

AGENOR BEZERRA DE ALMEIDA JÚNIOR

**TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE
PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DO ESTADO DA PARAÍBA**

RECIFE-PE

2014

AGENOR BEZERRA DE ALMEIDA JÚNIOR

**TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE
PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DO ESTADO DA PARAÍBA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de Doutor.

**RECIFE-PE
FEVEREIRO-2014**

Ficha catalográfica

A447t Almeida Júnior, Agenor Bezerra de
Teores naturais e valores de referencia de qualidade para
metais pesados em solos do Estado da Paraíba / Agenor
Bezerra de Almeida Júnior. – 2014.
93 f. : il.

Orientador(a): Clístenes Williams Araújo do Nascimento.
Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – Universidade
Federal Rural de Pernambuco. Departamento de Agronomia,
Recife, 2014.

Inclui apêndice(s) e referências.

1. Qualidade ambiental 2. Solo – Contaminação 3. Solo –
Poluição 4. Elementos tóxicos I. Nascimento, Clístenes
Williams Araújo do, orientador II. Título

CDD 631.4

AGENOR BEZERRA DE ALMEIDA JÚNIOR

Tese intitulada “**TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DO ESTADO DA PARAÍBA**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de Doutor.

Tese defendida e aprovada em 28 de fevereiro de 2014, pela banca examinadora:

Dr. Adailson Pereira de Souza
EXAMINADOR

Dr. Edivan Rodrigues de Souza
EXAMINADOR

Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior
EXAMINADOR

Dra. Welka Preston Leite Batista da Costa
EXAMINADORA

Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
**PRESIDENTE DA BANCA EXAMINADORA
(ORIENTADOR)**

Aos meus pais Agenor Bezerra de Almeida (in memoriam) e Cleonice Rufino de Almeida, pois de vocês recebi o dom mais precioso do universo: “a vida”, e que sempre incentivaram a buscar cada vez mais o conhecimento sob o argumento de que seria a melhor herança que poderia me deixar.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, que esteve e sempre estará presente em todos os momentos de minha vida, me dando determinação, esperança e forças para prosseguir e continuar lutando;

A meu pai Agenor Bezerra de Almeida (in memoriam) e minha mãe Cleonice Rufino de Almeida pelo apoio incondicional, amor e o incentivo que me motivaram a enfrentar todos os desafios da vida.

A minha irmã Aline Cristina, que não é somente uma irmã, mais uma verdadeira amiga e uma anja enviada por Deus para alegrar minha vida nesse mundo.

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido por ter me proporcionado conhecimento e sabedoria ao longo do curso de Engenharia Agrônômica.

Ao meu ex-orientador Gustavo Pereira Duda, por toda paciência, ensinamento, apoio e pela amizade construída no decorrer da minha vida acadêmica;

À Universidade Federal Rural de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela formação científica e oportunidade para realização deste curso, e ao CNPq pela concessão da bolsa para realização do curso de Doutorado.

Ao Professor Clistenes Williams Araújo do Nascimento, pela orientação, confiança, paciência, respeito e incentivo durante toda realização deste trabalho, e pelo grande exemplo de profissional e cientista que é.

A Professora Caroline Miranda Biondi pelo apoio, sugestões e, sobretudo pela amizade construída;

A todos os professores da Pós-Graduação em Ciência do Solo, pelos conhecimentos transmitidos na minha formação profissional.

Aos professores Adailson Pereira de Souza e Valdomiro Severino de Souza Júnior pela dedicação e colaboração nesta tese de doutorado;

Aos Funcionários da UFRPE, Socorro, Josué e seu Josias pelo apoio;

Ao Engenheiro Agrônomo José Fernando Wanderley (Zeca) e aos amigos Márcio Félix e William Ramos pela imensurável ajuda na coleta dos solos, sendo muitas vezes árdua, porém prazerosa;

Aos órgãos Estaduais e todos que nos receberam em suas propriedades e possibilitaram a coleta dos solos.

Aos amigos da Pós-graduação, em especial Daniela Batista, Rômulo Vinicius, Israel Venismare, Lúcia Raquel, Jane Kelly, Adelazil Neta, Airon José, João Paulo Siqueira, Clayton Albuquerque, Cláudio Evangelista, Fernando Bruno, Paula Renata, Priscila Aquino, Francisco Rodolfo, Erika Graciano, Alexandre Campelo, Ygor Jacques, Monaliza Alves, Maria da Conceição e Marise pelos bons momentos compartilhados durante essa caminhada;

Aos estagiários (Allan Marques, Jaciara e Flor) do Laboratório de Fertilidade do solo e colegas do Grupo de pesquisa Ambiental de solos pela convivência e ajuda. Em especial, a Felipe Martins pela amizade, companheirismo, dedicação e eficiência na realização deste trabalho.

Aos amigos (as) Kamila, Welka, Hailson, Karla e Eriberto grandes amigos desde ESAM, e que vieram em sua jornada acadêmica para UFRPE, onde pudemos consolidar cada vez mais nossa amizade.

Ao meu eterno amigo Francisco de Assis (Thikão), por fazer parte da minha história, tornando-se além de um amigo um irmão;

Aos meus grandes amigos do apartamento 302 Laerte, Edivan, Michelângelo, Dorgival, Cícero e Hugo pelas alegrias e tristezas, inconstantes pela convivência, mais profundas e marcantes por terem acontecidos; obrigado pela amizade;

Aos amigos do IFPE-Campus Barreiros Amanda, Antônio Novais, Adalberto, Bianca, Caetano, Cristiane, Diego Paixão, Edilson Gomes, Eduardo, Francisca Adriana, Everaldo, Fátima Cristina, Francisco Roberto, Glauco Caldas, Héliida Maria, Jane Miranda, José Ronaldo, Jorge, Marcelo Carvalho, Marcelo Mello, Marineide, Mércia, Mônica Maria, Marcos, Nielson, Patricia, Rafael (Horta), Raul, Ronaldo Melo, Renaldo, Rinaldo Malaquias, Rodrigo, Rômulo Vinicius, Rômulo (Horta), Tatiely e demais colegas pelo apoio, amizade e pelas inúmeras resenhas, tornando o ambiente de trabalho melhor.

Para não pecar por omissão, a todos aqueles que de forma direto ou indireta contribuíram para realização e conclusão deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

	Pág
LISTA DE FIGURAS E TABELAS	x
LISTA DE APÊNDICES	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 Origem dos metais pesados no solo.....	18
2.2 Dinâmica dos metais pesados no solo.....	22
2.3 Valores Orientadores de Qualidade de solo.....	26
2.4 Metodologias para definição dos Valores de Referência de Qualidade.....	28
3. MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 Área de estudo.....	34
3.2 Caracterização física e química das amostras de solo.....	40
3.3 Determinação dos teores naturais de metais pesados nos solos.....	40
3.4 Análises estatística.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Características físicas e químicas dos solos.....	43
4.2 Recuperações dos metais pesados em materiais de referência certificados e spikes.....	46
4.3 Correlação entre teores de metais pesados e atributos de solos da Paraíba	47
4.4 Teores naturais dos solos do Estado da Paraíba.....	52
4.4.1 Prata (Ag) e molibdênio (Mo)	55
4.4.2 Bário (Ba).....	55
4.4.3 Cobalto (Co).....	56
4.4.4 Cromo (Cr).....	57
4.4.5 Cádmiio (Cd) e Antimônio (Sb).....	58
4.4.6 Cobre (Cu).....	59
4.4.7 Ferro (Fe) e Mangânes (Mn).....	60
4.4.8 Níquel (Ni).....	61
4.4.9 Chumbo (Pb) e zinco (Zn).....	61

4.5 Valores de Referência de Qualidade dos solos do Estado da Paraíba.....	62
4.6 Análise multivariada.....	66
5. CONCLUSÕES.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

	Pág
Tabela 1. Concentração de metais pesados na crosta terrestre e em rochas e solos de diferentes regiões do mundo, no Brasil derivados de diferentes materiais de origem	19
Figura 1. Classificação de Kopper para o Estado da Paraíba.....	34
Figura 2. Mapa de solos do Estado da Paraíba.....	35
Figura 3. Mapa geológico simplificado do Estado da Paraíba.....	36
Figura 4. Localização dos pontos selecionados para coleta das amostras de solo nas diferentes mesorregiões do Estado da Paraíba.....	37
Tabela 2. Identificação dos pontos amostrados segundo os municípios, coordenadas, altitude, classes de solos e classes texturais dos solos do Estado da Paraíba	38
Tabela 3. Estatística descritiva das características físicas e químicas das amostras de solo do Estado da Paraíba.....	44
Tabela 4. Recuperação média (n=4) dos metais pesados no solo de referência padrão 2711- Montana.....	47
Tabela 5. Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais pesados e os atributos químicos e físicos dos solos do Estado da Paraíba.....	48
Tabela 6. Coeficiente de correlação de Pearson entre os teores de metais pesados dos solos do Estado da Paraíba.....	51
Tabela 7. Teores naturais de metais pesados dos solos do Estado da Paraíba	54
Tabela 8. Valores de referência de qualidade (VRQ) para metais pesados em solos do estado da Paraíba, e valores de prevenção (VP) e investigação (VI) regulamentos pelo CONAMA (2009).....	64
Tabela 9. Eixos fatoriais extraídos de componentes principais para os atributos de solos e metais pesados e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade.....	67

LISTA DE APENDICE

	Pág
Apêndice 1. Caracterização física e química das amostras de solo do Estado da Paraíba.....	83
Apêndice 2. Teores naturais de metais pesados (mg kg^{-1}) das amostras dos solos do Estado da Paraíba.....	87
Apêndice 3. Representação gráfica do tipo boxplot para os teores naturais de metais pesados dos solos da Paraíba.....	91

RESUMO

ALMEIDA JÚNIOR, Agenor Bezerra de. Universidade Federal Rural de Pernambuco, fevereiro de 2014. **Teores naturais e Valores de Referência de Qualidade para metais pesados em solos do Estado da Paraíba.** Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento. Co-orientadores: Adailson Pereira de Souza e Caroline Miranda Biondi.

A contaminação dos solos por metais pesados é um problema recorrente. A preocupação crescente com a preservação da qualidade dos solos sugere a adoção de Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para metais pesados como primeira etapa nas ações de monitoramento ambiental. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de antimônio (Sb), bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), cobalto (Co), ferro (Fe), mangânes (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), prata (Ag) e zinco (Zn) em solos representativos do Estado da Paraíba, disponibilizando as bases para definição dos VRQs desses elementos para o Estado. Foram coletadas amostras de 94 pontos de forma a abranger melhor toda a extensão da Paraíba, na profundidade de 0-0,2m, em áreas de vegetação nativa (com mínima ou nenhuma intervenção antrópica). A digestão das amostras baseou-se no método 3051A, e a determinação foi efetuada em espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP- OES). Os resultados obtidos indicam amplas faixas de variação para os parâmetros físicos e químicos avaliados. A análise de correlação indica que, de modo geral, os teores de metais pesados foram controlados pelo pH, pela CTC(t), pelos teores de Fe e Mn e pela fração silte e argila. A abundância natural dos metais pesados nos solos da Paraíba seguiu a seguinte ordem decrescente: Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb, Co, Sb, Cd, Ag e Mo. Os teores naturais dos metais pesados nos solos são relativamente baixos quando comparados a outros países e Estados brasileiros. O material de origem e a pedogênese dos solos exerceram grande influência nos teores de metais pesados determinados neste estudo. Os VRQs obtidos a partir do percentil 75 para os solos da Paraíba foram: Ag (<0,53 mg kg⁻¹), Ba (87,96 mg kg⁻¹), Cd (0,06 mg kg⁻¹), Co (7,93 mg kg⁻¹), Cu (11,22 mg

kg⁻¹), Cr (28,81 mg kg⁻¹), Fe (18,74 g kg⁻¹), Mn (359,83 mg kg⁻¹), Mo (<0,43 mg kg⁻¹), Ni (9,12 mg kg⁻¹), Sb (0,39 mg kg⁻¹), Pb (10,01 mg kg⁻¹) e Zn (23,46mg kg⁻¹).

Palavras-chave: Qualidade ambiental, contaminação de solos, poluição de solos, elementos tóxicos.

ABSTRACT

ALMEIDA JÚNIOR, Agenor Bezerra de. Federal Rural University of Pernambuco, February of 2014. **Natural concentrations and Reference Quality Values for heavy metals in soils from Paraíba state, Brazil.** Advisor: Clístenes Williams Araújo do Nascimento. Co-advisor: Adailson Pereira de Souza and Caroline Miranda Biondi.

Soil contamination by heavy metals is a worldwide problem. The growing concern for preservation of soil quality suggests the adoption of Quality Reference Values (QRVs) for heavy metals as a first step in the actions of environmental monitoring. In this context, the work was carried out to determine the natural levels of antimony (Sb), barium (Ba), cadmium (Cd), copper (Cu), chromium (Cr), lead (Pb), cobalt (Co), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), silver (Ag) and zinc (Zn) in soils of the State of Paraíba, Brazil, providing the basis for definition of these elements QRVs for the state. Samples from 94 points were collected in order to cover the entire length of Paraíba, in the depth of 0-0.2 m, in areas of native vegetation (with minimal or no human intervention). Digestion of the samples was based on the method 3051A, and the metals were measured by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES). The results indicated wide ranges of variation for the evaluated physical and chemical parameters. Correlation analysis showed that the concentrations of heavy metals were mainly controlled by pH, CTC (t), the contents of Fe and Mn and the silt and clay fraction. The natural abundance of heavy metals in soils of Paraíba followed the decreasing order: Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb, Co, Sb, Cd, Ag e Mo. The natural concentrations of heavy metals in soil are relatively low compared to other countries and Brazilian states. The parent material and soil pedogenesis exerted great influence on concentrations of heavy metals. The VRQs obtained from the 75th percentile to the soils of Paraíba were: Ag ($<0,53 \text{ mg kg}^{-1}$), Ba ($87,96 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($0,06 \text{ mg kg}^{-1}$), Co ($7,93 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($11,22 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($28,81 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($18,74 \text{ g kg}^{-1}$), Mn ($359,83 \text{ mg kg}^{-1}$), Mo ($< 0,43 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($9,12 \text{ mg kg}^{-1}$), Sb ($0,39 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($10,01 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($23,46 \text{ mg kg}^{-1}$).

Keywords: Environmental quality, soil contamination, soil pollution, toxic elements.

1. INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente e a melhoria da qualidade de vida constituem uma preocupação evidente na sociedade moderna. Nas últimas décadas, o desenvolvimento tecnológico e o crescimento demográfico mundial intensificaram as atividades agrícolas, industriais e de mineração, resultando na utilização desenfreada dos recursos naturais e, conseqüentemente, no aumento significativo dos níveis de contaminantes no ambiente, especialmente no solo. Neste contexto, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na área de ciência do solo e poluição ambiental objetivando compreender a dinâmica dos contaminantes nesse ambiente, assegurando assim, o monitoramento e controle da qualidade ambiental.

Os contaminantes inorgânicos de interesse ambiental que ocorrem naturalmente em solos são genericamente conhecidos por “*metais pesados*”, termo este que ainda não possui definição consensual na comunidade científica, pois diverge quanto às bases sugeridas para o estabelecimento deste grupo de elementos (massa atômica, densidade, número atômico e propriedades químicas) (Biondi, 2010). Neste sentido, será adotado o termo metal pesado para designar um grupo de elementos químicos (metais, semi-metais e não-metais) que estão associados à poluição ambiental e toxicidade aos seres vivos.

Alguns metais, a exemplo, do Cu, Fe, Zn, Mn e Ni atuam como cofatores enzimáticos, possuindo essencialidade comprovada para plantas e animais. Por outro lado, As, Cd, Hg e Pb são extremamente tóxicos e não possuem nenhuma função biológica conhecida. Porém, mesmo os metais pesados essenciais, sob condições específicas, altas concentrações, podem causar impactos negativos ao ecossistemas terrestre e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes do solo (Kabata-Pendias & Pendias; 2001).

Conceitualmente, solo contaminado é aquele que apresenta concentrações de determinado elemento acima do esperado em condições naturais, entretanto, sem causar dano óbvio aos organismos vivos. Poluição, por sua vez, ocorre quando a concentração do elemento é superior ao observado naturalmente, chegando a afetar os componentes bióticos do

ecossistema, comprometendo a funcionalidade e sustentabilidade deste (Accioly & Siqueira, 2000).

Os metais pesados nos solos são provenientes de fontes naturais e antrópicas. Estes elementos, quando oriundos de processos naturais, como intemperismo das rochas, deposições atmosféricas e erupções vulcânicas, são encontrados, geralmente, em baixas concentrações e formas prontamente não disponíveis, não representando em condições naturais riscos para o homem, plantas e animais. Contudo, atividades antrópicas, seja por fontes pontuais ou difusas, tem modificado esse cenário (Alloway et al., 1990).

A contaminação do solo e das águas por metais pesados acarreta sérias consequências sobre os componentes funcionais dos ecossistemas, por exercerem efeitos deletérios à saúde humana e animal (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Os principais problemas associados à saúde humana são câncer, lesões na pele, retardamento físico e mental, disfunções motoras, dificuldade de aprendizagem, danos ao sistema nervoso, fígado e rins (Silveira et al, 2003; Singh & Cameotra, 2004).

A preocupação crescente com a preservação da qualidade dos solos gerou a necessidade de conhecer os impactos que estes elementos podem causar neste compartimento e, ou, nas comunidades que dele dependem. Nesse sentido, os órgãos ambientais de monitoramento precisam de indicadores capazes de servir como referência para a avaliação continuada dos impactos causados pelas atividades antrópicas. Por essa razão, há a necessidade de estabelecimento de Valores Orientadores de Qualidade de solo que permitam identificar áreas contaminadas ou poluídas e, concomitantemente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana.

Neste cenário, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de Antimônio (Sb), bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), cobalto (Co), ferro (Fe), mangânes (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), prata (Ag) e zinco (Zn) nos solos do Estado da Paraíba, disponibilizando as bases para definição dos Valores de Referência de Qualidade desses elementos para o Estado.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Origem dos metais pesados no solo

O termo “metal pesado”, mesmo sendo comumente usado, ainda não possui definição consensual na comunidade científica, pois há divergências quanto às bases sugeridas para o estabelecimento deste grupo de elementos. Esse termo tem sido preferido em diversas pesquisas que tratam desse assunto (Corrêa et al., 2008; Biondi et al., 2011; Krishna et al., 2011; Silva et al., 2012; Santos & Alleoni, 2013), em detrimento das expressões elementos tóxicos, metal traço ou elemento traço, termo estes, inapropriado e utilizado de forma restrita pela comunidade científica (Biondi, 2010). Por definição, designa-se metal pesado ao conjunto de elementos químicos muito heterogêneo incluindo metais, semi-metals e não-metals com densidade atômica maior ou igual a 6 g cm^{-3} (Alloway, 1990).

A existência dos metais pesados está relacionada com a formação e evolução do Universo e sua distribuição nos solos ocorrem naturalmente de forma generalizada (Soares, 2005). Os metais pesados ocorrem como constituintes naturais de minerais primários, sendo incorporados na estrutura cristalina destes minerais por substituição isomórfica durante sua cristalização; liberados ao ambiente após o processo de intemperismo das rochas de origem (Alloway, 1995).

Em condições naturais, os metais pesados ocorrem normalmente em baixas concentrações no solo e em formas não prontamente biodisponíveis, não representando riscos para o homem, animais e plantas (Alloway, 1990; Costa et al., 2004; Kabata-Pendias, 2004; Lu et al., 2012). Porém, existem casos de altas concentrações naturais de metais pesados no solo (Caires, 2009; Fabricio Neta, 2012).

É consenso na comunidade científica o fato de que os teores naturais de metais pesados no solo são reflexos dos teores do material de origem e dos processos pedogenéticos. Por isso, a influência do material de origem sobre os teores de metais pesados tem sido relatada por diversos pesquisadores como sendo determinante para distribuição desses elementos nos solos de diversas

regiões (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Alleoni et al., 2005; Biondi et al., 2011) (Tabela1).

Tabela 1. Concentração de metais pesados na crosta terrestre e em rochas e solos de diferentes regiões do mundo derivados de diferentes materiais de origem ⁽¹⁾.

Metais	Rochas ígneas			Rochas sedimentares			Solos do mundo ⁽²⁾
	Ultramáficas	Máficas	Graníticas	Carbonato	Arenitos	Pelíticas	
	----- mg kg ⁻¹ -----						
As	1	1,5	1,5	1	1	13	-
Cd	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	-
Co	110	35	1	0,1	0,3	19	1,4-10-27
Cr	2980	200	4	11	35	90	12-67-221
Cu	42	90	13	5,5	30	39	6-24-80
Hg	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	-
Mn	1040	1500	400	620	460	850	80-558-1315
Mo	0,3	1	2	0,16	0,2	2,5	-
Ni	2000	150	0,5	7	9	68	6-24-92
Pb	14	3	24	5,7	10	23	8-29-67
Zn	58	100	52	20	30	120	17-67-236

⁽¹⁾ Valores para crosta terrestre e rochas são expressos como médias (Alloway, 1990). ⁽²⁾ Valores para solos do mundo são expressos como mínimo-média-máximo (Kabata Pendias & Pendias (2001).

Ferreira et al. (1994) atribuem ao material de origem o componente principal na distribuição dos metais pesados, mesmo em condições severas de intemperismo definindo níveis característicos e representativos dos materiais que deram origem ao solo.

Solos derivados de rochas máficas (ricas em minerais ferromagnesianos) apresentam, em geral, maiores teores de metais pesados comparados com solos derivados de rochas ácidas (ricas em feldspatos e sílica) e, principalmente, em relação a solos desenvolvidos de rochas sedimentares, tais como argilitos, siltitos e arenitos (Oliveira, 1996; Oliveira et al., 2000).

Rochas ultramáficas contêm em sua composição Fe, Co, Ni, Au e Cr, os quais decrescem em abundância nos basaltos e granitos. Enquanto os demais metais pesados (Cu, Zn, Hg, Ag, Cd, S, As, Sb, Ti, V e Pb) ocorrem principalmente nos basaltos e nas rochas de composição intermediária (andesitos), sendo empobrecidos em rochas ultramáficas e nos granitos com pouco Ca (Alleoni et al., 2005).

A textura das rochas também possui influência significativa na susceptibilidade ao intemperismo, visto que possibilita maior ou menor

infiltração da água na rocha. Em geral, rochas de textura mais grossa intemperizam-se mais rapidamente que as de textura mais fina. De acordo com Alloway (1995), em geral, rochas sedimentares de textura mais fina (pelíticas) frequentemente apresentam maiores teores que as de textura mais grossa (arenitos).

Biondi (2010), ao estudar os teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Pernambuco, verificou que somente o Cu, Ni e Co podem ser diretamente relacionados ao material de origem, e que os teores naturais de metais pesados não podem ser inferidos diretamente do material de origem dos solos, visto que os processos pedogenéticos parecem ser um fator decisivo no teor de Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Pb, Cd, As e Hg.

