	2,0	0,0	0,5	18,3
46	123,0	89,1	29,3	0,0	0,0	23,5	19,4	2,0	0,0	0,9	19,7
47	114,0	100,5	32,5	0,0	0,0	19,3	16,0	2,1	0,0	1,3	20,6
48	132,0	114,9	39,3	0,0	0,1	19,5	16,0	1,6	0,1	1,2	22,9
49	161,0	124,8	87,9	19,8	0,5	21,9	15,1	0,9	0,1	0,6	22,9
50	200,0	29,7	106,9	18,5	0,4	114,3	34,6	0,8	0,1	0,8	23,9
51	224,0	179,2	96,9	21,7	4,3	21,2	15,8	0,7	0,1	1,0	24,1
52	246,0	206,0	106,9	16,0	0,3	20,3	15,2	0,5	0,0	1,0	26,6
53	78,0	155,6	110,2	178,0	0,8	8,5	5,9	2,9	0,0	4,8	27,3
54	101,0	150,6	106,3	219,8	0,9	11,4	7,9	2,8	0,0	5,6	27,1
55	118,0	186,6	110,0	192,6	0,7	10,8	7,8	2,4	0,0	5,6	26,2
56	114,0	219,5	108,7	209,0	0,7	8,8	6,7	1,8	0,0	5,4	26,1
57	119,0	89,2	8,8	54,0	0,3	22,7	21,3	1,6	0,3	0,9	6,9
58	90,0	89,6	23,5	55,9	0,2	17,1	14,6	1,7	0,2	1,0	8,3
59	110,0	83,8	29,4	68,5	0,2	22,3	18,2	1,6	0,1	1,1	9,9
60	103,0	85,7	29,5	73,6	0,2	20,4	16,7	1,8	0,1	1,0	9,5
61	52,0	19,9	6,5	0,0	0,1	44,5	36,8	0,3	0,1	0,5	4,2
62	48,0	28,0	6,7	0,0	0,1	29,1	25,2	0,3	0,2	0,6	4,1
63	59,0	33,1	16,8	0,0	0,1	30,3	22,8	0,4	0,1	0,5	4,4
64	58,0	28,0	6,7	0,0	0,1	35,2	30,5	0,5	0,1	0,6	4,7
65	17,0	2,5	15,4	0,0	0,2	113,4	23,3	0,6	0,3	0,5	9,0
66	32,0	5,1	17,2	0,0	0,3	106,7	33,8	0,8	0,3	0,8	6,7
67	30,0	4,6	13,9	0,0	0,2	111,1	37,7	0,7	0,3	0,7	7,3
68	16,0	0,0	11,1	0,0	0,2	0,0	38,3	0,7	0,3	0,7	7,2
69	201,0	81,5	76,8	167,9	0,8	41,9	26,2	2,8	0,5	1,9	25,9
70	202,0	77,2	77,5	149,6	0,5	44,5	27,1	2,4	0,2	2,0	22,7
71	188,0	85,4	80,7	145,1	0,6	37,4	23,3	2,4	0,4	2,4	25,6
72	226,0	178,5	85,4	15,8	0,3	21,5	16,5	1,9	0,2	2,3	28,4
73	137,0	14,9	54,0	7,1	1,2	156,4	47,1	1,0	0,9	0,5	15,0
74	108,0	45,1	105,1	8,4	1,6	40,7	16,3	1,3	1,1	1,0	17,2
75	148,0	46,6	57,6	7,1	1,4	54,0	30,2	1,3	1,3	0,6	19,4
76	159,0	68,4	47,2	7,8	1,4	39,5	27,4	1,2	1,1	0,6	19,8

Anexo C - Granulometria das amostras de solo de MT e RO

(continua)

AMOSTRAS	ARGILA	SILTE	AREIA					TOTAL/AREIA
			AMG	AG	AM	AF	AMF	
			----- g kg ⁻¹ -----					
1	78	32	5	2	39	643	200	889
2	125	18	9	2	45	641	160	857
3	150	16	4	1	32	603	193	833
4	150	28	2	2	29	586	202	821
5	526	53	23	17	165	197	19	421
6	526	69	11	14	147	207	25	405
7	551	38	6	10	146	223	26	411
8	576	54	2	7	109	221	31	370
9	601	67	12	7	123	166	23	332
10	601	74	12	10	126	155	22	324
11	576	87	15	11	117	168	27	337
12	651	55	1	10	104	154	26	294
13	200	37	43	29	280	349	62	763
14	200	13	11	22	249	423	81	786
15	175	28	5	21	245	430	96	797
16	200	16	4	22	228	433	97	784
17	326	60	56	43	112	296	107	615
18	376	51	33	31	86	313	110	574
19	401	54	15	23	80	296	130	545
20	426	50	13	22	66	291	132	525
21	50	13	7	26	359	490	55	937
22	25	22	3	17	324	541	68	953
23	50	14	1	16	308	558	53	936
24	25	24	1	12	289	557	92	951
25	225	21	11	32	225	405	81	754
26	225	22	12	34	241	391	75	753
27	225	12	13	34	243	399	74	763
28	225	23	11	37	237	387	80	752
29	251	25	9	20	332	340	23	725
30	301	25	4	16	287	340	28	675
31	276	18	7	16	288	363	34	707
32	301	34	4	13	268	343	37	665
33	150	27	75	136	291	269	53	823
34	150	21	68	121	268	300	72	828
35	125	36	66	110	251	325	86	839
36	175	15	62	111	248	307	80	809
37	125	23	51	143	319	292	46	851
38	150	39	46	121	290	304	49	810
39	150	34	50	149	296	276	45	815
40	251	36	60	126	228	243	57	714
41	200	25	32	25	209	438	71	775

Anexo C - Granulometria das amostras de solo de MT e RO

(conclusão)

AMOSTRAS	ARGILA	SILTE	AREIA					TOTAL/AREIA
			AMG	AG	AM	AF	AMF	
			g kg ⁻¹					
42	200	29	26	31	92	78	544	771
43	225	21	7	17	164	468	98	754
44	225	27	6	14	149	475	103	748
45	200	80	17	86	236	327	54	719
46	301	35	13	68	208	315	60	664
47	326	52	15	63	186	289	69	622
48	376	29	16	67	177	271	65	596
49	526	11	58	90	140	150	24	463
50	551	56	42	68	113	142	28	393
51	577	82	33	51	95	132	31	341
52	651	77	20	37	78	111	25	271
53	451	21	18	44	223	222	21	528
54	476	29	15	55	199	201	25	495
55	501	30	13	43	192	197	24	469
56	526	61	10	37	159	180	27	413
57	225	41	60	120	242	243	68	734
58	276	19	43	78	210	294	81	705
59	326	64	41	70	154	229	116	611
60	326	27	27	59	184	285	93	647
61	175	11	6	18	333	394	63	814
62	150	32	3	13	284	437	80	817
63	200	17	3	20	292	394	73	782
64	150	32	1	17	311	417	72	817
65	150	20	13	65	306	392	54	830
66	175	38	17	61	275	377	58	787
67	150	36	15	67	298	381	52	814
68	200	17	7	54	277	383	61	782
69	552	75	6	26	125	179	38	373
70	552	65	7	25	125	189	38	383
71	552	93	7	22	109	180	38	356
72	651	65	7	13	76	149	39	284
73	301	45	69	130	206	182	68	655
74	376	51	42	88	151	206	87	574
75	351	53	32	82	160	221	102	597
76	351	55	36	88	146	218	105	594