As atividades antropogênicas, como as atividades industriais, agrícolas e de mineração, têm elevado significativamente a concentração de metais pesados em solos e, conseqüentemente, os riscos de contaminação ambiental (Santoyo et al., 2000; Tarley & Arruda, 2003; Soares, 2004). A contaminação do solo por metais pesados é extremamente perniciosa por serem elementos persistentes, não-degradáveis, teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos (Alloway, 1990; Costa et al., 2004; Weber, 2004; Guo et al., 2006; Singh et al., 2010).

Os maiores teores de metais pesados são encontrados nas áreas urbanas, devido a maior influência das atividades antrópicas. Por isso, a maioria dos estudos sobre contaminação com metais pesados em solos urbanos geralmente têm sido realizadas em grandes cidades com alta densidade populacional ou em cidades industriais com alto grau de industrialização (Geagea, et al. 2008; Vega, et al, 2008; Maas, et al, 2010; Eduardo, et al , 2011).

A queima de carvão mineral e petróleo, usados como fonte de energia para as indústrias, promove a liberação de diversos metais em forma de vapor ou material particulado emitido na atmosfera (Milanez, 2007). No Brasil, muitos casos de contaminação de solos por metais pesados nas proximidades de áreas industriais ou de mineração têm sido relatadas (Artaxo et al., 2000; Magalhães et al., 2001; Andrade et al., 2009).

Nas comunidades rurais, alguns insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura são algumas das

maiores fontes de poluição não pontuais de metais pesados no solo e sistemas aquáticos (Alloway, 1990; Arias et al., 2005; Campos et al., 2005; Pierzynski et al., 2005; Mendes et al., 2006; Bizarro et al., 2008). Estes elementos estão frequentemente presentes nas impurezas residuais desses insumos, porque, os mesmos não são suficientemente purificados durante o processo de manufatura por razões econômicas (Amaral Sobrinho et al., 1992; Carvalho et al., 2012).

Adições globais de metais pesados ao solo por fertilizantes são da ordem de 30-250 t ano⁻¹ de Cd, 50-580 t ano⁻¹ de Cu, 30-380 t ano⁻¹ de Cr, 200-550 t ano⁻¹ de Ni, 420 -2.300 t ano⁻¹ de Pb e 260-1.100 t ano⁻¹ de Zn (Nriagu & Pacyna, 1988). Vários trabalhos demonstram que plantas cultivadas com altas concentrações de metais pesados podem oferecer riscos à saúde humana (Martins et al., 2003; Rangel et al., 2006; Sheng et al., 2012).

Os corretivos e fertilizantes nitrogenados e potássicos, na maioria dos casos, possuem concentrações de metais pesados inferiores aos encontrados nos fertilizantes fosfatados representando pequena possibilidade de contaminação ambiental (Lottermoser, 2009; Carvalho et al., 2012). Contudo, fertilizantes nitrogenados e calcários podem atingir até 1450 e 1250 mg de Pb por kg, respectivamente (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Vários trabalhos relatam os efeitos causados por fertilizantes fosfatados na contaminação por metais pesados (Campos et al., 2005; Freitas et al., 2009; Molina et al., 2009). Os fertilizantes fosfatados são as maiores fontes de contaminação com Cd em solos agrícolas, encontrado em concentrações variáveis, dependendo do tipo de rocha fosfática da qual foram obtidos (Bizarro et al., 2008). Estima-se que a União Europeia adiciona a seus solos aproximadamente 300 t ano⁻¹ de Cd (Huton & Symon, 1986). Na Inglaterra e no País de Gales, os fertilizantes fosfatados é uma importante fonte de aporte de Zn, Cu e Ni nos solos agrícolas. Para o Ni, ocorreu adição anual, via fertilizantes e corretivos, de 36 t aos solos daqueles países (Nicholson et al., 2006)

A aplicação de fertilizantes orgânicos, a exemplo do esterco de origem animal, dependendo de sua origem, também pode adicionar metais pesados ao solo provenientes, sobretudo dos aditivos usados na alimentação animal (Li et

al., 2007). De acordo Ogiyama et al. (2005), adubação com esterco de suíno ocasiona aumento no teor de metais no solo, em especial Cu e Zn.

Os pesticidas são outra importante via de entrada de contaminantes nos solos, pois possuem na composição da molécula metais como As, Cu, Zn e Hg, que são liberados ao meio após a degradação biológica do produto (Guilherme et al., 2005). Dentre os defensivos, os fungicidas cúpricos têm sido citados por promover aumento expressivo do teor de Cu em níveis fitotóxicos em áreas agrícolas (Pietrzak & Mcphail, 2004; Mirlean et al., 2007), podendo causar danos a microfauna do solo (Vieira et al., 2000).

Estudos desenvolvidos no Rio Grande do Norte em Cambissolo Háplico, indicam acréscimos no teor total e disponível de Ni, Pb, Cu e Mn, na camada superficial de solos cultivados com meloeiro em função do uso agrícola (Mendes et al., 2010). Em Petrolina, Pernambuco, áreas cultivadas com mangueiras encontram-se contaminadas por Cu, Zn e Cr em função do uso agrícola, necessitando ser realizado monitoramento nessas áreas para evitar impactos ambientais (Silva et al., 2012). Fernandes et al. (2007) encontraram teores de Cu, Fe, Zn, Mn, Mo e Pb levemente superiores aos valores de intervenção agrícola preconizados pela CETESB (2005) em solos cultivados com olerícolas no Estado de Minas Gerais.

2.2 Dinâmica dos metais pesados no solo

A retenção dos metais pesados é controlada por reações de adsorção, precipitação e complexação, afetando assim, a sua solubilidade e mobilidade (Khan et al., 2000). De acordo com Alloway (1995), a adsorção é provavelmente o processo mais importante na química dos metais pesados no solo.

Mudanças nas condições ambientais, tais como: pH, potencial redox, capacidade de troca catiônica (CTC), superfície específica, textura, quantidade e qualidade da matéria orgânica, composição mineral (conteúdo e tipos de argilas e de óxidos de Fe, Al e Mn), o tipo e a quantidade de metais e a competição iônica podem causar a mobilização dos metais pesados da fase sólida para a fase líquida, favorecendo assim uma possível contaminação

(Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Alleoni et al., 2005; Antoniadis et al., 2008; Santos et al., 2010).

Os efeitos do pH nos processos de adsorção, solubilidade e mobilidade dos metais pesados no solo são bastante conhecidos (McBride, 1994; Chaves et al., 2008; Zhao et al., 2010). O pH do solo influencia a geração de cargas do adsorvente (cargas negativas ou positivas) e a especiação dos metais (Chaves et al., 2008). Em geral, a adsorção de metais é pequena a valores baixos de pH. A elevação do pH favorece o aumento das cargas negativas na superfície dos colóides, regulando a magnitude da adsorção nesses solos, e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção de metais, visto que, as cargas negativas na superfície originadas pela desprotonação dos componentes do solo tendem a ser balanceadas pelos metais (McBride, 1994; Casagrande et al., 2004; Arias et al., 2005).

Lopes & Alleoni (2007), avaliando o efeito do pH na adsorção de metais, em solos do Estado de São Paulo, observaram para todos eles aumento na adsorção com a elevação do pH até, aproximadamente, 7.

O potencial redox exerce grande influência no potencial de contaminação do solo, pois, as reações de oxirredução podem influenciar na forma química de alguns metais como As, Pb, Cu, Cr, Hg e Ag (Camargo et al., 2001). Um exemplo das reações de oxirredução em ligantes inorgânicos é o caso dos óxidos de Fe e Mn, que ao sofrerem redução tornam-se mais solúveis (Souza et al., 2006). De modo geral, as formas reduzidas dos metais possuem maior solubilidade, ou seja, ocorre aumento na possibilidade de lixiviação do metal no solo e contaminação do ambiente (Alloway, 1990).

A CTC é um dos mais importantes indicadores da capacidade de retenção de metais pesados na fase sólida do solo. Solos que apresentam valores mais elevados de CTC possuem, em geral, maior capacidade de adsorção de metais que os de baixa capacidade de troca, pois, possuem mais sítios de adsorção disponíveis nos colóides do solo para adsorver metais (Barry et al., 1995). A elevação na CTC, conseqüência do aumento do pH, é justificável devido ao aumento no nível de dissociação de hidroxila nas extremidades e nas superfícies das partículas de argila, resultando em aumento da carga líquida negativa das mesmas. Em geral os óxidos tendem a contribuir pouco à CTC em solo com valores de pH abaixo de 7,0 (Alloway, 1995). A maior contribuição

da CTC do solo é proveniente das cargas elétricas da matéria orgânica, chegando a fornecer entre 30 a 65% da CTC da maioria dos solos tropicais devido à desprotonação de grupamentos ácidos da matéria orgânica (Costa et al., 2006).

A matéria orgânica do solo, mesmo quando em pequena quantidade, também participa ativamente na imobilização dos metais pesados pela presença das cargas negativas e pela alta área superficial específica que pode chegar a 800-900 m² g⁻¹ (Silva et al. 2006). A matéria orgânica cria cargas negativas em pH relativamente baixo, fazendo com que a matéria orgânica seja a principal fonte de cargas elétricas negativas nos solos tropicais, onde predominam minerais do tipo 1:1 (Meurer et al, 2006).

A afinidade da matéria orgânica pelos metais pesados manifesta-se pela exposição de sítios de adsorção. As cargas negativas podem formar ligações não específicas com alguns cátions do solo, principalmente com Ca⁺², Mg⁺² e K⁺ (Silva et al., 2006) ou adsorver especificamente metais de transição como Zn⁺², Cu⁺², Mn⁺² e Co⁺² (Costa et al., 2006), sendo que quando essa ligação ocorre em dois ou mais pontos da molécula orgânica, forma-se um complexo metálico, geralmente conhecido como quelato (Camargo et al., 2001). Quando a interação metal-ligante leva à formação de complexos estáveis, as reações de adsorção podem ser retardadas (Harter & Naidu, 2001). Os metais pesados podem formar precipitados diretamente com ânions na forma de carbonatos (CO₃²⁻), sulfatos (SO₄²⁻) e fosfatos (PO₄³⁻).

A complexação de íons metálicos pelas substâncias húmicas pode reduzir a atividade dos metais pesados na solução do solo, atenuando sua capacidade de produzir efeitos tóxicos ou de contaminar águas superficiais e subterrâneas (Camargo et al., 2001). De modo geral, os ácidos fúlvicos (baixo peso molar) formam complexos estáveis com metais pesados, que são em geral solúveis, tornando mais disponíveis às plantas, enquanto os formados com ácidos húmicos são insolúveis, tornando os metais mais imobilizados. Os ácidos húmicos podem ainda atuar como agentes redutores e reduzirem o Cr (VI), que é a forma mais tóxica, para Cr (III) (Silva et al., 2006). Neste contexto, a matéria orgânica por apresentar alta reatividade, regula a atividade de metais pesados e elementos fitotóxicos e afeta na mobilidade, biodegradabilidade e consequente toxicidade de moléculas adicionadas ao solo (Silva et al., 2006).

Meurer et al. (2006) afirmam que não é possível estabelecer uma regra única para prever a afinidade da matéria orgânica por metais. De acordo com McBride (1994), de modo geral, a sequência da ordem de afinidade de metais pesados pela matéria orgânica a pH 5, segue a seguinte ordem: Cu > Ni > Pb > Co > Ca > Zn > Mn > Mg .

Os óxidos e hidróxidos possuem uma elevada superfície específica (>400 m² g⁻¹), e diferentes sítios de adsorção, conferindo significativa ação na mobilidade, distribuição e atenuação dos metais pesados (Axe & Trivedi, 2002). A ligação formada entre o metal e a superfície dos óxidos é altamente dependente do pH, pois, o pH do solo pode interferir na adsorção de cátions metálicos por meio de mecanismos de adsorção específica e não específica (Camargo et al, 2001).

Os óxidos de Fe mais comuns em solos são a hematita (α -Fe₂O₃) e a goethita (α -FeOOH) e, constituintes importantes em solos altamente intemperizados, apresentando a vantagem adicional na imobilização dos metais pesados (Fontes & Weed, 1996). Os óxidos de Fe apresentam um elevado PCZ (7 a 9) e, portanto, não adsorvem a maioria dos metais em solos ácidos, por isso, contribuem pouco para a CTC do solo. Os óxidos de Mn apresentam um baixo PCZ (1,5 a 4,6) e elevada área superficial, possuindo superfícies carregadas negativamente em pH ácido, adsorvendo fortemente os metais em pH ácido (Alloway, 1995).

O estudo da sequência de seletividade dos óxidos e hidróxidos pode ajudar a compreender o comportamento da adsorção dos metais pesados. Contudo, a afinidade dos metais pesados pelos compostos dos solos depende da quantidade de sítios existentes, da concentração e dos tipos de metais competidores, do pH do solo, raio iônico, valência do metal e da eletronegatividade, porém, nenhum desses itens isoladamente explica o processo de adsorção (Araújo et al., 2002).

Costa et al. (2006) afirma que a afinidade dos colóides de superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Para íons de mesma valência, a preferência na adsorção é determinada, principalmente, pelo seu raio iônico ou pela sua energia de hidratação. Segundo Meurer et al. (2006), a eletronegatividade é um fator importante para se determinar qual cátion será preferencialmente quimissorvido, sendo que quanto mais eletronegativo o

metal, mais fortemente será a coordenação com os átomos de oxigênio do grupo funcional de superfície, sugerindo-se a seguinte ordem para cátions divalentes: Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr. No entanto, essa sequência é alterada em função da superfície dos minerais (McBride, 1994).

Existe um consenso geral de que Cu e Pb são metais mais imóveis em comparação ao Cd, Zn e Ni, mesmo quando esses metais são encontrados simultaneamente no solo (Fontes & Gomes, 2003).

De acordo com Nael et al. (2009), a distribuição dos metais pesados no interior do perfil é influenciada principalmente nos solos que apresentam horizontes argilosos, apresentando teores mais altos nos horizontes iluviais, B textural e B espódico. Costa (2005), avaliando a biodisponibilidade dos metais Cd, Cu, Pb, Ni e Zn em seis solos do Estado do Rio Grande do Sul, verificou que solos que possuem pouca matéria orgânica, baixos teores de óxidos de Fe e predomínio de minerais silicatados de baixa atividade apresentam maior risco ambiental, sendo os metais Cd, Ni e Zn mais móveis no perfil do solo.

2.3 Valores orientadores de qualidade de solo

A preocupação no âmbito da preservação da qualidade dos solos gerou a necessidade do estabelecimento de valores orientadores de qualidade que permitam identificar áreas contaminadas e, concomitantemente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (CETESB, 2001; Soares, 2004; Biondi, 2010).

O emprego dos valores orientadores tem sido prática usual em países que desenvolveram uma eficiente política ambiental para proteção dos recursos naturais. A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de investigação, possuindo uma preocupação marcante com o meio ambiente como um todo e não apenas com os seres humanos, ou seja, considerava a multifuncionalidade. Após a Holanda, países como China (Chen et al., 1991), Áustria e Alemanha (Kabata-Pendias & Pendias, 2000), Polônia (Galuszka, 2007), Itália (Bini et al., 2011) e Nova Zelândia (McDowell et al, 2013) também definiram seus valores orientadores.

No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB foi pioneira neste tipo de pesquisa, e após avaliação e comparação entre as metodologias para derivação de lista genérica nas várias legislações existentes, a CETESB elegeu a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de valores orientadores para o Estado de São Paulo (CETESB, 2001).

Os critérios e/ou justificativas que levaram o Brasil a adotar a metodologia holandesa, com base para o estabelecimento de valores de referência de qualidade para solos são as seguintes:

- Metodologia amplamente conhecida, aceita e seguida por diversos países;
- A Holanda foi o primeiro país a estabelecer valores orientadores para solo e água subterrânea e apresenta atualmente uma metodologia revisada e consolidada;
- É uma metodologia baseada em critérios científicos, usando modelagem matemática de avaliação de risco à saúde humana;
- Permite alterações nos valores das variáveis básicas do modelo, facilitando assim a adaptação às condições do Estado de São Paulo e a introdução de diferentes cenários.

Até o momento, poucos foram os estados brasileiros a desenvolver estudos sobre os teores orientadores, a exemplo, São Paulo (CETESB, 2001), Minas Gerais (Caíres, 2009), Espírito Santo (Paye et al, 2010), Pernambuco (Biondi, 2010a), Mato Grosso e Rondônia (Santos & Alleoni, 2013) e Rio Grande do Norte (Costa, 2013).

O uso de VRQs internacionais, ou do Estado de São Paulo, pode levar a avaliações inadequadas, pois existem diferenças nas condições climáticas, geológicas e pedogeomorfológicas de cada país e estado, justificando o desenvolvimento de listas orientadoras próprias, compatíveis com a característica de cada um deles (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Alleoni et al., 2005). Por este motivo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo,

quanto à presença de substâncias químicas, estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias, em decorrência de atividades antrópicas, exige que cada Estado da federação estabeleça seus próprios valores de referência de qualidade, em virtude das peculiaridades regionais.

A legislação brasileira (CONAMA, 2009) estabelece três valores orientadores distintos: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI). Estes valores são conceituados abaixo.

- Valor de Referência de Qualidade (VRQs): referem-se aos teores naturais de um determinado elemento no solo, sem interferência antrópica (Shah et al., 2012)
- Valor de Prevenção (VP): refere-se ao valor limite de metal no solo, sem que haja comprometimento das funções principais do solo. É um valor intermediário entre o VRQ e o valor de investigação (VI). Esse valor será utilizado em caráter preventivo e quando excedido no solo, deverá ser exigido o monitoramento do solo, efetuando-se um diagnóstico de qualidade desses meios, identificando-se e controlando-se as possíveis fontes de poluição.
- Valor de Investigação (VI): refere-se ao valor acima do qual existem riscos potenciais à saúde humana e ao desenvolvimento dos demais organismos vivos. Ocorrendo valores acima ao VI, medidas emergenciais são requeridas na área, visando o gerenciamento da contaminação de forma a remediar e reduzir o risco de poluição, reduzindo assim, as vias de exposição, restringindo o acesso de pessoas à área.

Os valores de prevenção e de investigação, geralmente, são derivados de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando-se a modelagem C-soil. Este modelo utiliza diferentes cenários de uso e ocupação dos solos previamente definidos, considerando-se diferentes vias de exposição e se quantificando as variáveis toxicológicas e ecotoxicológicas (CETESB, 2005).

2.4 Metodologias para definição dos Valores de Referência de Qualidade

A determinação dos teores naturais de um determinado elemento é o método mais simples e direto para o estabelecimento de valores orientadores e, por isso, deve ser realizado de forma criteriosa. Reconhecida a importância de estabelecer os valores de referência de qualidade para os metais pesados, é fundamental uniformizar as metodologias de coleta, preparo de amostras, análise do solo e análises estatísticas que devem ser estabelecidas com base em uma proposta de trabalho nacional.

A legislação brasileira definiu através da resolução nº420/2009 do CONAMA, os procedimentos para o estabelecimento dos VRQs para substâncias inorgânicas de ocorrência natural no solo. No anexo 1 da referida resolução, encontra-se definidos os critérios de amostragem e métodos de extração para determinação de dos elementos químicos.

A metodologia para determinação dos VRQs é fundamentada na utilização de amostras reconhecidamente isentas de interferências antrópicas (Baize & Sterckemam, 2001; Horckmans et al., 2005; Fadigas et al., 2006). Segundo Zhao et al. (2007), ambientes livres da influência de atividade antrópica tendem a ser cada vez mais limitados, havendo a carência de perfis representativos de uma determinada unidade litológica.

As unidades amostrais para determinar os VRQs não devem considerar exclusivamente às unidades de mapeamento de solos, a exemplo do Estado de São Paulo, mas identificar os tipos de solos e material de origem representativos da região, de modo a se obter um conjunto de tipos de solos que representem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos mais representativos do estado em áreas de vegetação nativa com mínima ou nenhuma intervenção antrópica (CONAMA, 2009). Para isto, é necessário o conhecimento prévio dos elementos químicos e das condições ambientais prevalentes, que nem sempre são facilmente compreendidas.

Uma condição privilegiada para obtenção dos teores naturais foi a do Estado de Pernambuco, por possuir um conjunto de solos de referência, constituído por 35 perfis representativos da diversidade dos fatores e processos envolvidos na formação dos solos do Estado, reunindo a situação ideal para a definição de valores orientadores recomendada pela resolução

CONAMA (2009), permitindo assim, a determinação dos teores naturais de metais para cada tipo de solo. A análise representativa da diversidade dos solos do Estado possibilita a extrapolação dos resultados obtidos sem que haja a necessidade da determinação de um grande número de amostras, nem a exclusão de amostras de teores naturais mais elevados, que seriam tratados como anomalias (Biondi, 2010). Contudo, essa condição não é uma realidade que acomete a maioria dos Estados Brasileiros. Dessa forma, deve-se coletar um número suficiente de amostras dentro de uma mesma unidade de mapeamento, de modo a abranger toda a variabilidade geoquímica das formações geológicas, informação esta, dependente do executor da pesquisa.

A metodologia de amostragem de solo fornecida pelo CONAMA propõe que a amostra de cada local será do tipo composta, formada por 10 (dez) pontos amostrais, obtidas na profundidade de 0-20 cm, coletadas em zig-zag com auxílio de um trado manual de aço inoxidável. É interessante lembrar que nem todos os países adotam a mesma profundidade. Por exemplo, a Alemanha adotou a profundidade de 0-30 cm com padrão para estabelecimento dos valores orientadores (trigger).

A amostragem exige conhecimento específico de métodos exploratórios que, preferencialmente, devem possuir baixa relação custo/área pesquisada, visto que, grande número de amostras coletadas resultaria em elevado custo, fato que resulta em desenvolvimento de métodos semi-quantitativos de rápida execução, com custo significativamente inferior. Após homogeneização e secagem, os parâmetros a serem avaliados são: pH em água, capacidade de troca de cátions (CTC), quantidade de matéria orgânica, e teores de areia, silte, argila e de óxidos de alumínio, ferro e manganês (Chen et al., 1999; CETESB, 2001; CONAMA, 2009), pois estas características afetam a retenção e mobilidade dos metais pesados (Matos, 1995). A Holanda, para determinação dos valores de referência de qualidade, utilizou relações empíricas desenvolvidas como sendo uma função do conteúdo de argila e matéria orgânica do solo.

Neste contexto, a metodologia de amostragem proposta pelo CONAMA cita apenas os princípios e os conceitos para seleção dos pontos de amostragem, com pouca referência aos processos metodológicos, transferindo para o executor a definição dos passos para coleta das amostras

de solos representativos das áreas a serem avaliadas. Na escolha dos pontos de coleta, as padronizações metodológicas também são essenciais para permitir a comparação com os demais estados.

Outra possibilidade para determinação dos VRQ seria a determinação dos teores em horizontes mais profundos, com menor possibilidade de contaminação, como o horizonte C, associado à aplicação de correção pela análise de elementos de referência (Al, Fe, Ti e Mn), mediante a observação da variação na concentração deste elemento como um indicativo da intensidade de atuação dos processos de gênese (Teng et al., 2001; Zhao et al., 2007, Teng et al., 2009).

A seleção adequada do procedimento de preparo e decomposição de amostras é etapa crítica dentro de um processo visando o diagnóstico ambiental. Há um consenso de que a determinação dos teores “totais” produz poucas informações úteis em relação ao potencial de contaminação destes elementos. Neste contexto, os métodos “pseudo-totais” são considerados mais adequados para determinação dos VRQs, pois refletem com maior aproximação a disponibilidade ambiental dos metais pesados presentes no solo (Scancar et al., 2000). As metodologias analíticas mais utilizadas são as determinações em água régia e os métodos de abertura preconizados pela Agência Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA).

O CONAMA estabelece os métodos 3050 e 3051 da USEPA, e suas atualizações, como métodos padrões para a obtenção dos teores de metais em solos do Brasil, para comparação com os VRQs, exceto para Hg, para o qual não houve definição de método.

Os métodos da USEPA 3050 e 3050B são considerados procedimentos convencionais, porque são realizados em sistema aberto, em que os elementos da fase sólida são extraídos por uma fonte de calor na presença de ácidos nítricos e clorídrico. Este método tem a desvantagem de riscos de contaminação atmosférica e perda de elementos mais voláteis (Nieuwenhuize et al., 1991). O método USEPA 3051A consiste em uma modificação do método 3051 (USEPA, 1994) pela adição de ácido clorídrico para melhorar a recuperação de Ag, Al, Fe e Sb (USEPA, 1998; Chen & Ma, 1998).

O método USEPA 3051A é mais eficiente do que o método USEPA 3050B na extração de níveis considerados ambientalmente disponíveis de Cu,

Cd, Hg, Pb, Ni e Zn. Além de fornecer uma maior recuperação destes elementos, o método proporciona uma rápida, segura e eficiente digestão com menor risco de contaminação e menor susceptibilidade a perda de metais voláteis (Silva et al., 2014).

Outro ponto importante para estabelecimento dos VRQs é a escolha por procedimentos estatísticos mais adequados (Paye, 2008).

A definição do VRQs é realizada através da normalização dos dados utilizando o percentil (75^o, 90^o ou 95^o) (Fadigas, 2006; CETESB, 2001), sendo o percentil 75^o (quartil superior) a sugestão do CONAMA (2009).

O uso do percentil 75^o é adequado em casos onde ocorre uma avaliação de teores naturais partindo de uma amostragem aleatória, ou seja, onde a variabilidade está presente nos dados e precisa ser avaliada (Biondi, 2010). Este procedimento consiste em uma tentativa de normalizar a distribuição dos dados, organizando os dados em ordem crescente, selecionando a posição referente a 75% da população amostral, excluindo os 25% dos valores mais elevados, que são considerados anomalias geológicas ou provenientes de atividades antrópicas (CETESB, 2001). Segundo Matschullat et al. (2000), o percentil 75^o não se aplica em casos de solos de referência, a exemplo, dos solos de Pernambuco, pois, os dados estariam sendo considerado como anomalias, e na realidade representam uma diferença pedológica legítima, refletindo a diversidade de uma região.

Técnicas estatísticas univariadas para estabelecimento dos VRQ apresentam algumas limitações, sendo estas relacionadas à diversidade dos atributos físicos e químicos dos solos, que são determinantes na distribuição dos metais pesados. Portanto, a definição dos VRQs a partir das médias ou dos intervalos globais de concentração carece de significado, uma vez que há grande variabilidade desses teores entre os diferentes tipos de solo (Fadigas et al., 2006).

Muitos pesquisadores propõem o uso de técnicas de análise estatística multivariada para melhor entendimento e estratificação do ambiente. Análises como componentes principais, análise de agrupamento e análise discriminante apresentam potencial para estudos geoquímicos (Oliveira et al., 1998; Fadigas et al., 2002) e de inter-relações entre atributos de solo e no estabelecimento

dos valores de referência de qualidade para metais pesados em solos (Oliveira et al., 1998; Yu et al., 2001; Fadigas et al., 2002; Yongming et al., 2005).

Segundo Demétrio (2002), as técnicas de análises multivariadas possibilitam a interpretação simultânea de um grande número de variáveis, levando-se em consideração as correlações existentes entre elas. Isto porque tais técnicas permitem a redução de dados sem comprometer a informação inicial, identificam grupos de variáveis semelhantes, além de verificarem as relações entre as variáveis.

Paye et al. (2012) estudando métodos de análise multivariada no estabelecimento dos valores de referência de qualidade de metais pesados em solos do Espírito Santo, verificou que o uso da análise de agrupamento possibilitou a formação de quatro grupos de solos e diminuiu a variabilidade dos teores de metais pesados pela formação de grupos homogêneos, além de evidenciar a relação dos diferentes solos em um mesmo grupo com a pedologia e o material de origem. Caires (2009) verificou que a análise das componentes principais e discriminante possibilita melhor entendimento da diferença geoquímica de metais pesados e atributos físicos e químicos entre as classes de solos originados de rochas metamórficas/ ígneas do Estado de Minas Gerais.

Neste contexto, a diversidade de métodos dificulta a comparação dos dados obtidos, sendo imprescindível que as agências regulamentadoras normatizem o método utilizado na determinação de teores naturais, possibilitando a consolidação do banco de dados e a comparação com os valores orientadores.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

O Estado da Paraíba está localizado no Nordeste Oriental do Brasil entre os paralelos 6°02'12" e 8°19'18" de latitude sul e os meridianos de 34°45'54" e 38°45'45" de longitude a oeste de Greenwich (Brasil, 1972). O Estado possui uma extensão territorial de 56.438 km², distribuídos em 223 municípios em quatro mesorregiões (Mata Paraibana, Agreste Paraibano, Borborema e Sertão Paraibano) (IBGE, 2010). De acordo com a classificação de Köppen, o Estado da PB apresenta três tipologias climáticas bem distintas: clima quente e úmido, com chuvas de outono-inverno (As'); Semiárido quente (Bsh) e clima semiúmido (Aw') de acordo com Brasil (1972) (Figura 1).

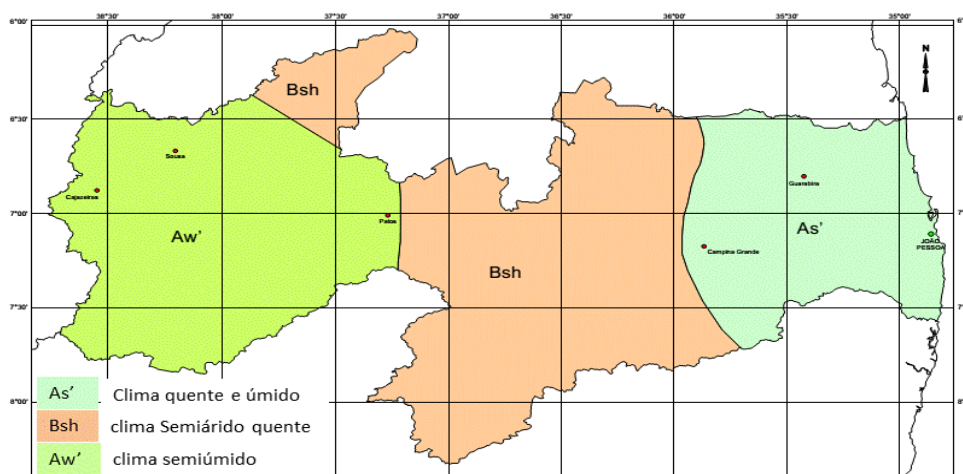


Figura 1. Classificação de Kopper para o Estado da Paraíba. Adaptado de Brasil (1972)

O clima quente e úmido (As') ocorre desde o Litoral até partes do Agreste, como Areia e Campina Grande, com temperaturas médias de 23°C. As chuvas são de outono-inverno, com período de estiagem de 5 a 6 meses, atingem a média anual de 1500 mm, decrescendo em direção ao interior até 700 mm anuais, aumentando novamente na região do Brejo (Brasil, 1972).

O clima Semiárido quente (Bsh) ocupa a parte central do Estado, em toda Superfície do Planalto da Borborema até o sertão. Esta faixa semiárida entre o leste e o oeste paraibano, corresponde às áreas de índices mais baixos de precipitação (400 mm anuais), podendo chegar a 11 meses secos, com

temperaturas nunca inferiores a 26°C, sendo cobertos pela vegetação de caatinga. Estas condições impede a evolução dos solos, resultando solos rasos e pedregosos (Brasil, 1972).

O clima semiúmido (Aw') está presente no extremo oeste do estado (sertão). Embora tenha média de precipitações de 800 mm, as irregularidades das chuvas acarreta aspectos de semiaridez, podendo ainda ocorrer anos de quase total ausência de chuvas. Tal condição permite a esses ambientes apresentarem as mesmas características de solos e vegetação das áreas sob clima Bsh (Brasil, 1972).

A elaboração da unidade de mapeamento para escolha dos locais de amostragem foi realizada a partir de uma análise conjunta do mapa exploratório de solos do Estado da Paraíba (escala 1:500.000) (Brasil, 1972) (Figura 2) e do mapa geológico (CPRM, 2002) (Figura 3). Adicionalmente considerações sobre relevo e clima foram usadas para seleção de solos que abrangem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos do Estado. As principais classes de solos do Estado são: Neossolos, Luvisolos, Argissolos, Vertissolo, Espodossolo Latossolo, Planossolos e outros (Brasil, 1972; Campos & Queiroz, 2006).

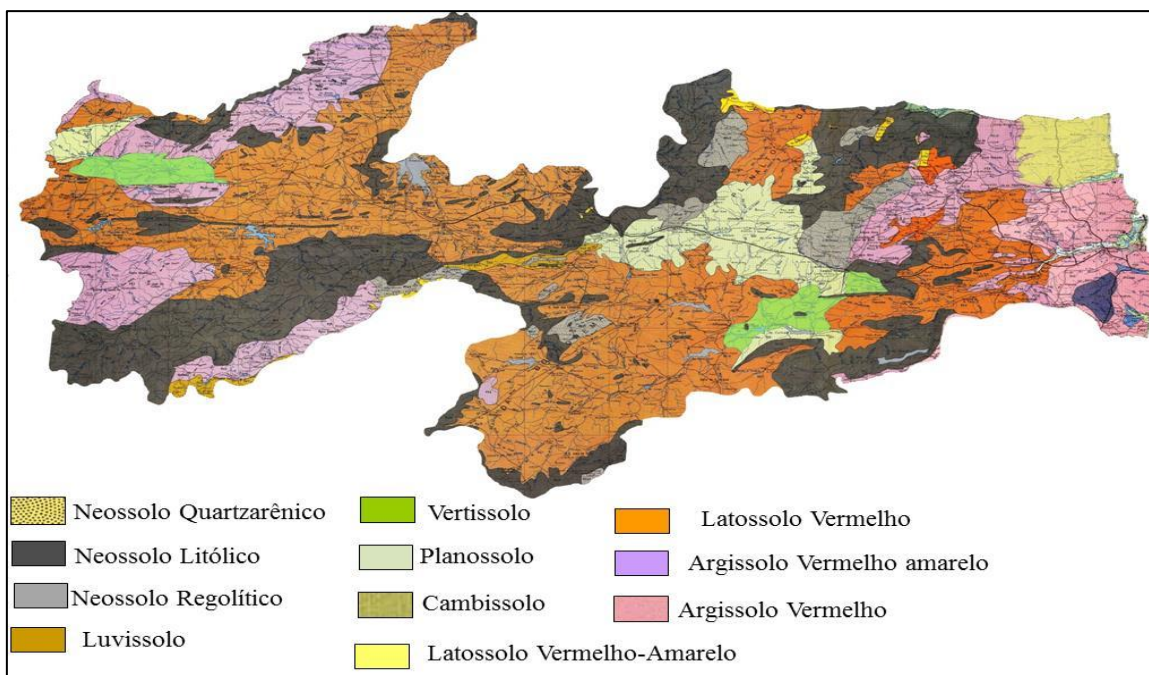


Figura 2. Mapa de solos do Estado da Paraíba. Adaptado de Brasil (1972).

O contexto geológico paraibano é formado, predominantemente, por rochas pré-cambrianas (3,45 bilhões de anos até 542 milhões de anos), as quais ocupam mais de 80% do seu território (após a faixa sedimentar Litorânea), constituídos predominantemente por gnaisses e migmatitos, ocorrendo sempre associado à micaxisto e granitos. Os 20% restante constitui rochas do período Cretáceo (145 a 65 milhões de anos) e por coberturas sedimentares cenozoicas (65 milhões de anos até o recente) (CPRM, 2002).

A área Pré-cambriana engloba tratos da Província Borborema, compreendendo a uma pequena porção do Domínio Cearense/Terreno Orós-Jaguaribe (NW do Estado da Paraíba, divisa com Ceará e Rio Grande do Norte) e grande parte dos domínios Rio Grande do Norte (N e NE, na divisa com o Estado do Rio Grande do Norte) e Zona Transversal (SW, divisa com o Estado de Pernambuco).

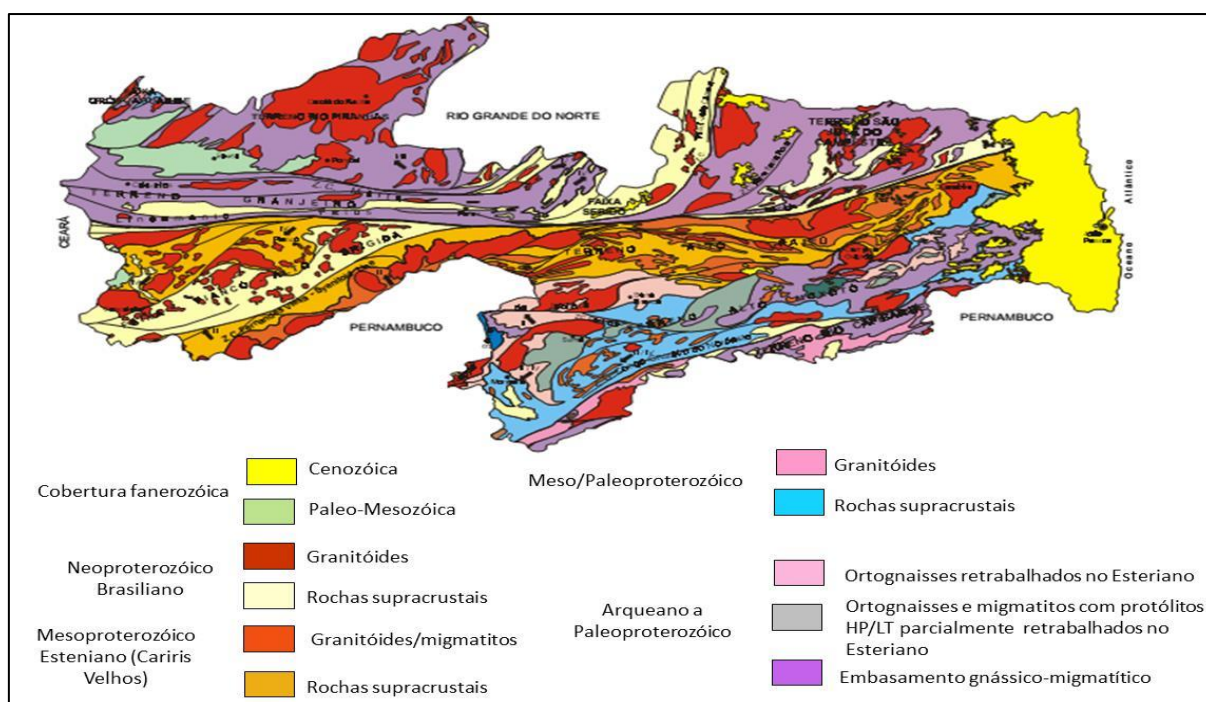


Figura 3. Mapa geológico simplificado do Estado da Paraíba (Fonte: CPRM, 2002).

Os registros geológicos fanerozóicos do Estado da Paraíba são representados por raros remanescentes da Bacia do Araripe, por sedimentos cretácicos das formações Rio Piranhas, Sousa e Antenor Navarro (Bacia do Rio do Peixe), pela rocha vulcânica félsica Itapororoca, formações Gramame e

Beberibe/Itamaracá (Bacia Pernambuco-Paraíba), sedimentos paleógenos e paleoneógenos das formações Serra do Martins, Campos Novos, rocha vulcânica máfica Boa Vista, Grupo Barreiras e por formações superficiais quaternárias restritas (CPRM, 2002).

A partir das informações descritas acima, foram selecionados 94 pontos amostrais de forma a abranger melhor toda a extensão territorial do Estado (Figura 2). Para cada local selecionado foram retiradas 10 amostras simples que constituíram uma amostra composta, sendo estas retiradas com auxílio de trado holandês de aço inoxidável, na profundidade de 0-0,2 m, de acordo com a resolução nº 420 proposta pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009). Dessa forma, a coleta foi realizada, sempre que possível, em áreas de vegetação nativa, com mínima ou nenhuma intervenção antrópica. As coordenadas geográficas e a altitude dos pontos amostrais foram georreferenciados (Figura 4), utilizando-se de aparelho GPS (Garmin Map 60C Sx, precisão de ± 8 m).

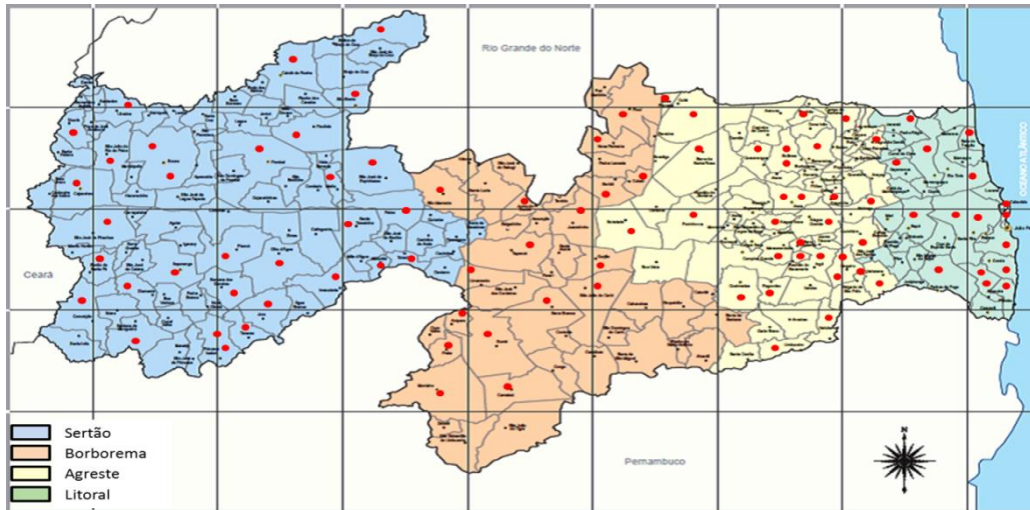


Figura 4. Localização dos pontos selecionados para coleta das amostras de solo nas diferentes mesorregiões do Estado da Paraíba.

A identificação dos pontos amostrados segundo os municípios, coordenadas geográficas, classes de solo e classes texturais são informados na Tabela 2

Tabela 2: Identificação dos pontos amostrados segundo os municípios, coordenadas, altitude, classes de solos e classes texturais dos solos do Estado da Paraíba.

Solos	Municípios	Coordenadas S/W	Altitude m	Classe de solo	Contexto Geológico	Classe Textural
Litoral						
1	Pitimbu	07°29'16"/34°49'13"	43	Argissolo	S	A
2	Alhandra	07°24'21"/34°55'10"	69	Latossolo	S	FA
3	Pedras de Fogo	07°21'55"/35°01'39"	131	N. Quartzarênico	S	A
4	Pedras de Fogo	07°19'45"/34°56'43"	125	Latossolo	S	FA
5	Conde	07°16'04"/34°53'01"	71	Argissolo	S	FA
6	Cabedelo	06°59'42"/34°53'01"	17	N. Quartzarênico	S	A
7	Cabedelo	06°59'42"/34°49'41"	17	Espodossolo	S	A
8	João Pessoa	07°03'52"/34°51'13"	70	N. Quartzarênico	S	A
9	Mamanguapé	06°51'43"/35°08'17"	15	NC	S	FAA
10	Santa Rita	06°59'03"/35°08'34"	146	Argissolo	S	FA
11	Santa Rita	07°00'53"/35°07'34"	194	N. Quartzarênico	S	A
12	Sapé	07°02'60"/35°14'31"	146	Argissolo	S	FAA
13	Itapororoca	06°51'27"/35°13'59"	95	Luvissolo	C	FAA
14	Baia da Traição	06°43'54"/34°57'09"	53	N. Quartzarênico	S	A
15	Rio Tinto	06°48'09"/35°04'25"	21	Gleissolo	S	AF
16	Jacaraú	06°38'39"/35°16'05"	235	Plintossolo	C	AF
Agreste						
17	Lagoa de Dentro	06°39'59"/35°23'10"	199	Argissolo	C	FA
18	Riachão	06°33'08"/35°40'04"	197	Neossolo Litólico	C	FA
19	Campo de Santana	06°29'56"/35°39'36"	334	Neossolo Litólico	C	FA
20	Solânea	06°41'29"/35°44'34"	332	Neossolo Litólico	C	FA
21	Solânea	06°41'28"/35°44'35"	327	Cambissolo	C	FA
22	Cassarengue	06°46'53"/35°48'17"	515	Luvissolo	C	AF
23	Bananeiras	06°42'60"/35°38'14"	607	Latossolo	C	FAA
24	Areia	06°58'04"/35°44'11"	622	Latossolo	C	AA
25	Areia	06°57'60"/35°44'10"	620	Latossolo	C	AA
26	Alagoa grande	07°01'14"/35°37'41"	237	Argissolo	C	FAA
27	Alagoinha	06°57'32"/35°33'10"	193	Argissolo	C	FAA
28	Mulungu	06°58'41"/35°30'31"	140	Luvissolo	C	FA
29	Gurinhém	07°08'47"/35°25'21"	123	N. Quartzarênico	C	FA
30	Itabaiana	07°19'00"/35°20'35"	110	Luvissolo	S	FA
31	Mogeirol	07°19'07"/35°22'08"	128	N.. Regolítico	C	AF
32	Mogeirol	07°16'41"/35°29'31"	159	N. Litólico	C	FA
33	Fagundes	07°19'19"/35°46'32"	269	Planossolo	C	F
34	Riachão do Bacamarte	07°15'02"/35°38'35"	148	Neossolo Flúvico	C	FA
35	Ingá	07°19'34"/35°37'42"	192	Luvissolo	C	FA
36	Natuba	07°40'06"/35°36'53"	606	Argissolo	C	FA
37	Umbuzeiro	07°41'21"/35°39'02"	499	Argissolo	C	FAA
38	Queimadas	07°22'34"/35°54'24"	430	Vertissolo	C	Arg
39	Serra redonda	07°12'47"/35°39'33"	365	NC	C	FAA
40	Massaranduba	07°11'06"/35°43'08"	212	Argissolo	C	FAA
41	Alagoa Nova	07°04'00"/35°42'28"	388	Argissolo	C	FAA
42	Barra de S. Rosa	06°44'08"/36°03'01"	474	Planossolo	C	AF
43	Cuité	06°28'34"/36°08'16"	669	Latossolo	C	AA
44	Nova Floresta	06°27'41"/36°11'35"	670	Latossolo	S	AA
45	Soledade	07°04'45"/36°19'44"	571	Neossolo Litólico	C	FA
46	Pocinhos	07°04'07"/36°03'06"	648	Planossolo	C	FA

Borborema						
47	Seridó	06°53'20"/36°23'52"	643	N. Quartzarênico	C	A
48	Cubati	06°52'11"/36°22'10"	566	Planossolo	C	FA
49	Juazeirinho	07°02'51"/36°32'20"	581	Planossolo	C	FA
50	Junco do Seridó	07°01'50"/36°39'46"	584	Argissolo	C	AF
51	São Mamede	06°54'55"/37°01'51"	306	Luvissolo	C	AF
52	Taperoá	07°11'06"/36°49'39"	554	Cambissolo	C	FAA
53	Livramento	07°19'18"/36°57'50"	614	Cambissolo	C	FA
54	Amparo	07°33'48"/37°00'55"	656	Luvissolo	C	F
55	Prata	07°42'47"/37°03'46"	615	Luvissolo	C	FAA
56	Monteiro	07°52'32"/37°05'44"	626	Luvissolo	C	FAA
57	Camalaú	07°50'51"/36°52'37"	574	Luvissolo	C	FA
58	Sumé	07°42'22"/36°55'08"	553	Planossolo	C	AA
59	Serra Branca do cariri	07°33'40"/36°40'39"	517	Luvissolo	C	FAA
60	São João do Cariri	07°26'35"/36°34'53"	492	Luvissolo	C	FA
61	Gurjão	07°13'08"/36°26'53"	518	Planossolo	C	FA
62	Picuí	06°28'53"/36°18'46"	655	Neossolo Litólico	C	FAA
63	Nova Palmeira	06°39'05"/36°24'20"	622	N. Regolítico	C	FA
Sertão						
64	Maturéia	07°14'22"/37°18'27"	760	Cambissolo	S	FAA
65	Texeira	07°15'28"/37°16'14"	778	N. Regolítico	C	FA
66	Imaculada	07°24'14"/37°31'11"	746	N. Regolítico	C	FA
67	Juru	07°32'52"/37°50'04"	608	Luvissolo	C	FAA
68	Princesa Isabel	07°43'27"/38°00'18"	679	Cambissolo	C	FA
69	Princesa Isabel	07°43'20"/37°56'32"	759	Argissolo	C	FAA
70	Tavares	07°37'06"/37°53'30"	706	NC	C	FA
71	Santana dos Garrotes	07°27'03"/37°59'17"	346	N. Litólico	C	F
72	Olho d'água	07°12'09"/37°45'09"	272	N. Litólico	C	FA
73	Piancó	07°10'48"/37°54'45"	293	N. Litólico	C	FAA
74	Itaporanga	07°17'21"/38°07'40"	313	Luvissolo	C	FAA
75	Diamante	07°26'52"/38°17'14"	339	N. Litólico	C	F
76	Santana da Mangueira	07°31'26"/38°20'30"	379	N. Litólico	C	F
77	Conceição	07°31'49"/38°30'05"	432	Cambissolo	C	F
78	Bonito de Santa Fé	07°15'39"/38°30'54"	626	Argissolo	C	FAA
79	São José do Piranhas	07°08'25"/38°30'25"	375	Luvissolo	C	FAA
80	Cajazeiras	06°51'43"/38°31'51"	276	Luvissolo	C	FA
81	S. J. do Rio do Peixe	06°41'47"/38°28'41"	296	NC	S	FA
82	Triunfo	06°35'26"/38°34'30"	306	Planossolo	S	FA
83	Uiraúna	06°33'54"/38°24'44"	309	Argissolo	C	FA
84	Sousa	06°46'14"/38°17'12"	232	Vertissolo	S	FArg
85	Sousa	06°45'44"/38°17'16"	241	Planossolo	S	Arg
86	Catolé do Rocha	06°20'06"/37°42'36"	276	Argissolo	C	FA
87	B. do Brejo do Cruz	06°13'32"/37°32'15"	207	Argissolo	C	FA
88	São Bento	06°25'43"/37°27'09"	174	Luvissolo	C	FA
89	Paulista	06°34'45"/37°35'39"	180	Luvissolo	C	FA
90	Pombal	06°43'07"/38°01'08"	282	Argissolo	C	FA
91	Malta	06°52'56"/37°31'53"	294	Argissolo	C	FA
92	S. José do Espinharas	06°50'27"/37°23'57"	238	Luvissolo	C	FAA
93	Patos	02°17"/37°20'29"	280	Luvissolo	C	FA
94	Santa Terezinha	07°04'60"/37°25'02"	306	Luvissolo	C	FA

S=sedimentar; C=embasamento cristalino; NC= não classificado; A=areia; AF=areia franca; FA=franco arenosa; F=franca; FAA=franco argilo arenosa; Farg=franco argiloso; AA=argilo arenoso; Arg=argila.

3.2 Caracterização física e química das amostras de solo

Após coletadas, as amostras de solo foram secas ao ar, homogeneizadas, destorroadas e passadas em peneira de inox de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT 10), para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Posteriormente, foram quarteadas manualmente para a obtenção de alíquotas representativas para as análises de caracterização dos solos.

As análises de caracterização física e química foram: granulometria de acordo com Embrapa (1997), pH em água; pH em KCl; acidez potencial (H+Al), Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, P, Al³⁺ trocáveis, e carbono orgânico (CO) (Embrapa, 1999). O P, K e Na foram extraídos por mehlich-1, enquanto Ca, Mg e Al com KCl 1 mol L⁻¹. O P foi determinado por colorimetria, K e Na por fotocolorimetria de emissão de chama, Ca e Mg por titulação. A acidez total (H + Al) foi extraída com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹, com posterior titulação com hidróxido de sódio 0,025 mol L⁻¹. A partir dos resultados obtidos do complexo sortivo, foram calculados os valores de soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions total (T) e efetiva (t), saturação por bases (V%) e saturação por Al (m). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.3 Determinação dos teores naturais de metais pesados nos solos

Alíquotas de TFSA (aproximadamente 10 cm³) foram pulverizadas e/ou maceradas em almofariz de ágata. Posteriormente, foram passadas em peneira de 0,3 mm de abertura de malha (ABNT 50), com malha de aço inoxidável, a fim de evitar contaminações.

Para extração dos teores dos metais Ag, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de solo adotou-se o método de digestão 3051A (USEPA, 1998). A digestão foi realizada em sistema fechado, forno de micro-ondas (Mars Xpress), por 8'40" na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175°C, mantendo-se esta temperatura por mais 4'30".

Para este procedimento, foi transferido um grama das amostras pulverizadas para tubos de teflon, onde foram adicionados 9 mL de ácido nítrico 65% (v/v) e 3 mL de ácido clorídrico 37% (v/v), sendo todos de alto grau de pureza analítica (Merck PA). Os extratos foram filtrados em papel de filtro quantitativo – faixa azul, filtração lenta (Macherey Nagel®). Para limpeza e

descontaminação das vidrarias, as mesmas foram mantidas em solução de ácido nítrico 5% por 24 horas e enxaguadas com água destilada. As análises foram realizadas em triplicatas e, paralelamente, feitas provas em branco.

O controle de qualidade da metodologia utilizada para análise dos metais nas amostras de solo foi realizado através de valores certificados dos metais - SRM 2711 *Montana soil* (Moderately elevated trace elements concentrations), certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Adicionalmente, foram confeccionadas soluções multielementares de referência (*spikes*) com concentrações conhecidas dos metais analisados (Ag, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn). Para avaliar a taxa de recuperação do lixiviado das amostras de referência certificadas utilizou-se a seguinte equação:

$$\% \text{ Recuperação} = 100 \times \frac{VM}{VR}$$

Onde,

VM = valor médio determinado na amostra de referência;

VR = valor de referência certificado pelo NIST.

Todas as curvas de calibração foram preparadas a partir de soluções-estoque de 1000 mg L⁻¹ (TITRISOL®, Merck), utilizando água ultra pura para diluição. Todas as curvas de calibração apresentam valores de “r” superiores a 0,999.

A determinação dos metais foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo Optima 7000, com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus.

3.4 Análises estatística

Os resultados foram avaliados por meio de procedimentos estatísticos univariados e multivariados. Para os procedimentos univariados foi realizada análise descritiva, considerando média, mediana, valores mínimos e máximos,

desvio padrão. Correlações de Pearson ($p < 0,01$) foram realizadas entre os metais pesados e destes com as características físicas (areia, silte e argila) e químicas do solo (pH, Al, Fe, CO, t). A identificação dos valores anômalos foi realizada a partir do uso de gráficos boxplot, e posteriormente, obtido os percentis para todos os metais pesados.

Para os procedimentos multivariados foram utilizados a análise dos componentes principais e análise fatorial. Nesta análise, os fatores com autovalores maiores que 1,0 foram extraídos por componentes principais, e os eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax. Consideraram-se significativas as cargas fatoriais acima de 0,6. Os VRQs foram estabelecidos com base nos percentis 75 e 90, conforme sugere o CONAMA (2009). Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa Statistica versão 7.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físicas e químicas dos solos

Os resultados indicam ampla variação para os parâmetros físicos e químicos avaliados (Tabela 3). Em relação ao pH em água, é interessante observar que os solos analisados apresentaram reação desde extremamente ácido (pH=3,9) até à alcalinidade fraca (pH=7,2), com valor médio de 5,7. É consenso na literatura nacional e internacional a importância do pH do solo sobre a solubilidade e disponibilidade de metais pesados em solos (McBride, 1994; Chaves et al., 2008; Zeng et al., 2011). Salienta-se que aproximadamente 97% das áreas estudadas apresentam solos ácidos. De modo geral, condições mais ácidas, favorecem a solubilização e mobilização de metais catiônicos para solução do solo (Arias et al., 2005; Guilherme et al., 2005; Du Laing et al., 2007).

Os solos situados na faixa Litorânea do Estado apresentam valores inferiores de pH do solo quando comparado as demais regiões fisiográficas. Em contrapartida, nesta região observaram-se maiores teores de Al e acidez potencial. Conseqüentemente, essa condição resultou em baixa CTC efetiva (t), baixa saturação por bases (V%) e maior saturação por alumínio (m%) (Tabela 3). Isto se deve a alta precipitação da região, contribuindo para lixiviação dos elementos. Conforme as tabelas de interpretação de análises de solos propostas por Alvarez et al (1999), os teores de Al encontrados na região Litorânea são enquadrados na classe média (0,51 a 1,00 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$), enquanto, solos da Borborema e do sertão são classificados como valores muito baixos ($\leq 0,20 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$).

A CTC efetiva (t) apresentou valor médio de 8,3 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Tabela 3). De acordo com Alvarez et al (1999), estes valores se enquadram na classe muito alta (8 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$). Neste estudo, a máxima CTC efetiva (48,6 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) foi obtida no Vertissolo, município de Queimadas, desenvolvida sobre rochas calcárias. Vale ressaltar que, de modo geral, os teores de Ca e Mg foram os principais responsáveis pela elevação da CTC efetiva, contribuindo com 55% e 35%, respectivamente. A saturação por bases (V%) variou de 8,3 a 98%, com valor médio de 63,9%, atribuindo a esses solos a natureza eutrífica.

Tabela 3: Estatística descritiva das características físicas e químicas das amostras de solo do Estado da Paraíba

Mesorregião	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	P mgdm ⁻³	Na	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	t	T	V -----%-----	m	CO -----g kg ⁻¹ -----	Areia	Silte	Argila	
				----- cmol _c dm ⁻³ -----															
Litoral (n=16)	5,0	4,0	4,6	0,08	0,15	2,2	1,4	0,68	6,13	3,8	4,5	10,0	36,4	25,0	16,9	809	65	125	
Agreste (n=30)	5,7	4,6	34,4	0,13	0,35	3,9	3,6	0,35	3,85	8,1	8,4	11,9	62,5	8,3	11,4	664	121	214	
Borborema (n=17)	6,0	4,9	21,8	0,31	0,45	5,5	3,9	0,10	2,66	10,2	10,3	12,8	75,9	1,9	10,1	718	92	189	
Sertão (n=31)	6,0	4,9	17,8	0,11	0,43	5,9	2,6	0,10	2,79	9,1	9,2	11,9	72,8	1,6	10,7	623	176	201	
Média	5,7	4,7	21,6	0,14	0,36	4,6	2,9	0,27	3,67	8,1	8,3	11,7	63,9	7,8	11,9	685	125	190	
Mediana	5,8	4,7	5,8	0,08	0,33	3,7	2,2	0,10	3,04	6,4	6,6	9,8	71,0	1,5	9,8	727	96	162	
Mínimo	3,9	2,8	0,9	0,02	0,02	0,2	0,1	0,05	0,21	0,6	1,7	3,7	8,3	0,2	2,3	152	19	40	
Máximo	7,2	6,3	485,5	1,69	1,02	25,8	21,8	2,80	15,88	48,5	48,6	51,5	98,0	69,9	39,6	932	485	465	
DP	0,72	0,71	55,9	0,21	0,21	4,4	3,00	0,42	2,54	7,3	7,2	7,08	22,7	14,6	6,6	168	102	98	

DP=Desvio padrão

Ainda quanto à análise química do solo, foi observado que os teores de CO variaram de 2,3-39,6 g kg⁻¹, com valores médios de 11,9 g kg⁻¹. É interessante ressaltar que os baixos valores de CO são explicados pelo fato de que grande parte das coletas terem sido realizadas em áreas de vegetação Caatinga, vegetação predominante no Estado. Salienta-se que a matéria orgânica do solo, mesmo quando em pequena quantidade, também participa ativamente na imobilização dos metais pesados no solo (Silva et al., 2006). Os autores, afirmam que esse comportamento é resultante da geração de sítios de adsorção, presença predominantemente de cargas negativas, que atuam através de ligação iônica (troca de elétrons) e como agente quelante na solução do solo. Por isso, o papel da matéria orgânica na disponibilidade de metais pesados tem sido amplamente investigada (Hettiarachchi et al, 2003; McCauley et al., 2009).

Deve-se ressaltar que, as maiores quantidades de CO foram observados na região Litorânea do Estado (Tabela 3). Este maior aporte de CO se deve a maior quantidade de biomassa vegetal presente na região. Todavia, nesta região, o maior aporte de CO não foi suficiente para predizer os teores de metais e a fertilidade natural dos referidos solos, visto que, possuem menores teores de metais e de P, Na, K, Ca e Mg comparativamente as demais mesorregiões, evidenciando assim, os efeitos do material de origem e das condições climáticas sobre as características dos solos de determinada região.

A partir da análise granulométrica foi verificado que amostras de solos apresentaram texturas desde areia a solos argilosos. As amostras possuem teores médios de 685, 125 e 190 g kg⁻¹ de areia, silte e argila, respectivamente. Solos de textura arenosa são amplamente observados na faixa litorânea da PB (Tabela 3). Solos arenosos não apresentam cargas suficientes para adsorver metais em suas partículas, promovendo redução nos teores desses elementos, com o aumento dessa fração. Segundo Fernandez et al (2007), solos de textura arenosa possibilitam maior mobilidade dos metais pesados.

Portanto, essas variações, estão relacionadas a mudanças no contexto geológico, topográfico e climático do Estado.

4.2 Recuperações dos metais pesados em material de referência certificado

A amostra de referência SRM2711 *Montana Soil*, certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2002) e utilizada para a comparação dos valores de metais obtidos neste estudo, teve seus teores certificados determinados a partir de métodos de extração do teor total, pelo uso de digestões contendo ácido fluorídrico para decomposição dos silicatos do solo ou pela utilização de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios X (NIST, 2002). O método de digestão 3051A, com utilização de HNO₃ e HCl fornecem a determinação dos teores pseudo-totais dos metais pesados. Nesse contexto, o NIST recomenda a comparação de métodos que não utilizam HF (3050, 3051 e suas atualizações) com as recuperações baseadas em valores lixiviados (leachable concentrations) (Biondi et al., 2011).

As taxas de recuperação do solo certificado com base no lixiviado variaram de 73 a 110% (Tabela 4). De modo geral, as taxas de recuperação foram satisfatórias para todos os metais pesados. Recuperações inferiores foram obtidas para Zn e Ni (73 e 85%, respectivamente). Estes resultados asseguram a qualidade dos métodos utilizados na abertura das amostras, indicando a confiabilidade dos resultados obtidos nessa análise.

Tabela 4: Recuperação média (n=4) dos metais pesados no solo de referência padrão 2711- Montana

Metais	Valor	Valor	Recuperação	Recuperação	Recuperação
	determinado	certificado (NIST) ¹	(determinado) ²	por lixiviado ³	base lixiviado (determinado) ⁴
	----- mg kg ⁻¹ -----		-----%-----		
Ag	4,75	4,63 ± 0,39	95	86	110
Ba	169,93	726 ± 38	25	28	88
Cd	38,31	41,7 ± 0,25	92	96	96
Co	7,44	10	74	82	90
Cu	111,54	114 ± 2	100	88	113
Cr	20,61	47	44	43	102
Fe	20273,75	28900 ± 600	72	76	94
Mn	484,05	638 ± 28	79	77	103
Mo	0,00	1,6	0	*	*
Ni	12,86	20,6 ± 1,1	66	78	85
Pb	954,88	1162 ± 31	84	95	89
Sb	13,81	19,4 ± 1,8	78	*	*
Zn	224,29	350,4 ± 4,8	65	89	73

¹ NIST- Montana Soil;

² Recuperação determinado (%)= (valor determinado/ valor certificado) x 100;

³ Recuperação por lixiviado (%)= (valor da mediana do lixiviado - NIST/ valor certificado) x 100;

⁴ Recuperação base lixiviado determinado (%)= (recuperação determinado/ por lixiviado) x 100;

* = Valores não determinados pelo NIST

4.3 Correlação entre teores de metais pesados e atributos de solos da Paraíba.

Os resultados indicam que as variações nos teores naturais de metais pesados, de modo geral, podem ser atribuídos às alterações nos atributos físicos e químicos do solo, com exceção do carbono orgânico (Tabela 5).

Foram estabelecidas correlações significativas ($p < 0,01$) e positivas entre os valores de pH e a maioria dos metais pesados, evidenciando a importância deste parâmetro nos estudos de poluição de solo (Tabela 5) e corroborando as informações obtidas por Costa (2013). Salienta-se que, em solos pH dependentes, o aumento do pH favorece a dissociação de íons H^+ dos grupos OH dos óxidos, aumentando a capacidade de adsorção de metais, bem como, propiciam a sua

precipitação na forma de hidróxidos e carbonatos, tornando-os menos solúveis e disponíveis. A adsorção de ânions ao contrário do que ocorre com os cátions, é geralmente estimulada em ambientes ácidos (McBride, 1994). Adicionalmente, o Al correlacionou-se negativamente com Ba, Co, Cu, Mn, Pb e Zn, e positivamente com o Mo (Tabela 5). Isto se deve, sobretudo, à superfície do solo sofrer protonação e ficar positivamente carregada, contribuindo para a capacidade de troca de ânion. Ressalta-se que este elemento não se correlacionou com nenhum outro atributo do solo.

Santos & Alleoni (2013), avaliando os teores naturais de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia, também reconhecem a importância do pH sobre a quantidade de metais pesados nos solos, atribuindo aos solos ácidos (pH variando entre 4,3-6,2) os baixos níveis de metais pesados.

Du Laing et al. (2007) afirmam que a redução do pH do solo pode aumentar a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados, corroborando assim os resultados obtidos neste estudo. Zeng et al. (2011) verificaram que o pH do solo exerce forte influência na disponibilidade dos elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn.

Tabela 5: Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais pesados e os atributos químicos e físicos dos solos do Estado da Paraíba.

Variáveis	pH	Al	CTC (t)	CO	Areia	Silte	Argila
Ag	-0,12 ^{ns}	0,14 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	0,03 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	0,06 ^{ns}	0,23 ^{ns}
Ba	0,56**	-0,37**	0,66**	0,10 ^{ns}	-0,61**	0,67**	0,34**
Cd	0,13 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	0,18 ^{ns}	0,15 ^{ns}	-0,28**	0,27**	0,19 ^{ns}
Co	0,53**	-0,32**	0,81**	0,13 ^{ns}	-0,75**	0,78**	0,48**
Cu	0,44**	-0,28**	0,56**	0,24 ^{ns}	-0,66**	0,69**	0,42**
Cr	0,37**	-0,15 ^{ns}	0,64**	0,23 ^{ns}	-0,61**	0,49**	0,53**
Mn	0,44**	-0,30**	0,51**	0,05 ^{ns}	-0,59**	0,69**	0,30**
Mo	-0,26 ^{ns}	0,38**	-0,19 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	0,14 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	-0,14 ^{ns}
Ni	0,41**	-0,20 ^{ns}	0,69**	0,17 ^{ns}	-0,59**	0,55**	0,43**
Pb	0,37**	-0,29**	0,28**	0,17 ^{ns}	-0,57**	0,51**	0,45**
Sb	0,18 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	0,46**	0,23 ^{ns}	-0,56**	0,40**	0,53**
Zn	0,50**	-0,34**	0,54**	0,15 ^{ns}	-0,65**	0,65**	0,43**

**Significativo a 1% de probabilidade; ^{ns} Não significativo.

O carbono orgânico (CO) não contribuiu de forma significativa para a avaliação da variação geral dos teores de metais pesados por não correlacionar significativamente com nenhum metal pesado analisado (Tabela 5). Resultados semelhantes foram obtidos para os solos de Mato Grosso e Rondônia (Santos, 2011). Contudo, para solos de Pernambuco, a matéria orgânica correlacionou-se positivamente com os teores de Zn, Cu, Ba e Pb (Biondi, 2010); tendência explicada pela afinidade destes elementos com a fração matéria orgânica do solo (Melo et al., 2008, Silva & Vitti, 2008). É interessante lembrar que a influência da matéria orgânica do solo sobre os teores naturais de metais não é apenas dependente do seu conteúdo, mas também de seus componentes. Segundo McCauley et al. (2009), a matéria orgânica pode fornecer produtos químicos orgânicos para a solução do solo que pode servir de quelatos e aumentar a disponibilidade de metais para as plantas.

A CTC (t) correlacionou-se significativamente ($p < 0,01$) e positivamente com a maioria dos metais pesados analisados, exceção a Ag, Cd e Mo. Vale destacar que, estes elementos, não se correlacionaram com a maioria das variáveis analisadas (Tabela 5); possivelmente devido ao grande número de amostras com teores abaixo do limite de detecção. Neste sentido, a CTC(t) é um parâmetro que exerce forte influência sobre a retenção e disponibilidade de metais pesados no solo. Os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com relatos por Jalali & Jalali (2011). Salienta-se que o Co foi o metal que melhor se correlacionou ($r = 0,81$) com a CTC (t), corroborando os resultados obtidos por Costa (2013).

Quanto à análise granulométrica, foram obtidas correlações inversas entre os teores de metais pesados e a fração areia (Tabela 5), corroborando a Devesa-Rey et al. (2011) e Costa (2013), que destacaram que as correlações negativas entre os metais e a fração areia deve-se a assembleia mineralógica dos solos, constituída essencialmente por feldspatos e quartzo. Em contrapartida, foram observadas correlações significativas e positivas entre os metais e as frações silte e argila do solo, exceto Ag, Cd e Mo. Resultados similares foram obtidos por Costa (2013), ao verificar associações positivas destas frações com a maioria dos metais, exceto Sb. As concentrações de metais tende a ser maior em solos com teor de argila mais elevado, devido à capacidade dos argilominerais adsorverem cátions (Rodríguez-Martín et al., 2008).

De modo geral, houve tendência a maiores correlações na fração silte comparativamente as demais frações do solo (Tabela 5). Destacando assim, sua importância em estudos de disponibilidade e mobilidade de metais pesados. Klamt & Van Reeuwijk (2000), afirmam que a correlação existente entre silte e metais se deve a presença de minerais de argila e óxidos de Fe e Mn associados, formando agregados do tamanho de silte. Neste estudo, é interessante lembrar que a fração argila é tão importante quanto à fração silte. A maior correlação observada entre os metais e a fração argila foi com o Fe ($r=0,63$).

Zhao et al. (2007) verificaram que para os solos da Inglaterra e país de Gales, a textura do solo exerce forte influência sobre a concentração de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Zn), sendo 3,5 vezes maior em solos argilosos que arenosos. Paye et al. (2012), verificaram que a distribuição dos metais pesados em solos do Espírito Santo foi influenciado fortemente pelos teores de Fe, Mn, Ti, silte + argila e carbono orgânico.

A análise de correlações de Person também foi realizada entre os metais pesados (Tabela 6). De modo geral, houve correlações significativas ($p < 0,01$) e positivas entre os metais pesados, com exceção da Ag e Mo. Salienta-se que estes metais não se correlacionaram com nenhum outro metal pesado.

Foram observadas estreitas correlações positivas ($p < 0,01$) entre Fe e Mn com todos os metais pesados, exceto Mo e Cd (Tabela 5). Correlações próximas entre Fe e Mn sugere elevada afinidade geoquímica entre ambos, podendo, inclusive, esses elementos indicarem indiretamente os teores de outros metais. Resultados similares foram obtidos por Zeng et al. (2011). Diversos trabalhos têm mostrados que os óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn são considerados excelentes amenizantes e barreiras geoquímicas para metais em solos minerais (Becquer et al., 2006; Jones & Jacobsen, 2009; Friedrich et al., 2011). Análise geoquímica de solos da Inglaterra e país de Gales revelou forte associação entre Co, Cr e Ni com Al e Fe (Zhao et al., 2007).

O Cr estabeleceu correlações ($p < 0,01$) mais estreitas ($r \geq 0,60$) com o Ni ($r=0,96$), Co ($r=0,83$), Sb ($r=0,81$), Cu ($r=0,80$) e Fe ($r=0,70$). Bini et al. (2011), ao estudar as correlações entre os metais pesados em solos da Itália, verificou que o Cr correlacionou positivamente apenas com Ni ($r=0,92$), Zn ($r=0,62$) e Fe ($r=0,61$).

O Cu além se correlacionar com o Cr ($r=0,80$), apresentou estreita relação com Ni ($r=0,84$), Co ($r=0,83$), Fe ($r=0,80$), Mn ($r=0,70$), Sb ($r=0,69$), Zn ($r=0,68$), Pb ($r=0,66$) e Cd ($r=0,62$), indicando a afinidade geoquímica entre esses metais (Tabela 6). Biondi (2011a), também verificou correlações positivas do Cu com o Zn ($r=0,78$), Co ($r=0,81$) e Ni ($r=0,73$).

O Cd correlacionou-se positivamente com a maioria dos metais pesados analisados (Tabela 6), corroborando McDowell et al. (2013), que ao avaliar os teores de Cd em solos da Nova Zelândia observou correlações positivas do Cd com Ba ($r=0,32$), Cr ($r=0,33$), Cu ($r=0,48$), Pb ($r=0,38$), Mn ($r=0,43$), Zn ($r=0,47$) e Ni ($r=0,51$).

Tabela 6: Coeficiente de correlação de Pearson entre os teores de metais pesados dos solos do Estado da Paraíba.

Metais	Ag	Ba	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
Ag	1,00												
Ba	-0,07 ^{ns}	1,00											
Cd	-0,05 ^{ns}	0,29**	1,00										
Co	0,05 ^{ns}	0,68**	0,35**	1,00									
Cu	0,15 ^{ns}	0,57**	0,62**	0,83**	1,00								
Cr	0,04 ^{ns}	0,41**	0,48**	0,83**	0,80**	1,00							
Fe	0,35**	0,58**	0,28**	0,78**	0,80**	0,70**	1,00						
Mn	0,51**	0,56**	0,20**	0,72**	0,70**	0,45**	0,73**	1,00					
Mo	-0,05 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	-0,19 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	1,00				
Ni	-0,03 ^{ns}	0,44**	0,53**	0,88**	0,84**	0,96**	0,66**	0,50**	-0,11 ^{ns}	1,00			
Pb	0,11 ^{ns}	0,36**	0,49**	0,52**	0,66**	0,54**	0,67**	0,54**	-0,17 ^{ns}	0,54**	1,00		
Sb	0,30**	0,17 ^{ns}	0,53**	0,65**	0,69**	0,81**	0,66**	0,50**	-0,05 ^{ns}	0,80**	0,65**	1,00	
Zn	-0,12 ^{ns}	0,68**	0,43**	0,70**	0,68**	0,54**	0,68**	0,53**	-0,23 ^{ns}	0,57**	0,71**	0,41**	1,00

**Significativo a 1% de probabilidade; ^{ns} Não significativo

O Pb correlacionou-se positivamente com a maioria dos metais pesados analisados, no entanto, apresentaram maior afinidade com Zn ($r=0,71$), Cu ($r=0,66$) e Sb ($r=0,65$) (Tabela 6). Gjoka et al. (2011) ao estudarem os valores de referência para os metais Cd, Cr, Ni, Pb, Zn e Cu em solos da Tirana, encontrou correlações significativas ($p<0,01$) do Pb apenas com o Zn ($r=0,83$) e Cd ($r=0,82$). Segundo

Kabata-Pendias (2011), o Cd raramente ocorre na natureza de forma pura, aparecendo associado com Pb e Zn.

4 4 Teores naturais dos solos do Estado da Paraíba

Os teores naturais dos metais pesados encontrados para os solos do Estado da Paraíba (Tabela 7), de forma geral, foram relativamente baixos e inferiores aos reportados para solos de outros países e Estados da Federação. Os baixos teores naturais obtidos podem estar relacionados com o material de origem, pedogênese e as características físicas e químicas dos solos da região. Os teores naturais de metais pesados no solo refletem os teores do material de origem, com exceção dos casos de intensa deposição por fontes antrópicas (Alloway, 1990; Ma et al., 1997; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Alleoni et al., 2005, Costa, 2013).

É importante destacar que o contexto geológico paraibano é formado, predominantemente, por rochas cristalinas pré-cambrianas, as quais ocupam mais de 80% do seu território, constituídos predominantemente por gnaisses, ocorrendo sempre associado à micaxisto e granitos; sendo o restante da área ocupado por manto de sedimentos Terciários e Quaternários (CPRM, 2002). Segundo Paye et al (2012), esse material geológico, também reflete os baixos teores naturais de metais pesados encontrados nos solos do Estado do Espírito Santo. Neste contexto, os menores teores de metais pesados observados nos solos da Paraíba, confirma a hipótese de que o material de origem, provenientes de rochas criatalinas e sedimentares exerce grande influencia sobre a pobreza de metais pesados nos solos.

Os resultados obtidos indicam que a porção litorânea do Estado apresenta menores teores de metais pesados quando comparado às demais mesorregiões, com exceção do Mo (Tabela 7). Estes valores inferiores devem-se provavelmente a natureza do material de origem, composta essencialmente por sedimentos arenosos inconsolidados do Grupo Barreiras (CPRM, 2002). Segundo Sterckeman et al. (2004), nos sedimentos mais grossos, onde ocorre predomínio de quartzo e feldspatos, observa-se redução nos teores de metais pesados devido ao efeito diluição. É interessante lembrar que as condições climáticas, e mais

especificamente, o alto índice pluviométrico da região, possui papel imprescindível na distribuição dos metais nos solos, visto que, favorece a perda por lixiviação desses elementos no ambiente.

A abundância natural dos metais pesados nos solos da Paraíba seguiu a seguinte ordem decrescente: Fe > Mn > Ba > Cr > Zn > Ni > Cu > Pb > Co > Sb > Cd > Ag > Mo (Tabela 7). Em geral, a distribuição natural de metais pesados para solos deste Estado foram equivalentes aos relatados para solos de referência de Pernambuco (Biondi, 2010). Resultados bastante semelhantes foram obtidos nos solos do Espírito Santo, que seguiu a seguinte ordem decrescente: Mn > Cr > Zn > Pb > Co > Ni > Cu > Mo (Paye et al., 2010). Segundo estes autores, os teores totais dos metais nos solos do Espírito Santo, dentro de certos limites, são reflexos do grau de intemperismo e da intensidade da lixiviação do que a composição química do material de origem.

Tabela 7: Teores naturais de metais pesados dos solos do Estado da Paraíba

Mesorregiões	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn	Fe
	-----mg kg ⁻¹ -----												g kg ⁻¹
Litoral (n=16)	<LD	16,94	0,05	0,37	8,84	3,31	46,81	0,07	2,07	4,52	0,25	7,53	5,95
Agreste (n=30)	0,06	71,48	0,07	6,14	31,86	9,81	268,96	<LD	12,07	8,68	0,41	19,71	14,54
Borborema(n=17)	0,03	69,58	0,05	5,74	23,01	10,12	251,75	<LD	9,79	5,90	0,31	14,74	14,11
Sertão (n=31)	0,04	68,43	0,07	8,83	37,32	14,32	391,14	<LD	18,93	10,63	0,57	20,40	18,15
Média	0,04	60,85	0,06	5,97	28,14	10,25	268,33	0,01	12,22	8,11	0,42	16,97	14,31
Mediana	<LD	46,34	0,04	3,57	15,56	5,75	199,33	<LD	4,39	7,10	0,24	15,33	11,36
Mínimo	<LD	0,00	<LD	<LD	0,36	<LD	0,55	<LD	0,14	0,74	<LD	2,15	0,13
Máximo	1,41	336,25	0,84	44,89	266,08	81,98	2608,75	0,43	156,73	33,00	4,26	44,43	51,61
Desvio Padrão	0,17	60,78	0,12	7,27	38,31	12,33	336,67	0,06	22,79	5,46	0,67	11,01	10,86
Ordens de solos	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn	Fe
-----mg kg ⁻¹ -----												g kg ⁻¹	
Neossolos (n=21)	0,09	54,58	0,03	5,80	20,81	10,59	337,44	< LD	9,43	6,80	0,23	14,95	13,46
Luvissolos (n=25)	< LD	69,08	0,08	7,17	39,44	13,09	270,06	< LD	17,91	9,63	0,61	14,14	17,53
Cambissolos(n=6)	< LD	89,80	0,17	7,17	20,55	11,78	354,39	< LD	10,67	11,44	0,46	23,66	14,79
Argissolo (n=21)	< LD	50,98	0,05	3,68	16,08	7,30	210,35	0,02	5,31	8,45	0,24	16,25	14,79
Latossolos (n=7)	0,24	5,86	0,06	0,79	27,32	3,15	30,55	0,68	2,98	5,98	0,68	9,53	14,10
Planossolos (n=9)	< LD	97,65	0,07	8,50	33,96	11,80	322,48	0,34	16,76	5,65	0,34	15,99	12,68

<LD= Valores abaixo do limite de detecção (Cd= 0,07 µg L⁻¹; Co= 0,25 µg L⁻¹; Cu= 0,9 µg L⁻¹; Mo= 2 µg L⁻¹ e Sb= 4 µg L⁻¹).

4.4.1 Prata (Ag) e molibdênio (Mo)

Os teores naturais de Ag e Mo situaram-se abaixo do limite de detecção (<LD) do método para aproximadamente 92% das amostras de solo analisadas (Apêndice 2), corroborando os resultados obtidos por Fabricio Neta (2012) para solos de Fernando de Noronha. Este fato está relacionado à distribuição desses elementos na natureza. Resultados compilados em Kabata-Pendias (2011) indicam que os valores de Mo no mundo variaram de 0,9 a 1,8 mg kg⁻¹, com teor médio de 1,1 mg kg⁻¹, sendo este valor bastante semelhante à sua distribuição na crosta da Terra (1,5 mg kg⁻¹).

O valor global do teor de Ag para diferentes solos é estimado em 0,13 mg kg⁻¹, com valores médios variando de 0,05 a 0,13 mg kg⁻¹ para diversos países do mundo (Kabata-Pendias, 2011). O teor médio para Ag foi de 0,04 mg kg⁻¹ (Tabela 7), sendo esses valores inferiores aos relatados por Costa (2013). Contudo, a autora afirma que os altos teores de Ag (0,58 mg kg⁻¹) encontrados para solos do Rio Grande do Norte devem estar relacionados a presença de elevados teores de Fe e Mn. Diferentemente das demais amostras, o Neossolo Litólico (amostra 71), localizado no município de Santana dos Garrotes, desenvolvido sobre suite máfica (gabro e diorito), excedeu em quase 10 vezes (Tabela 7) aos valores máximos reportados por Kabata-Pendias (2011). Salienta-se que os maiores teores de Ag e Mo foram encontrados para ordem dos Latossolos (Tabela 7).

4.4.2 Bário (Ba)

Os teores de Ba variaram entre 0-336,25 mg kg⁻¹, com média de 60,85 mg kg⁻¹ (Tabela 7). Os teores médios foram superiores à média determinada por Costa (2013) e inferiores aos obtidos por Biondi et al. (2011b) e por Fabricio Neta (2012). Kabata-Pendias (2011) reportam teores médios de Ba em solos do mundo variando de 10-1500 mg kg⁻¹, sendo estes valores bastante semelhantes aos reportados para o próprio material de origem.

Os teores de Ba variaram nas diferentes regiões fisiográficas do Estado, sendo as menores médias observadas no Litoral (16,96 mg kg⁻¹) em solos derivados de rocha sedimentar. Marques et al. (2004), avaliando solos do

cerrado brasileiro sob diferentes materiais de origem, também constataram menores teores de Ba (33 ± 38 mg kg⁻¹) para solos derivados de rocha sedimentares. Em contrapartida, as demais regiões fisiográficas apresentaram valores similares, com valores de 71,48; 69,58 e 68,43 para o Agreste, Borborema e Sertão, respectivamente (Tabela 7). Estas semelhanças são justificadas possivelmente pela semelhança do material de origem, constituído essencialmente por gnaisses em associação com micaxisto e granitos. Biondi et al. (2011b) também constataram diferenças nos teores de Ba nas diferentes regiões fisiográficas, obtendo valores mais expressivos na Zona da Mata (129,2 mg kg⁻¹).

Os processos pedogenéticos exercem forte influência sobre os teores de Ba, variando entre as ordens de solo (Tabela 7), obedecendo a seguinte sequência: Planossolos > cambissolo > Luvissoles > Neossolo > Argissolo > Latossolo. Nesse contexto, solos mais intemperizados tendem a apresentar menores teores de Ba. Os resultados corroboram Pérez et al (1997), que ao analisar solos distribuídos nas cinco regiões do país, verificaram que a ordem dos Latossolos e Argissolos possuem tendência a apresentarem valores mais baixos. Fabricio Neta (2012), ao analisar os teores de Ba para o Arquipélago Fernando de Noronha observou que a ordem dos Cambissolos apresentaram teores de Ba superiores a ordem dos Luvissoles, corroborando as informações obtidas neste estudo.

Savazi (2008) indica que os teores de Ba provem do intemperismo de fontes naturais e ocorre em minerais como a barita ou feldspatos. Nestes minerais ocorre presença de Ba como substituto do K na estrutura do mineral.

4.4.3 Cobalto (Co)

Os teores de Co apresentaram uma ampla faixa de variação (desde abaixo do limite de detecção até 44,89 mg kg⁻¹), com valor médio de 5,97 mg kg⁻¹ (Tabela 7). Este valor situa-se abaixo do verificado por Fabricio Neta (2012), para solos do Arquipélago Fernando de Noronha e por Costa (2013), para solos do Estado do Rio Grande do Norte. Contudo, foram superiores aos obtidos para o Estado de Pernambuco (Biondi et al., 2011a).

As ordens de solo exerceram influencia marcante nos teores de metais pesados, e estes são dependentes das características físicas e químicas do

solo. Salienta-se que a abundância de Co nos solos seguiu a seguinte sequência: Planossolos (8,50 mg kg⁻¹), Cambissolo e Luvisolo (7,17 mg kg⁻¹), Neossolo (5,8 mg kg⁻¹), Argissolo (3,68 mg kg⁻¹) e Latossolo (0,79 mg kg⁻¹). Os solos do Espírito Santo seguiram a seguinte ordem: Neossolo (10,7 mg kg⁻¹), Argissolo (9,8 mg kg⁻¹), Latossolo (9,06 mg kg⁻¹) e Cambissolo (4,45 mg kg⁻¹) (Paye et al., 2010).

4.4.4 Cromo (Cr)

O teor natural de Cr variou de 0,36-266,08 mg kg⁻¹ (Tabela 7), valores esses que se encontram dentro da faixa de variação do elemento em solos do mundo (5-1500 mg kg⁻¹) (Alloway, 1990). Segundo Kabata-Pendias (2011), valores mais expressivos desse elemento são encontradas em rochas máficas e nos sedimentos argilosos, podendo as rochas ultramáficas atingir mais de 3000 mg kg⁻¹ de Cr. Por exemplo, em Fernando de Noronha, um Cambissolo Háplico desenvolvido de rochas basálticas apresentou teor de 850,38 mg kg⁻¹ de Cr (Fabricio Neta, 2012).

O teor natural médio (28,14 mg kg⁻¹) foi ligeiramente superior ao relatados por Costa (2013) (26,55 mg kg⁻¹), Fadigas et. (2010) (26,8 mg kg⁻¹) e por Biondi (2010)(27,14 mg kg⁻¹), porém ainda baixos quando comparados com os resultados dos solos do Mato Grosso e Rondônia (39,48 mg kg⁻¹) (Santos & Alleoni, 2013).

Os valores de Cr variaram nas diferentes regiões fisiográficas com médias de 37,32; 31,86; 23,01 e 8,84 mg kg⁻¹ para as regiões do Sertão, Agreste, Borborema e Litoral, respectivamente (Tabela 8). Resultados antagônicos foram obtidos para os solos de Pernambuco, com médias de 75,88; 40,02 e 23,49 mg kg⁻¹ para as regiões da Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente. Nesse contexto, o material de origem tem papel crucial nos teores de metais pesados.

O solo que apresentou o menor valor (0,36 mg kg⁻¹) foi o Neossolo Quartzarênico da região Litorânea (amostra 3), que esta associado aos menores teores de argila e a natureza do material de origem (sedimentos arenosos). Já o maior teor do elemento (266,08 mg kg⁻¹) foi obtido para o Luvisolo (amostra 67). Este valor ultrapassou o valor de investigação estabelecido para o cenário agrícola (CONAMA, 2009). Costa (2013)

verificaram que para os solos do Rio Grande do Norte os maiores teores foram observados nos solos mais argilosos desenvolvidos sobre sedimentos calcários. Nesse sentido, o material de origem e os processos pedogenéticos refletem os teores de Cr nos solos da PB.

4.4.5 Cádmio (Cd) e Antimônio (Sb)

Os baixos teores naturais médios de Cd e Sb (0,06 e 0,42 mg kg⁻¹, respectivamente) são provenientes dos vários valores abaixo do limite de detecção (Apêndice 2). Os teores naturais abaixo do limite de detecção também foram verificados para os solos de São Paulo (CETESB, 2001), Espírito Santo (Paye et al, 2010) e Rio Grande do Norte (Costa, 2013). Nesse sentido, os baixos valores nos solos estão relacionados à abundância desses elementos na natureza. Segundo Kabata-Pendias (2011), o teor médio de Cd e Sb na crosta da Terra é estimada em 0,1 e 0,2 mg kg⁻¹, respectivamente.

O teor médio de Cd (0,06 mg kg⁻¹) nos solos da Paraíba encontra-se dentro da faixa apresentada por McBride (1994), compreendidos entre 0,06 e 0,1 mg kg⁻¹. McDowell et al. (2013), verificaram que para solos da Nova Zelândia, os teores de Cd variaram desde abaixo do valor de detecção até 0,61 mg kg⁻¹, com valor médio de 0,23 mg kg⁻¹. Os valores de base encontradas para solos da Itália variaram de 0,02-1,54 mg kg⁻¹ (Albanese et al., 2007).

É interessante lembrar que em condições ácidas, o Cd aumenta sua solubilidade e é pouco adsorvido pelos colóides orgânicos e minerais do solo, principalmente devido à sua baixa afinidade geoquímica com os óxidos de Fe e Mn (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Nessas condições, a mobilidade do Cd e as perdas por lixiviação são estimuladas, sendo determinantes para os teores no solo, conforme ressaltado por Oliveira & Matiazzo (2001).

Segundo McBride (1994), em pH abaixo de 6,0 o íon Cd⁺² encontra-se livre em solução, formando ligações fracas com a matéria orgânica e óxidos, o que provoca uma média a alta solubilidade, entretanto, em pH acima de 7,0 pode formar co-precipitados com CaCO₃ ou precipitar na forma de CdCO₃ ou fosfato de Cd, limitando assim sua solubilidade. Todos esses fatores contribuem para os baixos teores de Cd nos solos do Estado da Paraíba em condições naturais.

Campos et al (2013), avaliando os teores naturais de Cd em solos do bioma Cerrado, observaram diferenças entre as sub-regiões, decrescendo na seguinte ordem: Leste de Góias ($2,45 \mu \text{ kg}^{-1}$), Triângulo Mineiro ($1,88 \mu \text{ kg}^{-1}$) e nordeste Mineiro ($1,16 \mu \text{ kg}^{-1}$). Neste mesmo estudo, os autores, verificaram que o maior valor foi registrado no Cambissolo da sub-região do leste de Góias e o menor foi apresentado pelo Neossolo Quartzarênico. Resultados semelhantes foram obtidos neste estudo, onde os Cambissolos apresentaram valores superiores às demais ordens de solo (Tabela 7).

A amostra 67 (Luvissoleto), localizada no município de Juru, desenvolvido a partir de rochas cristalinas (granito, migmatito, quartzito, xisto, calcário cristalino e filito) apresentou teores máximos de Cd ($0,84 \text{ mg kg}^{-1}$) e Sb ($4,26 \text{ mg kg}^{-1}$). É interessante lembrar que o valor de Sb excedeu ao valor de prevenção (2 mg kg^{-1}) proposto pelo CONAMA (2009). Segundo Kabata-Pendias (2011), o conteúdo de Sb não difere muito entre as ordens de solos, mas mostra uma tendência a concentrar-se em Cambissolos. No entanto, neste estudo, os maiores valores foram obtidos para a ordem dos Latossolos (Tabela 7). Costa (2013) atribuiu a maior disponibilidade de Cd dos solos do Rio Grande do Norte a presença de rochas máficas.

4.4.6 Cobre (Cu)

Os solos apresentaram teores naturais de Cu ($10,25 \text{ mg kg}^{-1}$) superiores aos determinados para o Estado de Pernambuco ($7,15 \text{ mg kg}^{-1}$) (Biondi et al., 2011a). Contudo, o valor foi inferior ao relatado por Fabricio Neta (2012) para solos de Fernando de Noronha. Estes resultados refletem a pequena quantidade deste metal nos materiais de origem dos solos da Paraíba, compostos, predominantemente, por rochas metamórficas e sedimentares.

Oliveira & Costa (2004), analisando metais pesados em uma topossequência do Triângulo Mineiro, encontraram valores similares para solos originados de gnaiss. Campos et al. (2003), avaliando Latossolos de diferentes regiões do País e desenvolvidos a partir de vários materiais de origem, observaram teores de Cu variando entre $3-238 \text{ mg kg}^{-1}$, atribuindo os maiores teores a solos provenientes de rochas máficas.

Hugen et al. (2013), estudando os teores naturais de Cu em solos de Santa Catarina observaram menores concentrações de Cu ($0,3$ e 2 mg kg^{-1}) em

solos desenvolvidos sobre sedimentos arenosos e granito, respectivamente. Neste mesmo estudo, solos derivados de andesito basalto e de basalto apresentaram concentrações de Cu relativamente altas (213,3 e 149,1 mg kg⁻¹, respectivamente).

Os valores de Cu variaram nas diferentes regiões fisiográficas com médias de 3,31; 9,81; 10,12 e 14,32 mg kg⁻¹ para as regiões Litoral, Agreste, Borborema e Sertão, respectivamente (Tabela 7). Nesse sentido, os baixos teores da região litorânea se devem a natureza sedimentar do material de origem e a influência da pedogênese. A comparação entre as ordens de solos evidenciou que os teores de Cu obedeceu a seguinte ordem: Luvisolo > Planossolo > Cambissolo > Neossolo > Argissolo > Latossolo (Tabela 7). Neste sentido, solos mais intemperizados apresentam teores inferiores de Cu. O Luvisolo coletado no Sertão do Estado (amostra 67), localizado no município de Juru, apresentou Cu (81,98 mg kg⁻¹) em teor superior ao valor de prevenção (60 mg kg⁻¹), indicado pelo CONAMA, sem contudo, alcançar os valores de investigação para seus três cenários (CONAMA, 2009).

4.4.7 Ferro (Fe) e manganês (Mn)

O Fe e Mn são os metais pesados mais abundantes na Litosfera, especialmente o Fe (Jones & Jacobsen, 2009). Os teores de Fe variaram entre 0,13-51,61 g kg⁻¹, com valor médio de 14,31 g kg⁻¹. Estes valores encontra-se dentro da faixa (0,003 e 227 g kg⁻¹) apresentada por Burt et al. (2003) para solos dos EUA. Aproximadamente 96% das amostras continham teores de Fe ≤ 40 g kg⁻¹, teor considerado baixo (Melfi et al., 1979). Esses teores são consistentemente inferiores aos reportados por Caires (2009) que analisou solos de Minas Gerais desenvolvidos sobre rochas máficas e ultramáficas.

Caires (2009) avaliando os teores naturais de metais em solos de Minas Gerais observou que os Latossolos apresentaram significativamente os maiores teores de Fe (79,07 g kg⁻¹) em relação aos Cambissolos (38,35 g kg⁻¹) e Argissolos (34,63 g kg⁻¹). Contudo, para este elemento os maiores teores foram obtidos para ordem do Luvisolo (Tabela 7).

Os teores Mn variaram entre 0,55 e 2608,75 mg kg⁻¹. Estes valores encontra-se dentro da faixa (12-3410 mg kg⁻¹) reportada para solos da Itália (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). De acordo com Kabata-Pendias (2011), os

teores de Mn pode chegar a 4000 mg kg^{-1} , principalmente nos Cambissolos, variando entre 800 e 1000 mg kg^{-1} , corroborando os resultados obtidos neste estudo.

Os maiores teores de Fe e Mn foram encontrados na região do Sertão, com valores médios de $18,15 \text{ g kg}^{-1}$ e $391,14 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Estes valores devem-se, provavelmente, a natureza do material de origem (gnaisses). Todavia, Biondi et al (2011a), observaram que os maiores teores de Fe foram encontrados na Zona da Mata ($21,42 \text{ g kg}^{-1}$).

4.4.8 Níquel (Ni)

Os solos da PB apresentaram teores naturais de Ni ($10,25 \text{ mg kg}^{-1}$) superiores aos determinados para o Estado da Pernambuco (6 mg kg^{-1}) (Biondi et al., 2011a). Os baixos teores de Ni são reflexos do material de origem, composto essencialmente por gnaisses e rochas sedimentares. Elevados teores de Ni foram relatados para solos desenvolvidos sobre rochas máficas e ultramáficas (Gasser et al, 1995; D'Amico et al., 2008; Fabricio Neta, 2012).

Campos et al. (2003), avaliando Latossolos de diferentes regiões do País e desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem, observaram teores de Ni variando entre $3-45 \text{ mg kg}^{-1}$, atribuindo os maiores teores a solos provenientes de rochas máficas.

Segundo Kabata-Pendia (2011), o Ni é bastante abundante em todas ordens de solos, e seu maior acúmulo é observado nos Cambissolos e solos influenciados por calcários. Contudo, neste trabalho, observou-se que o Ni apresentou comportamento semelhante ao Cu, variando em função da ordem de solo, obedecendo a seguinte ordem: Luvisolo > Planosolo > Cambissolo > Neossolo > Argissolo > Latossolo (Tabela 7).

4.4.9 Chumbo (Pb) e Zinco (Zn)

Os teores de Pb e Zn apresentaram uma ampla faixa de variação: $0,74-33 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb e $2,15-44,43 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Zn, com valores médios de $8,11$ e $16,97 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 7). Os teores de Pb e Zn foram considerados baixos em comparação aos resultados obtidos para solos de Pernambuco (2010) e para os solos do Rio Grande do Norte (Costa, 2013).

GjoKa et al (2011) avaliando os teores naturais de metais pesados em solos da Tirana, obtiveram valores médios de 36,7 mg kg⁻¹ de Pb e 122,1 mg kg⁻¹ de Zn, valores estes superiores aos encontrados nos solos da Paraíba (Tabela 7). Huguen et al. (2013), estudando os teores naturais de Zn em solos de Santa Catarina observaram que solos desenvolvidos sobre granito e micaxisto possuem 13,7 e 20,6 mg kg⁻¹ respectivamente, valores estes que se assemelham aos valores obtidos neste estudo. Esses resultados refletem os baixos teores desses elementos nos materiais de origem dos solos da Paraíba, compostos, predominantemente, por gnaisses (associado a granito e micaxisto) (Brasil, 1972), indicando a necessidade de estudos regionalizados para determinação dos valores naturais desses metais.

Os teores de ambos os elementos variaram nas diferentes regiões fisiográficas, sendo as maiores médias observadas no Sertão (10,63 e 20,40 mg kg⁻¹), no Agreste (8,68 e 19,71 mg kg⁻¹), na Borborema (5,90 e 14,74 mg kg⁻¹) e no Litoral (4,52 e 7,53 mg kg⁻¹), para os elementos Pb e Zn, respectivamente (Tabela 7). Biondi (2011a), estudando os teores de Zn em amostras de 35 solos de referência do Estado de Pernambuco verificaram que os teores do elemento variaram nas três regiões fisiográficas do Estado, sendo as maiores médias observadas na Zona da Mata (30 mg kg⁻¹), seguidas pelo sertão (19,61 mg kg⁻¹) e Agreste (16,70 mg kg⁻¹).

Os Cambissolos e Luvisolos foram as ordens de solos que apresentaram teores mais expressivos de Zn e Pb (Tabela 7). Isto se deve à baixa intensidade de atuação dos processos pedogenéticos e aos atributos do solo como teor e composição da fração argila. Segundo Zhang et al. (2002), solos menos intemperizados são possivelmente mais propensos a apresentarem teores naturalmente maiores de metais.

Salienta-se que os valores máximos de Pb (33 mg kg⁻¹) e Zn (44,43 mg kg⁻¹) estão presentes na amostra 67 (Luvisolo), indicando a possibilidade de riqueza do material de origem (rochas graníticas); corroborando os resultados obtidos por Kabata-Pendias & Pendias (2001).

4.5 Valores de Referência de Qualidade dos solos do Estado da Paraíba

A legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 420/2009, preconiza que os VRQs podem ser estabelecidos com base no percentil 75 ou

90 do universo amostral, retirada as anomalias. Neste estudo foi adotado o percentil 75 (quartil superior), no estabelecimento dos VRQs para o Estado da Paraíba. A escolha do percentil 75 é justificada por assegurar maior segurança ambiental, reduzindo a exposição de seres vivos a ambientes com concentrações elevadas de metais pesados, dada sua reduzida permissividade. Além disso, segundo Biondi (2010) esta é a escolha mais adequada, em razão da determinação dos teores naturais terem sido realizados a partir de uma amostragem aleatória por meio de levantamento exploratório, onde as amostras de solos foram coletadas numa grande extensão territorial.

Através da representação gráfica do boxplot foi avaliada a necessidade de excluir da matriz de dados os valores anômalos (outliers e extremos outliers). O maior número de dados anômalos foram encontrados principalmente para os elementos Ni, Cd, Sb, Cu e Cr (Tabela 8), indicando que a distribuição da concentração destes metais nos solos da PB foi mais heterogênea, ou seja, existem regiões com teores muito acima da média para esses metais, a exemplo, amostra 67 (município de Juru), que possui teores máximos para maioria dos elementos (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb e Zn), sugerindo assim investigações mais detalhadas a respeito da origem de tais valores. Vale salientar que os altos teores destes metais são provavelmente reflexos do material de origem; desenvolvidos do Complexo Riacho Gravatá (metavulcânica básica, muscovita quartzito, xisto, filito e calcário cristalino); suíte granítica-migmatítica (ortognaisse e migmatito granodiorítico) e da suíte granítica calcialcalina com médio a alto potássio (granito e granodiorito grosso a porfiritico) (CPRM, 2002). Adicionalmente, o solo apresenta pH próximo a neutralidade, elevada CTC, alto teor de Fe, Mn e argila, características que conferem maior capacidade de adsorção de metais e menor potencial de lixiviação, corroborando os resultados obtidos por Costa (2013).

Na Tabela 8 são apresentados os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para metais em solos do Estado da Paraíba, obtidas a partir dos percentis 75 e 90, bem como os Valores de Prevenção (VP) e investigação (VI) regulamentados pelo CONAMA (2009). Ao analisar a diferença entre o percentil 75 e 90 constatou-se que caso tivesse selecionado o percentil 90 para determinação do VRQs, estes seriam entre 22 e 46% superiores ao do

percentil 75. Resultados similares foram obtidos por Costa (2013), que encontrou valores entre 23 a 48% superiores ao Percentil 75. Dessa forma, os órgãos ambientais seriam mais permissivos no monitoramento das áreas contaminadas. Todavia, mesmo considerando o percentil 90, os resultados obtidos indicam que nenhum metal pesado apresenta VRQ que exceda os VP e VI (Tabela 8).

Tabela 8: Valores de referência de qualidade (VRQ) para metais pesados em solos do estado da Paraíba e valores de prevenção (VP) e investigação (VI) regulamentados pelo CONAMA (2009)

Metais pesados	n(1)	n(2)	P(75)	P(90)	VP	VI
Ag (mg kg ⁻¹)	94	0	<LD	<LD	0,25	25
Ba (mg kg ⁻¹)	90	4	87,96	117,41	150	300
Cd (mg kg ⁻¹)	87	7	0,06	0,08	1,3	3
Co (mg kg ⁻¹)	91	3	7,93	13,14	25	35
Cu (mg kg ⁻¹)	88	6	11,22	20,82	60	200
Cr (mg kg ⁻¹)	89	5	28,81	48,35	75	150
Fe (g kg ⁻¹)	90	4	18,74	24,07	-	-
Mn (mg kg ⁻¹)	91	3	350,83	504,08	-	-
Mo (mg kg ⁻¹)	94	0	<LD	<LD	30	50
Ni (mg kg ⁻¹)	83	11	9,12	14,44	30	70
Pb (mg kg ⁻¹)	91	3	10,01	14,62	72	180
Sb (mg kg ⁻¹)	87	7	0,39	0,61	2	5
Zn (mg kg ⁻¹)	94	0	23,46	33,65	300	450

n(1) = número de amostras utilizadas para obter os VRQs

n(2) = número de dados anômalos retiradas a partir do boxplot

P(75)= VRQ estabelecido a partir do percentil 75.

P(90)= VRQ estabelecido a partir do percentil 90.

De modo geral, os VRQs obtidos a partir do percentil 75 foram consistentemente inferiores aos compilados por Cancela et al (2004) para solos da Galícia, Espanha, que obtiveram: Cd (2,8 mg kg⁻¹), Cu (42,8 mg kg⁻¹), Cr (79,4 mg kg⁻¹), Mn (1733 mg kg⁻¹), Zn (112,5 mg kg⁻¹) e Fe (49,7 g kg⁻¹). Estudos conduzidos por Costa (2013) para solos do Rio Grande do Norte mostram que os VRQ para solos da Paraíba encontram-se abaixo do

estabelecido por essa autora para a maioria dos metais, exceto para Ba (58,91 mg kg⁻¹) e Sb (0,18 mg kg⁻¹).

Os VRQ obtidos para os solos da Paraíba (Tabela 8) estão abaixo dos valores estabelecidos para os solos de São Paulo (CETESB, 2001), com exceção do Ba. Contudo, o VRQ para este elemento situa-se abaixo do VI estabelecido pelo CONAMA, indicando que os solos avaliados não representam riscos potenciais à saúde humana. Fabricio Neta (2012), estudando os VRQ para o Arquipélago de Fernando de Noronha, verificou que o VRQ para o Ba (834 mg kg⁻¹) superou o VI para o cenário industrial (750 mg kg⁻¹) sugerido pelo CONAMA. Isto demonstra existência de diferenças geomorfológicas, pedológicas e geológicas nos diversos Estados da Federação.

Os VRQ obtidos neste estudo foram superiores aos valores reportados por Paye et al. (2011) para solos do Espírito Santo em relação à Mn (131,69 mg kg⁻¹) e Pb (< 4,54 mg kg⁻¹), e inferiores para os elementos Co (10,21 mg kg⁻¹) e Cr (54,13 mg kg⁻¹). Quanto ao VRQ para Ni foram semelhantes, com valores de 9,12 e 9,17 mg kg⁻¹ para os solos da PB e ES, respectivamente. Contudo, salienta-se que os resultados de Paye et al (2011a) reúne dados obtidos a partir da extração total (método USEPA 3052). Segundo Paye et al (2010) os baixos teores naturais dos metais pesados encontrados nos solos do Estado são reflexos do material de origem (rochas Cristalinas Pré-Cambrianas e sedimentos Terciários e Quaternários). Ressalta-se que, o material de origem do Estado da Paraíba é bastante similar ao material de origem do Estado do Espírito Santo.

Estudos conduzidos por Caires (2009), para solos de Minas Gerais, indicam que os VRQs obtidos para os solos da Paraíba são bem inferiores aos valores estabelecidos por este autor, para todos os metais analisados. A razão deve-se a natureza do material de origem dos solos de Minas Gerais, uma vez que, o Quadrilátero ferrífero é reconhecido mundialmente por suas anomalias geoquímicas e depósitos minerais, ao passo, que o triangulo mineiro, se destaca por ter sido cenário de processos vulcânicos com rochas máficas; enquanto os solos da Paraíba são desenvolvidos a partir de rochas metamórficas e sedimentares (Carvalho Filho et al.,2011).

Os VRQs obtidos neste estudo (Tabela 8) foram superiores aos valores reportados por Santos & Alleoni (2013) para solos do Mato Grosso e Rondônia em relação à Ni ($2,1 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($9,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($3,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e inferiores para os elementos Co ($21,3 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($20,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e Cr. ($44,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Nesse contexto, a variação obtida nos VRQs para metais pesados nos solos da Paraíba deve-se a diferenças na composição do material de origem e a pedogênese dos solos, demonstrando a necessidade de um maior conhecimento das diversidades regionais para a elaboração de normas nacionais.

4.6 Análise multivariada

Para selecionar entre as características em estudo aquelas que melhor representassem tais solos, analisou-se a matriz de correlação de Pearson (Tabela 5) e os resultados da análise de componentes principais (ACP). A correlação de Pearson indicou correlações significativas ($p < 0,01$) entre a maioria das variáveis analisadas, exceto o CO (Tabela 5). Segundo Hair Júnior et al. (2009), para que ocorra a existência de fatores verdadeiros, as variáveis devem apresentar número substancial de correlações maiores ou igual a 0,30.

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica multivariada que possibilita examinar as correlações entre as variáveis e identificar e eliminar aquelas que pouco contribuem para a variação geral (MARDIA et al., 1979). A fim de evitar interferências das unidades de medida nas análises de componentes principais os dados foram padronizados, obtendo-se média = 0 e variância = 1. Nesse sentido, optou-se por excluir o CO das etapas posteriores.

A matriz de dados compostas por 19 variáveis (atributos dos solos e teores de metais pesados) e 94 amostras de solos foram submetidos à ACP, extraindo-se quatro fatores. A proporção acumulada dos quatro fatores conseguiu explicar aproximadamente 77% da variabilidade total dos dados (Tabela 9).

O primeiro fator conseguiu explicar mais de 51% da variância. Esse fator é dominado por alguns dos metais que causam problemas ambientais, tais como: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Sb, indicando que possivelmente a associação entre esses vários metais pesados deve-se a composição do material de

origem. Resultados semelhantes foram obtidos por Bech et al (2005), que ao utilizar a mesma técnica multivariada, associaram as concentrações Cr, Ni, Ba e Cu ao material de origem. Paye et al (2012), avaliando os teores naturais de metais pesados em solos do Espírito Santo através da análise fatorial, verificaram que os teores de Cu e Ni, pode variar, principalmente, em função da textura e do carbono orgânico.

Tabela 9: Eixos fatoriais extraídos de componentes principais para os atributos de solos e metais pesados e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidades.

Variáveis	Eixos fatoriais ⁽¹⁾				Comunalidades
	1	2	3	4	
	Cargas fatoriais ⁽²⁾				
pH	0,15	0,75	-0,10	0,39	0,73
Al	-0,05	-0,88	0,05	-0,11	0,65
CTC (t)	0,24	0,21	-0,17	0,83	0,90
Areia	-0,31	-0,05	-0,22	-0,87	1,00
Silte	0,27	0,26	0,13	0,76	1,00
Argila	0,26	-0,19	0,24	0,69	1,00
Ag	0,01	-0,13	0,94	0,00	0,82
Ba	0,15	0,45	-0,06	0,69	0,83
Cd	0,81	0,07	-0,10	-0,04	0,81
Co	0,54	0,26	0,05	0,73	0,97
Cr	0,78	0,02	-0,02	0,49	0,97
Cu	0,75	0,27	0,18	0,46	0,92
Fe	0,48	0,18	0,43	0,64	0,91
Mn	0,31	0,36	0,58	0,50	0,92
Mo	-0,03	-0,56	-0,19	-0,02	0,25
Ni	0,80	0,09	-0,08	0,48	0,98
Pb	0,67	0,30	0,28	0,24	0,85
Sb	0,82	-0,11	0,28	0,29	0,90
Zn	0,47	0,41	-0,02	0,54	0,82
Autovalores	9,71	2,10	1,53	1,25	-
Variância total (%)	51,12	11,07	8,05	6,58	-
Variância acumulada (%)	51,12	62,19	70,24	76,82	-

⁽¹⁾ Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax

⁽²⁾ Cargas fatoriais $\geq 0,60\%$ foram consideradas significativas

O segundo fator contribuiu com aproximadamente 11% da variação total, sendo caracterizado por cargas positivas e negativas para as variáveis pH em água e Al, respectivamente. Esse grupo relaciona-se a reação do solo. Já o

terceiro fator contribuiu com 8% da variação total, sendo composto exclusivamente pela Ag. O quarto fator explica aproximadamente 7% da variação total, sendo constituído pelos atributos físicos do solo e a CTC(t), além do Fe, Ba e Co. Ressalta-se que a areia variaram inversamente as demais frações do solo. Os resultados obtidos indicam que os teores dos metais pesados, em especial do Ba e Co, pode variar, principalmente, em função da textura do solo e CTC (t), bem como o Fe, elemento bastante presente na fração argila do solo.

5. CONCLUSÕES

1. O material de origem é o fator de formação que mais influência nos teores naturais de metais pesados nos solos da Paraíba.
2. Solos desenvolvidas a partir de rochas do período Cretáceo e por coberturas sedimentares cenozoicas, associado à alta precipitação pluviométrica, baixos valores de pH, CTC(t) e teor de argila confere baixos teores de metais pesados aos solos da Paraíba.
3. Os teores naturais dos metais pesados nos solos da Paraíba seguiu a seguinte ordem decrescente: Fe, Mn, Ba, Cr , Zn, Ni, Cu, Pb, Co, Sb, Cd, Ag e Mo.
4. Os menores teores de Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn foram obtidos para solos da região litorânea do Estado, em razão dos atributos associados à natureza quartzosa do material de origem (rochas sedimentares) e alto índice pluviométrico da região.
5. Os teores naturais de metais pesados obtidos para os solos da Paraíba produziram valores de referência inferiores aos obtidos para Estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio Grande do Norte, com litologia máfica, corroborando o fato de que os teores desses elementos são mais fortemente relacionados aos minerais ferromagnesianos.
6. Os VRQ proposto para solos da Paraíba são: Ag ($< 0,53 \text{ mg kg}^{-1}$), Ba ($87,96 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($0,06 \text{ mg kg}^{-1}$), Co ($7,93 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($11,22 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($28,81 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($18,74 \text{ g kg}^{-1}$), Mn ($359,83 \text{ mg kg}^{-1}$), Mo ($< 0,43 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($9,12 \text{ mg kg}^{-1}$), Sb ($0,39 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($10,01 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($23,46 \text{ mg kg}^{-1}$).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, v.1, p. 299-351, 2000.
- ALBANESE, S.; DE VIVO, B.; LIMA, A.; CICHELLA, D. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). **Journal of Geochemical. Exploration**, v.93, p.21-34, 2007.
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: Da cosmogênese aos solos brasileiros. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M. & SILVA, A.P., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v.4. p.1- 42.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990.
- ALVAREZ, V. V. H.; RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G. COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais- 5ª aproximação**. Viçosa, 1999, 359p.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X., Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p. 271-276, 1992.
- ANDRADE, M. G. De; MELO, V. de F.; SOUZA, L. C. de P.; GABARDO J.; REISSMANN, C. B.. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. II - Formas e disponibilidade para plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.1889-1897, 2009.
- ANTONIADIS, V., ROBINSON, J.S., ALLOWAY, B.J., Effects of short-term pHfluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amendedfield. **Chemosphere**, v. 71, p.759-764, 2008.
- ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.26, p.17-27, 2002.
- ARIAS, M. et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. **Colloid and Interface Science**, v. 288, n.1, p.21-29, 2005.
- ARTAXO, P.; CAMPOS, R.C.; FERNANDES, E.T.; MARTINS, J.V.; XIAO,Z.; LINDQVIST, O.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, M.T; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace elements measurements in the Amazon Basin. **Atmosfera Environmental**, v.34, p.4085-4096, 2000.

- AXE, L.; TRIVEDI, P. Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe e Mn oxides. **Journal Colloid Interface Science**, v.247, p.259-265, 2002.
- BAIZE, D. & STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **Science of the Total Environment**, v. 264, p.127-139, 2001.
- BARRY, G.A.; CHUDEK, P.J.; BEST E.K.; MOODY, P.W. Estimating sludgapplication rates to land based on heavy metal and phosphorus sorption characteristics of soil. **Water Research**, v. 29, p.2031- 2034, 1995.
- BECH, J.; TUME, P.; LONGAN, L.; REVERTER, F. Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent Municipal Districts (Catalonia, Spain). **Environmental Monitoring and Assessment**, v.108, p.309–322, 2005.
- BECQUER, T.; QUANTIN, C.; ROTTE-CAPET, S.; GHANBAJA, J.; MUSTIN, C.; HERBILLON, A.J. Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. **European Journal of Soil Science**, v. 57, p. 200–213, 2006
- BINI, C., SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, v.109, p.125–133, 2011.
- BIONDI, C. M. **Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 67f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciências do Solo – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE).
- BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A do; FABRICIO NETA, A. de B; RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira Ciência do solo**, v. 35, p. 1057-1066, 2011a.
- BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. do; FABRICIO NETA, A. de B. Teores naturais de bário em solos de referência do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira Ciência do solo**, v. 35, p. 1819-1826, 2011b.
- BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 1, p. 247-250, 2008.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. **Mapa Exploratório -Reconhecimento de solos do Estado da Paraíba**, Rio de Janeiro, Sudene, 1972. (Esc. 1:500.000).

- BURT,R.; WILSON, M. A.; MAYS, M. D.; LEE, C.W. Major and trace elements of selected pedons in the USA. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 2109-2121, 2003.
- CAIRES, S. M DE. **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. 321 f. Tese (Doutorado em Agronomia- Solos e Nutrição de Plantas- Universidade Federal de Viçosa.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.van; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, cap.5, p. 89-117, 2001.
- CAMPOS, M.L.; GUILHERME, L.R. G.; MARQUES, J.J.G. de S. M.; CURI, N; ARAÚJO, A. S. A.; MIQUELLUTI, D. J; LOPES, C.; SPIAZZ, F. R. Teores de arsênio e cádmio em solos do bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.37, p.281-286, 2013.
- CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J. & CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in brazilian Latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.34, p.547-557, 2003.
- CAMPOS, M.L; SILVA, F. N. da; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**,v.40, n.4, p. 361-367, 2005.
- CAMPOS, M. C. C & QUEIROZ, S. B. de. Reclassificação dos perfis descritos no levantamento exploratório- Reconhecimento de solos do Estado da Paraíba. **Revista de Biologia e Ciência da Terra**, v.6, n.1, p.45-50, 2006.
- 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**, v.1, p.1–6, 2004.
- CARVALHO, V. G. B de; NASCIMENTO, C. W. A do; BIONDI, C. M. Potencial de fertilizantes e corretivos no aporte de micronutrientes ao solo. **Revista Brasileira de ciência do solo**, v.36, p. 931-938, 2012.
- CARVALHO FILHO, A. de.; CURI, N.; MARQUES, J. J. G de S.; SHINZATO, E.; FREITAS, D. A. F. de; JESUS, E. A. de.; MASSAHUD, R. T. L. R. Óxidos de manganês em solos do quadrilátero ferrífero. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.35, p.793-804, 2011.

- CASAGRANDE, J. C. et al. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 35, n. 15-16, p. 2087-2095, 2004.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DOROTHY C.P. CASARINI et al., São Paulo: **CETESB**, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais).
- CHAVES, L. H. G.; SOUZA, R. S.; TITO, G. A. Adsorção de zinco em Argissolos do Estado da Paraíba: efeito do pH. **Revista Ciência Agronômica**, v.39, p.511-516, 2008.
- CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIANO, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Poll.** v.57, p. 699-712, 1991.
- CHEN, M. & MA, L. Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, 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**, 28:1173-1181, 1999.
- CHEN, M; MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p. 491-499, 2001.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 420**, de 28 de dezembro de 2009.
- CORRÊA, J. C.; BÜLL, L. T.; PAGANINI, W. DA S.; GUERRINI, I. A. Disponibilidade de metais pesados em Latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.3, p.411-419, 2008.
- COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. **In: Fundamentos de química do solo**. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 213-250, 2006.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; SELBACH, P.A. **Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente**. In: Meurer, E.J. Fundamentos de Química do Solo. 2ª ed. Porto Alegre: Gêneses, p. 239-282, 2004.
- COSTA, W. P. L. B da. Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: Valores de Referência de Qualidade e relações geopedológicas. 2013. 121f. Tese (Doutorado em Agronomia- Ciência do solo- Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE).

- CPRM- Serviço Geológico do Brasil. **Geologia e recursos minerais do Estado da Paraíba**. Recife, 2002, 234p.
- D'AMICO M, JULITTA F, PREVITALI F, CANTELLI D. Podzolization over ophiolitic materials in the western Alps (Natural Park of Mont Avic, Aosta Valley, Italy). **Geoderma**, v.146, p.129–37, 2008.
- DEMÉTRIO, C. G. B. **Análise multidimensional para dados de cana-de-açúcar**. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2002. 126p (Tese de Doutorado).
- DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain). **Environmental Monitoring and Assessment**, v.179, p. 371-388, 2011.
- 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**, v. 22, p. 1559-1568, 1991.
- DU LAING, G., VANTHUYNE, D.R.J., VANDECASTEELE, B., TACK, F.M.G., VERLOO, M.G.. Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. **Environmental Pollution**, v.147, p.615-625, 2007.
- EDUARDO, M., LUKE, B., NICHOLAS, W.L., NICHOLAS, M.D., WILLIAM, H., RAFAEL, C. Field sampling of soil pore water to evaluate trace element mobility and associated environmental risk. **Environmental Pollution**, v.159, p.3078-3085, 2011.
- EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 370p, 1999.
- FABRÍCIO NETA, A. de B. **Teores naturais de metais pesados em solos da ilha de Fernando de Noronha**. 2012. 49f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.
- 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 Engenharia Agrícola Ambiental**, v.10, p.699-705, 2006.

- 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**, v.61, p.151-159, 2002.
- FERNANDES, R. B. A.; LUZ, W. V.; FONTES, M. P. F.; FONTES, L. E. F. Avaliação das concentrações de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, n.1, p.81-93, 2007.
- FERNANDEZ, R. O.; CERVERA, J. V. G.; VANDERLINDEN, K.; BOJOLLO, R. C.; FERNÁNDEZ, P. G. Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in soils polluted by Mine Spill. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 178, p.229-243, 2007.
- FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v.18, p.795–804, 2003.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, v.72, n.1, p.37-51, 1996.
- FREITAS, E. V. DE S.; NASCIMENTO, C. W. A. ; GOULART, D. F. ; SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1899-1907, 2009.
- FRIERDICH, A.J.; HASENMUELLER, E.A.; CATALANO, J.G. Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems. *Chemical Geology*, n. 284, p.82–96, 2011.
- GAŁUSZKA, A. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. **Environmental Geology**, v.52, p.861–870, 2007.
- GASSER UG, JUCHLER SJ, HOBSON WA, STICHER H. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. **Canadian Journ of Soil Science**, v.75, p.187–95, 1995.
- GEAGEA, M.L., STILLE, P., GAUTHIER-LAFAYE, F., MILLET, M. Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes. **Environmental Science Technology**, v. 42, p.692-698, 2008.
- GJOKA, F.; FELIX-HENNINGSEN, P.; WEGENER, H.R.; SALILLARI, I.; BEQIRAJ, A. Heavy metals in soils from Tirana (Albania). **Environmental Monitoring Assessment**. v. 172, p.517–527, 2011.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANE, D. Q.; CAMPOS, M. L. Elementos-traço em solos, sedimentos e águas In:

- VIDALTORRADO, P. et al. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.4, p.345-390, 2005.
- GUO, G. L.; ZHOU, Q. X.; KOVAL, P. V.; BELOGOLOVA, G. A. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. **Australian Journal of Soil Research**, v. 44, p.135-142, 2006.
- HAIR Jr., J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. **Análise multivariada de dados**. 6. Ed. Porto Alegre, Bookman, 2009. 688p.
- HARTER, R.D. & NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 597-612, 2001.
- HETTIARACHCHI, G.M., RYAN, J.A., CHANEY, R.L., LA FLEUR, C.M. Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p.1684-1693, 2003.
- 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**, v.59, p.279–304, 2005.
- HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. de; FERREIRA, E. R. N. C.; POZZAN, M. Teores de Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. **Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n.6, p.622-628, 2013.
- HUTON, M.; SYMON, C. The quantities of cadmium, lead, Mercury and arsenic entering the UK environment from human activities. **Science of the Total Environment**, v.57, p.129-150, 1986.
- JONES, C., JACOBSEN, J. Micronutrients: Cycling, Testing and Fertilizer Recommendations. Nutrient management modules 7,. Montana State University Extension Service, **Bozeman**, Montana, p.1-16, 2009.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 413p, 2001.
- KABATA-PENDIAS, A. Soil-Plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in Soils and plants**. Taylor and Francis Group, 505p, 2011.
- KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 450p, 2007.

- KHAN, A.G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T.M.; KHOO, C.S; HAYES, W.J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere**, v.41, p.197-207, 2000.
- KRISHNA, A. K; MOHAN, K. R.; MURTHY, N.N. A Multivariate Statistical Approach for Monitoring of Heavy Metals ,Pradesh, India. **Research Journal of Environmental and Earth Sciences**, v.3,p.103-113, 2011.
- LI, Z. G.; BIAN, C. Z.; JIE, X. L. Characteristic of Cd sorption in the copper tailings wasteland soil by amended dissolved organic matter from fresh manure and manure compost. **African Journal of Biotechnology**, v.6, n.3, p.227-234, 2007.
- LOTTERMOSER, B.G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilisers, North Queensland, Australia, Geochemical and Pb, sr, and isotopic compositions. **austr. J. soil res.**, 47:311-320, 2009.
- LU, A.; WANG, J.; QIN, X.; WANG, K.; HAN, P.; ZHANG, S. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. **Science of the Total Environmental**, v. 425, p.66-74, 2012.
- MA, L.Q.; RAO, G.N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 259-264,1997.
- MAAS, S., SCHEIFLER, R., BENSLAMA, M., CRINI, N., LUCOT, E., BRAHMIA, Z., BENYACOUB, S., GIRAUDOUX, P. Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban,nsuburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. **Environmental Pollution**, v.158, p.2294-2301, 2010.
- MAGALHÃES, V. F.; CARVALHO, C.E.V.; PFEIFFER, W.C. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, se, Brazil. **Water Air Soil pollution**, v. 129, p. 83-90, 2001.
- MARDIA, K.V.; KENT, J.T.; BIBBY, J.M. **Multivariate analysis**. London: Academic Press, 1979.
- MARQUES, J.J.G.S.M.; SCHULZE, D.G.; CURI, N.; MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v.121, p.31-43, 2004.
- MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A.; CANT ARELLA, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p.563-574, 2003.
- MATOS A.T. 1995. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do Município de**

- Viçosa– MG.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas. 1995. 183 p.
- MATSCHULLAT J, OTTENSTEIN R, REIMANN C. Geochemical background— can we calculate it? **Environ Geol** v.39, p.990–1000, 2000.
- McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. **Environmental chemistry of soils.** New York, Oxford University Press, 406p., 1994.
- McCAULEY, A., JONES, C., JACOBSEN, J., 2009. Soil pH and Organic Matter. Montana State University Extension Service, Bozeman, Montana, p. 1-12, 2009.
- McDOWELL, R. W.; TAYLOR, M.D.; STEVENSON, B.A. Natural background and anthropogenic contributions of cadmium. **Agriculture, Ecosystems and Environment.** v. 165, p.80– 87, 2013.
- McDOWELLA, R.W.; TAYLOR, R.W; STEVENSON, B.A. Natural background and anthropogenic contributions of cadmium to New Zealand soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment,** v.165, p. 80– 87, 2013.
- MELFI, A.J.; PEDRO, G.; VOLKOFF, B. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** v.3, p.47-54, 1979.
- MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola,** v.63, n.4, p.328-332, 2006.
- MENDES, A.M.S.; DUDA, G.P.; NASCIMENTO, C.W.A.; LIMA, J.A.G.; MEDEIROS, A.D.L. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** v.14, n.8, p.791–796, 2010.
- MEURER, E. J.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solo. In: 3ed. **Fundamentos de química do solo.** Porto Alegre: Evangraf, 285p, 2006.
- MOLINA, M.; ABURTO, F.; CALDERÓN, R.; CAZANGA, M. & ESCUDEY, M. trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term. soil contamination. **Soil and sediment Contamination.,** v.18, p.497-511, 2009.
- NAEL, M.; KHADEMI, H.; JALALIAN, A.; SCHULIN, R.; KALBASI, M.; SOTOHIAN, F. Effect of geo-pedological conditions on the distribution and chemical speciation of selected trace elements in forest soils of western Alborz, Iran. **Geoderma,** n. 152, p.157-170, 2009.
- NICHOLSON, F.A.; SMITH MCIWEM S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural

- soils in England and Wales. **Water environmental Journal**, v. 20, p.87-95, 2006.
- NIEUWENHUIZE, J.; POLEY-VOS, C.H.; van den AKKER, A.H.; van DELF, W. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. **Analyst**, v.116, p.347-351, 1991.
- NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, v.333, p.134-139, 1988.
- NÚÑEZ, J. E.V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B & MAZUR, N. Sistema de preparo do solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsum Annum L.*). **Ciência Rural**, v.36, 113-119, 2006.
- OGIYAMA, S.; SAKAMOTO, K.; SUZUKI, H.; USHIO, S.; ANZAI, T.; INUBUSHI, K. Accumulation of zinc and copper in an arable field after animal manure. **Application Soil Science & Plant Nutrition**, v.51, n.6, p.801-808, 2005.
- OLIVEIRA, F.C. & MATIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Science Agrícola**, v.58, p.807-812, 2001.
- OLIVEIRA, T.S & COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.785-796, 2004.
- OLIVEIRA, T.S. **Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos**. 1996. 128f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
- OLIVEIRA, T.S.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L. M.; HORN, A. Relationship between magnetization and trace elements of Brazilian soils from different parent materials. **Soil Science**, v.165, p.825-834, 2000.
- OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L. M.; CRUZ, C. D.; HORN, H. A. Metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitossequência do Triângulo Mineiro, Estado de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n.8, p.1451-1465, 1999.
- PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V de; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B. de; FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v.34, p.2041-2051, 2010.
- PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V.; MELO, S.B Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-

- traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.36, p. 1031-1041, 2012.
- PAYE, H. S. **Valores de referencia de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo**. 2008. 64p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)- Universidade Federal de Viçosa, MG, 2008.
- PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C. & VAITSMAN, D.S. **Geoquímica de alguns solos brasileiros**. Rio de Janeiro, CNPS, 1997. 14p.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soil and Environmental Quality**. p.331-361, 2005.
- PIETRZAK, U.; McPHAIL, D.C. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. **Geoderma**, v.122, p.151-166, 2004.
- RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A.; BETTIOL, W.; DYNIA, J.F. Efeitos de aplicações de lodos de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.583-594, 2006.
- RODRIGUEZ-MARTIN, J. A., NANOS, N., GRAU, J. M., GIL, L., LÓPEZ-ARIAS, M. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils. **Chemosphere**, v.70, p.1085–1096, 2008.
- SANTOS, J. S. DOS; LIMA, V. L. A. DE; BORGES JÚNIOR, J. C. F.; SILVA, L. V. B. D.; AZEVEDO, C. A. V. de. Mobilidade de solutos em colunas de solo com água residuária doméstica e de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.1226-1233, 2010.
- SANTOS, S. N. dos & ALLEONI, L. R. do F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p.5737-5748, 2013.
- SANTOS, S. N. dos. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 104f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba/SP.
- SANTOYO, E., SANTOYO-GUTIÉRREZ, S.E., VERMA, S.P. Trace analysis of heavy metals in groundwater samples by ion chromatography with post-column reaction and ultraviolet-visible detection. **Journal of Chromatography**, v. 884, n. 2, p. 229-241, 2000.
- SAVAZI, E. A. **Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru**. 2008. 21f. Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto/São Paulo.

- 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**. v. 118, p. 87–99, 2000.
- SHENG, J.; WANG, X.; GONG, P.; TIAN, L.; YAO, T. Heavy metals of the Tibetan top soils: Level, source, spatial distribution, temporal variation and risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 3362-3370, 2012.
- SILVA, J. P. S da; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; CUNHA, K. P. V. da. HEAVY METALS IN SOILS AND PLANTS IN MANGO ORCHARDS IN PETROLINA, PERNAMBUCO, BRAZIL. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.36, p. 1343-1353, 2012.
- SILVA, L. S DA; CAMARGO, F. A DE; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida orgânica do solo. 3ed. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, p. 63-89, 2006.
- SILVA, Y. J. A. B da; NASCIMENTO, C. W. A do; BIONDI, C. M. Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.186, p. 47-53, 2014.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; GUILHERME, L.R.G . Biosolids and heavy metal in soils. **Scientia Agricola**, v.60, p.793-806, 2003.
- SINGH, A.; SHARMA, R.K.; AGRAWAL, M.; MARSHALL, F.M. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. **Food and Chemical Toxicology**, v.48, p. 611–619, 2010.
- SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J.G.; MOREIRA, F. M. S. fitotoxicidade de cádmio para eucalyptus maculata e. urophylla em solução nutritiva. **Revista árvore**, viçosa-mg, v.29, n.2, p.175-183, 2005.
- SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- SOUZA, R. F.; FAQUIN, V; TORRES, P. R.F.; BALIZA, D. P. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.975-983, 2006.
- STERCKEMAN, T.; DOUAY, F.; BAIZE, D.; FOURRIER, H.; PROIX, N.; SCHVARTZ, C.; CARIGNAN, J. Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. **European Journal of Soil Science**, v. 57, p.392–410, 2006.

- TARLEY, C. R. T., ARRUDA M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista Analytica**, v. 4, p.25-31, 2003.
- TENG, Y., NI, S., WANG, J; NI, L.. Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. **Environmental Geology**, v.57, p.1649–1660, 2009.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils; test methods for evaluating solid waste, Physical/Chemical Methods; Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency.Washington, p.1-20, 1998.
- VEGA, F.A., COVELO, E.F., ANDRADE, M.L. Impact of industrial and urban waste on the heavy metal content of salt marsh soils in the southwest of the province of Pontevedra (Galicia, Spain). **Journal of Geochemical Exploration**, v.96, p.148-160, 2008.
- WEBER, J. Biogeochemical processes and role of heavy metals in the soil environment. **Geoderma**, v. 122, p.105-107, 2004.
- YONGMING, H.; PEIXUAN, D.; JUNJI, C.; POSMENTIER, E. S.; Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of XI'an, Central China. **The Science of the total Environment**, v.355, p.176-186, 2006.
- YU, K.C.; TSAI, L.J.; CHEN, S.H.; HO, S.T.; Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. **Water Research**, v.35, p.2417-2428, 2001.
- ZENG, F.; ALI, S.; ZHANG, H.; OUYANG,Y.; QIU, B.; WU, F.; ZHANG, G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. **Environmental Pollution**, v.159, p.84-91, 2011.
- ZHANG, W.; CAI, Y.; TU, C.; MA, L. Q. Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant. **Science of Total Environment**, v.300, p.167-177, 2002.
- ZHAO, F.J.; MCGRANT, S. P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environmental Pollution**, v.148, p. 221-229, 2007.
- ZHAO, K.L., LIU, X.M., XU, J.M., SELIM, H.M. Heavy metal contaminations in a soil-rice system: identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddyfields.. **Journal of Hazardous Materials**, n.181, p.778-787, 2010.

Apêndice 1: Caracterização física e química das amostras de solo do Estado da Paraíba

Solos	pH H ₂ O	pH KCl	P mg dm ⁻¹	K -----Cmolc dm ⁻³ -----	Na	Ca	Mg	Al	H+Al	CO g kg ⁻¹	SB -----Cmolc dm ⁻³ -----	t	T	m ----%----	V	Areia ----- g kg ⁻¹ -----	Silte	Argila
Litoral																		
1	5,2	4,1	2,70	0,08	0,09	1,72	0,73	0,33	4,33	9,73	2,62	2,95	6,96	11,3	37,7	896	24	81
2	4,9	3,9	2,07	0,05	0,06	0,17	0,33	1,07	5,63	7,24	0,61	1,67	6,23	63,7	9,8	774	84	142
3	3,9	2,8	9,87	0,15	0,07	2,68	1,27	1,27	15,88	30,17	4,17	5,44	20,05	23,3	20,8	919	19	62
4	5,1	4,0	1,13	0,05	0,05	0,35	0,97	1,17	8,43	15,39	1,42	2,59	9,85	45,1	14,4	731	88	181
5	4,5	3,4	2,98	0,10	0,08	0,48	0,50	1,05	6,77	11,42	1,16	2,21	7,92	47,6	14,6	780	94	125
6	4,4	3,1	3,07	0,04	0,05	0,90	0,82	0,90	7,19	12,42	1,81	2,71	9,00	33,3	20,1	928	31	40
7	6,4	5,7	17,20	0,02	0,12	2,13	0,27	0,05	1,14	5,27	2,54	2,59	3,68	1,9	68,9	932	28	40
8	4,3	3,1	5,50	0,07	0,08	1,92	0,72	0,90	9,83	17,76	2,79	3,69	12,62	24,5	22,1	909	31	61
9	5,5	4,6	2,44	0,36	0,11	3,80	4,13	0,18	7,00	22,36	8,40	8,58	15,40	2,1	54,5	622	152	226
10	4,4	3,6	4,96	0,09	0,04	0,97	0,30	0,85	5,60	10,26	1,40	2,25	7,00	37,8	20,0	783	56	161
11	4,2	2,9	2,32	0,04	0,04	0,33	1,02	1,57	6,92	14,85	1,43	2,99	8,35	52,3	17,1	911	28	61
12	5,5	4,9	3,45	0,24	0,05	7,63	3,35	0,10	4,00	30,26	11,27	11,37	15,27	0,9	73,8	713	40	248
13	5,8	4,9	3,28	0,81	0,13	6,60	4,43	0,05	4,88	39,58	11,97	12,02	16,86	0,4	71,0	490	157	353
14	5,5	4,5	2,53	0,04	0,04	3,02	1,07	0,20	3,32	12,31	4,17	4,37	7,48	4,6	55,7	894	46	60
15	5,6	4,8	6,60	0,08	0,18	2,93	1,38	0,15	2,96	20,98	4,58	4,73	7,54	3,2	60,7	822	117	61
16	5,0	3,9	4,60	0,11	0,08	0,40	0,53	1,03	4,17	10,12	1,12	2,16	5,29	47,9	21,3	847	53	101
Agreste																		
17	5,2	4,0	1,90	0,20	0,10	1,67	1,98	0,62	2,63	7,71	3,95	4,57	6,58	13,5	60,0	782	97	121
18	6,4	5,1	21,91	0,28	0,14	6,62	2,97	0,10	0,21	5,18	10,00	10,10	10,21	1,0	98,0	706	110	184
19	7,1	6,3	44,17	0,80	0,11	5,13	2,43	0,07	1,20	10,72	8,48	8,54	9,68	0,8	87,6	782	95	122
20	5,3	4,1	3,68	0,16	0,08	1,37	1,32	0,40	1,64	5,35	2,91	3,31	4,55	12,0	64,0	822	37	142
21	6,9	5,7	19,27	0,41	0,11	3,93	3,25	0,05	0,81	6,02	7,70	7,75	8,52	0,6	90,4	820	58	122
22	5,8	4,7	7,47	0,67	0,13	1,58	1,80	0,12	2,30	6,45	4,18	4,30	6,48	2,7	64,5	831	68	101
23	5,1	4,3	0,99	0,20	0,07	1,37	1,75	0,40	7,25	17,02	3,38	3,78	10,63	10,6	31,8	659	34	307

24	5,5	4,5	1,81	0,18	0,08	2,33	2,32	0,20	7,74	18,89	4,92	5,12	12,66	3,9	38,9	502	33	465
25	4,1	3,6	2,05	0,06	0,05	0,55	0,55	2,80	13,34	26,47	1,21	4,01	14,55	69,9	8,3	553	24	423
26	5,6	4,8	0,89	0,35	0,06	4,00	3,37	0,10	4,65	18,87	7,79	7,89	12,43	1,3	62,6	479	206	315
27	6,0	5,2	2,50	0,38	0,06	5,10	2,62	0,05	3,16	16,47	8,16	8,21	11,32	0,6	72,1	647	149	205
28	5,1	4,3	4,10	0,26	0,05	2,35	2,05	0,25	5,03	11,17	4,71	4,96	9,74	5,0	48,4	788	90	122
29	5,3	4,2	41,64	0,29	0,39	2,23	1,83	0,32	3,96	7,60	4,74	5,06	8,70	6,3	54,5	740	139	122
30	5,3	4,6	48,71	0,67	0,07	3,07	2,25	0,15	4,68	13,52	6,06	6,21	10,73	2,4	56,4	790	68	142
31	5,5	4,7	2,79	0,14	0,02	1,27	1,23	0,08	1,24	2,26	2,66	2,74	3,90	3,0	68,3	859	41	100
32	5,9	4,6	39,70	0,28	0,24	4,00	4,88	0,15	3,41	8,95	9,40	9,55	12,81	1,6	73,4	687	170	142
33	7,2	6,0	485,46	0,90	0,25	15,33	11,38	0,07	0,96	16,64	27,87	27,94	28,83	0,2	96,7	400	345	255
34	6,6	6,0	155,73	0,29	0,16	4,17	3,43	0,07	1,13	7,99	8,05	8,12	9,18	0,8	87,7	733	145	122
35	6,0	4,6	27,27	0,24	0,23	3,97	5,28	0,15	3,33	7,95	9,73	9,88	13,05	1,5	74,5	685	153	163
36	4,9	3,9	2,83	0,30	0,09	0,62	1,57	0,47	5,03	14,37	2,57	3,04	7,60	15,4	33,8	762	75	163
37	5,7	4,5	8,43	0,36	0,12	4,42	5,98	0,15	3,27	10,14	10,89	11,04	14,16	1,4	76,9	601	194	205
38	6,9	5,1	22,53	0,34	0,50	25,83	21,78	0,13	3,03	14,65	48,46	48,59	51,48	0,3	94,1	152	400	448
39	6,1	4,6	1,24	0,18	0,13	2,50	4,77	0,13	2,23	6,80	7,57	7,70	9,80	1,7	77,3	551	162	287
40	4,8	3,9	1,22	0,28	0,10	1,78	4,02	0,55	5,78	14,43	6,18	6,73	11,96	8,2	51,7	504	266	230
41	5,1	4,0	1,31	0,38	0,10	2,78	3,32	0,50	8,42	18,33	6,58	7,08	15,00	7,1	43,9	570	178	252
42	5,1	3,8	12,26	0,23	0,10	1,47	1,62	0,57	3,33	5,33	3,42	3,98	6,74	14,2	50,7	863	37	101
43	4,8	3,9	3,02	0,22	0,04	0,82	0,90	0,92	6,49	12,85	1,98	2,89	8,47	31,7	23,3	524	43	433
44	4,8	4,0	3,43	0,29	0,04	0,75	0,70	0,72	4,79	9,66	1,78	2,49	6,56	28,8	27,1	609	27	363
45	6,6	5,7	53,77	0,55	0,08	3,60	3,23	0,13	1,29	11,44	7,47	7,60	8,76	1,8	85,2	793	107	101
46	5,7	4,4	10,19	0,49	0,17	4,27	4,43	0,15	3,22	8,70	9,36	9,51	12,58	1,6	74,4	721	96	183
Borborema																		
47	5,3	4,2	7,23	0,19	0,03	0,67	2,20	0,22	1,71	4,25	3,08	3,30	4,79	6,6	64,4	908	32	60
48	6,0	5,0	25,94	0,44	0,96	4,50	3,98	0,12	2,26	8,98	9,89	10,01	12,14	1,2	81,4	798	40	161
49	5,7	4,4	6,18	0,33	1,70	2,52	3,37	0,17	3,06	6,72	7,91	8,08	10,97	2,1	72,1	789	69	141
50	5,9	4,6	4,31	0,28	0,57	1,32	3,10	0,08	2,15	5,91	5,27	5,36	7,42	1,6	71,1	853	26	120
51	5,3	4,3	14,21	0,25	0,06	2,25	2,65	0,18	3,03	6,23	5,21	5,39	8,24	3,4	63,2	852	47	100
52	5,8	4,6	15,91	0,35	0,10	3,90	5,32	0,12	2,76	8,24	9,66	9,78	12,42	1,2	77,8	749	49	203

53	6,3	5,2	2,94	0,33	0,04	2,78	2,30	0,05	1,49	5,16	5,45	5,50	6,94	0,9	78,5	806	33	161
54	6,8	5,8	28,30	0,71	0,07	10,02	4,02	0,05	1,96	13,44	14,81	14,86	16,76	0,3	88,3	535	196	268
55	6,5	5,5	23,50	1,02	0,44	11,62	5,67	0,05	3,64	26,43	18,75	18,80	22,38	0,3	83,8	555	174	271
56	5,7	4,3	18,98	0,41	0,34	6,48	3,52	0,10	4,87	11,47	10,75	10,85	15,62	0,9	68,8	649	126	225
57	5,9	4,8	3,53	0,56	0,10	5,47	2,15	0,07	3,11	8,97	8,28	8,35	11,39	0,8	72,7	665	152	183
58	6,7	5,3	119,71	0,48	0,33	16,80	13,30	0,05	2,43	16,57	30,91	30,96	33,33	0,2	92,7	450	189	361
59	6,0	4,8	5,50	0,38	0,14	7,52	5,68	0,05	2,65	8,38	13,72	13,77	16,36	0,4	83,8	628	146	227
60	6,4	5,2	6,89	0,35	0,08	5,63	3,43	0,05	1,33	5,42	9,50	9,55	10,82	0,5	87,8	722	115	163
61	6,9	5,8	10,40	0,51	0,07	4,72	1,48	0,05	0,89	5,44	6,79	6,84	7,67	0,7	88,5	805	54	142
62	5,1	4,0	4,63	0,33	0,05	1,50	1,02	0,32	5,70	13,67	2,89	3,21	8,59	9,9	33,7	690	47	263
63	6,4	5,7	73,69	0,78	0,12	5,47	3,80	0,07	2,15	17,14	10,17	10,24	12,32	0,7	82,6	764	73	163
64	7,0	6,1	2,38	0,48	0,27	4,22	2,30	0,05	1,24	11,12	7,27	7,32	8,51	0,7	85,4	546	126	328
										Sertão								
65	5,2	4,2	2,70	0,23	0,03	1,22	1,02	0,28	3,03	6,11	2,49	2,78	5,52	10,2	45,1	813	66	121
66	6,2	5,3	18,92	0,55	0,07	3,38	2,22	0,05	1,90	7,36	6,22	6,27	8,12	0,8	76,6	788	90	122
67	6,7	5,4	6,91	0,27	0,05	10,42	6,63	0,07	2,04	15,50	17,36	17,43	19,40	0,4	89,5	488	177	335
68	5,8	4,8	31,31	0,52	0,09	4,68	2,05	0,07	3,22	9,00	7,34	7,41	10,56	0,9	69,5	722	95	183
69	6,3	5,2	6,61	0,53	0,06	3,72	1,23	0,10	1,85	9,15	5,54	5,64	7,39	1,8	75,0	642	93	265
70	5,4	4,5	6,12	0,61	0,07	2,57	0,98	0,13	3,17	7,75	4,24	4,37	7,41	3,1	57,2	757	81	162
71	6,1	5,2	7,04	0,18	0,03	4,23	1,82	0,07	2,43	7,65	6,26	6,33	8,69	1,1	72,1	509	329	162
72	6,3	4,6	75,92	0,29	0,12	7,02	4,43	0,08	1,93	7,32	11,85	11,94	13,78	0,7	86,0	573	283	144
73	5,7	4,7	17,78	0,29	0,40	6,03	1,37	0,05	2,59	10,40	8,09	8,14	10,67	0,6	75,8	606	166	227
74	5,5	4,3	29,47	0,23	0,10	4,72	1,42	0,17	3,58	8,21	6,47	6,63	10,04	2,5	64,4	666	130	204
75	6,2	5,3	6,74	0,69	0,08	8,50	3,50	0,05	3,66	22,21	12,77	12,82	16,42	0,4	77,7	300	453	248
76	6,2	5,1	2,26	0,49	0,07	6,63	3,68	0,07	3,36	14,90	10,88	10,94	14,23	0,6	76,4	269	485	246
77	5,3	4,0	3,44	0,22	0,04	5,45	4,50	0,33	6,05	13,99	10,22	10,55	16,27	3,2	62,8	370	405	226
78	5,9	5,1	3,54	0,68	0,08	7,80	2,90	0,05	4,68	24,88	11,46	11,51	16,14	0,4	71,1	500	168	332
79	6,2	5,0	3,62	0,58	0,06	7,17	3,85	0,05	3,88	18,90	11,65	11,70	15,53	0,4	75,0	537	218	246
80	6,2	5,1	11,55	0,27	0,05	3,38	1,15	0,07	1,73	5,38	4,85	4,92	6,59	1,4	73,7	758	101	141
81	6,0	4,7	12,56	0,32	0,08	4,83	2,18	0,05	2,45	7,82	7,42	7,47	9,87	0,7	75,2	719	99	183

82	5,8	4,7	4,62	0,50	0,05	3,68	1,13	0,05	3,36	9,54	5,36	5,41	8,71	0,9	61,5	823	56	121
83	5,9	4,6	4,62	0,42	0,06	3,90	1,90	0,07	2,75	7,36	6,27	6,34	9,02	1,0	69,5	742	116	142
84	6,7	5,4	62,56	0,80	0,30	18,00	7,32	0,05	2,17	15,63	26,41	26,46	28,59	0,2	92,4	246	414	340
85	6,8	5,4	11,76	0,73	0,39	22,82	10,53	0,07	2,01	13,96	34,47	34,53	36,47	0,2	94,5	217	331	452
86	6,1	5,1	2,34	0,50	0,04	3,87	0,13	0,07	1,93	5,85	4,55	4,61	6,47	1,4	70,3	767	112	121
87	4,9	3,9	5,41	0,34	0,13	2,62	1,07	0,52	5,34	8,66	4,15	4,66	9,48	11,1	43,7	782	97	121
88	5,9	4,6	5,20	0,34	0,16	2,87	3,08	0,07	2,50	6,38	6,44	6,51	8,95	1,0	72,0	795	63	142
89	6,3	5,2	4,36	0,26	0,06	3,12	1,65	0,08	1,79	6,44	5,08	5,17	6,87	1,6	74,0	738	141	121
90	6,3	5,4	35,49	0,43	0,06	5,30	0,53	0,05	2,17	9,88	6,32	6,37	8,50	0,8	74,4	708	150	141
91	5,7	4,6	3,19	0,35	0,05	3,22	1,20	0,05	2,61	6,40	4,82	4,87	7,43	1,0	64,9	793	45	162
92	6,3	5,1	153,68	0,42	0,07	5,90	3,42	0,05	2,45	9,33	9,81	9,86	12,26	0,5	80,0	707	89	204
93	6,2	5,1	6,89	0,28	0,06	4,55	1,17	0,05	2,01	6,20	6,06	6,11	8,06	0,8	75,1	784	94	121
94	6,3	5,1	4,71	0,59	0,08	6,33	2,32	0,05	2,67	18,11	9,32	9,37	11,99	0,5	77,8	645	192	163

Apêndice 2: Teores naturais de metais pesados (mg kg⁻¹) das amostras dos solos do Estado da Paraíba

Amostras	Ag	Ba	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
Litoral													
1	0,00	1,87	0,02	0,00	0,00	3,34	2467,32	17,29	0,06	0,83	0,06	2,07	3,98
2	0,00	9,42	0,05	0,00	0,00	13,45	8136,20	12,68	0,43	1,04	0,49	5,62	5,19
3	0,00	1,71	0,02	0,00	0,00	0,36	135,57	3,20	0,00	0,14	0,00	0,74	3,46
4	0,00	3,52	0,05	0,00	2,55	9,20	6353,70	12,40	0,23	1,75	0,24	3,04	7,31
5	0,00	4,21	0,06	0,00	0,95	8,84	5544,95	8,98	0,28	1,03	0,25	2,27	4,43
6	0,00	1,51	0,02	0,00	0,10	0,82	198,35	0,55	0,00	0,24	0,06	0,84	2,17
7	0,00	5,66	0,03	0,00	2,50	2,95	575,07	1,69	0,00	0,55	0,08	9,06	6,98
8	0,00	1,56	0,02	0,09	0,22	2,24	1104,20	6,35	0,00	0,53	0,09	1,41	2,56
9	0,00	134,36	0,18	4,38	17,28	28,24	21289,12	214,58	0,00	12,16	0,61	13,17	22,85
10	0,00	4,22	0,04	0,00	0,58	6,93	7560,97	13,55	0,00	0,73	0,32	3,65	3,07
11	0,00	2,27	0,02	0,00	0,36	0,69	284,45	2,45	0,00	0,29	0,03	0,85	2,53
12	0,00	10,56	0,02	0,00	5,24	9,75	3741,20	47,33	0,00	2,80	0,11	2,54	7,88
13	0,00	55,21	0,10	1,45	20,39	43,17	27349,95	359,00	0,00	7,84	1,25	15,50	17,93
14	0,00	2,17	0,02	0,00	0,50	2,65	2336,70	12,53	0,03	0,78	0,05	1,40	2,51
15	0,00	29,47	0,12	0,00	2,21	6,47	5387,45	27,47	0,05	1,35	0,30	6,93	24,62
16	0,00	3,24	0,02	0,00	0,10	2,39	2657,45	8,98	0,18	1,18	0,10	3,17	3,07
Agreste													
17	0,00	37,19	0,06	0,40	2,09	6,81	10586,20	155,88	0,00	2,28	0,21	4,50	17,28
18	0,00	83,42	0,01	8,81	21,86	21,39	20713,70	465,00	0,00	9,51	0,00	6,08	28,40
19	0,00	53,87	0,06	0,26	3,56	11,65	7931,20	265,63	0,00	2,61	0,36	10,64	14,47
20	0,00	25,69	0,00	0,36	6,04	6,54	17461,20	225,11	0,00	1,24	0,56	17,38	32,56
21	0,00	114,80	0,09	4,71	6,19	8,56	14673,70	342,88	0,00	3,18	0,00	6,56	23,46
22	0,00	87,96	0,07	3,70	10,43	23,57	12098,70	266,58	0,04	10,85	0,00	12,04	20,13
23	0,40	10,45	0,16	0,86	4,85	15,52	13427,45	26,61	0,00	3,05	0,63	4,99	10,28
24	0,27	13,65	0,07	1,63	4,53	51,23	18067,45	55,29	0,00	5,43	0,83	7,24	13,11
25	0,31	2,99	0,05	1,36	3,33	48,35	18632,45	42,63	0,00	3,94	0,78	7,23	13,37
26	0,00	78,51	0,08	7,36	17,44	28,52	19937,45	439,38	0,00	7,47	0,57	15,65	24,81

27	0,00	50,44	0,05	5,72	5,88	9,06	9262,45	443,75	0,00	3,13	0,23	14,62	22,87
28	0,00	44,74	0,06	2,15	5,62	19,05	9692,45	166,49	0,00	3,86	0,31	7,12	12,88
29	0,00	92,45	0,08	3,72	6,06	13,30	10659,95	157,49	0,00	4,20	0,00	5,60	25,26
30	0,00	30,04	0,02	0,86	3,30	11,27	6306,20	69,48	0,00	2,33	0,33	7,74	10,45
31	0,00	9,74	0,01	0,53	1,45	4,98	1671,20	58,21	0,00	1,01	0,02	7,79	9,08
32	0,00	91,22	0,05	8,65	9,89	46,11	10669,95	224,53	0,00	14,44	0,37	7,09	15,90
33	0,00	336,25	0,29	20,60	33,99	104,17	23611,20	564,63	0,00	53,45	0,32	7,58	30,41
34	0,00	102,42	0,12	6,91	10,73	22,85	11206,20	300,63	0,00	10,71	0,00	8,55	21,36
35	0,00	87,22	0,05	7,83	10,24	44,74	10563,70	213,39	0,00	14,01	0,18	7,02	16,33
36	0,00	9,42	0,02	0,48	0,91	4,94	3272,45	30,91	0,00	0,70	0,02	4,29	6,53
37	0,00	262,00	0,25	11,67	12,48	23,42	23858,28	625,83	0,00	7,89	0,00	11,56	33,65
38	0,00	149,09	0,00	44,89	33,66	209,26	38737,45	1183,13	0,00	130,61	3,01	9,13	39,43
39	0,00	67,75	0,07	7,53	9,14	30,31	20596,20	160,75	0,00	12,94	0,87	13,60	15,47
40	0,00	98,45	0,07	12,49	22,54	45,22	19783,70	715,75	0,00	21,83	0,45	18,10	38,13
41	0,00	59,85	0,10	3,78	17,98	11,71	20287,45	201,25	0,00	3,28	0,10	8,45	26,61
42	0,00	33,67	0,05	1,04	4,01	3,69	4532,45	37,75	0,00	1,05	0,12	3,09	6,26
43	0,53	0,99	0,03	1,10	3,82	24,67	21477,45	36,59	0,00	3,08	1,07	8,32	10,63
44	0,21	0,00	0,02	0,54	2,95	28,81	12606,20	27,63	0,00	2,56	0,70	5,39	6,81
45	0,00	36,20	0,04	5,19	7,63	12,36	8751,20	349,38	0,00	5,64	0,00	7,54	22,15
46	0,00	73,86	0,05	9,14	11,71	63,70	15268,70	216,41	0,00	15,76	0,23	5,55	23,16
Borborema													
47	0,00	14,67	0,02	1,11	2,32	3,27	1661,45	61,38	0,00	1,73	0,00	2,32	4,55
48	0,00	16,51	0,02	3,23	3,45	10,12	6789,95	168,98	0,00	3,48	0,02	1,80	9,40
49	0,00	28,75	0,03	2,95	3,69	11,32	6764,95	108,55	0,00	2,55	0,35	3,41	6,20
50	0,00	39,51	0,07	2,13	5,41	18,77	9362,45	85,60	0,00	4,84	0,40	4,68	8,18
51	0,00	20,22	0,00	2,68	2,40	7,30	6693,70	112,14	0,00	2,71	0,00	3,04	8,73
52	0,00	103,77	0,04	8,73	18,76	26,52	16224,95	371,75	0,00	12,42	0,14	6,53	24,31
53	0,00	74,49	0,06	3,03	2,95	12,73	10879,95	145,15	0,00	4,17	0,00	9,83	16,33
54	0,00	227,09	0,07	16,31	31,44	81,76	31699,95	478,63	0,00	39,46	1,24	12,12	31,40
55	0,00	121,31	0,07	10,03	14,66	21,57	25674,95	395,83	0,00	9,13	0,21	6,69	22,83
56	0,00	70,06	0,02	5,70	7,11	16,11	17369,95	124,49	0,00	6,93	0,34	5,52	13,71

57	0,00	53,62	0,07	1,95	2,71	4,95	18543,70	173,94	0,00	0,30	0,40	5,55	22,85
58	0,00	91,77	0,00	15,23	21,55	57,12	21534,95	409,63	0,00	39,54	0,61	5,38	16,81
59	0,00	128,57	0,13	7,16	14,76	28,61	16415,78	628,63	0,00	12,18	0,55	8,34	13,49
60	0,00	95,17	0,03	7,46	18,56	21,30	12301,20	197,41	0,00	10,51	0,00	3,04	14,10
61	0,00	49,84	0,05	4,98	10,20	15,36	8876,20	440,00	0,00	7,73	0,00	3,53	14,46
62	0,53	0,00	0,05	0,11	2,34	38,79	18741,62	21,63	0,00	0,74	0,99	6,41	4,20
63	0,00	47,47	0,04	4,78	9,69	15,60	10321,20	356,00	0,00	7,96	0,02	12,10	19,08
Sertão													
64	0,00	95,82	0,12	2,85	2,52	15,47	13708,70	291,67	0,00	5,16	0,33	15,27	21,60
65	0,00	22,94	0,03	0,44	0,93	4,82	1777,95	46,99	0,00	1,33	0,05	7,89	4,83
66	0,00	34,05	0,12	2,91	12,45	14,63	5264,95	216,09	0,00	5,84	0,12	4,04	12,80
67	0,00	66,35	0,84	30,01	81,98	266,08	45462,45	747,88	0,00	156,73	4,26	33,00	44,43
68	0,00	55,24	0,01	7,93	4,83	32,10	14846,20	314,13	0,00	6,71	0,33	11,19	17,72
69	0,00	26,10	0,00	3,48	7,31	17,00	14363,70	350,83	0,00	5,54	0,48	22,53	40,93
70	0,00	16,65	0,00	2,28	0,00	7,52	5899,95	78,14	0,00	2,14	0,26	8,12	8,67
71	1,41	105,01	0,00	18,15	42,00	35,65	51612,45	2608,75	0,00	20,09	1,96	17,18	13,47
72	0,00	151,64	0,05	14,81	25,11	56,14	29362,45	613,13	0,00	34,55	0,35	10,01	39,66
73	0,00	120,04	0,00	10,05	6,88	19,54	22503,70	256,21	0,00	8,83	0,00	8,58	30,46
74	0,00	101,16	0,02	9,79	6,39	23,54	19879,95	333,50	0,00	9,73	0,00	7,04	24,52
75	0,00	138,40	0,00	19,45	33,43	69,17	31987,45	687,88	0,00	35,48	0,40	11,55	17,92
76	0,00	87,26	0,00	16,10	30,48	51,64	41800,00	637,88	0,00	34,04	0,28	14,78	31,60
77	0,00	94,66	0,70	15,78	35,43	27,92	18401,20	660,75	0,00	32,36	1,94	19,27	38,53
78	0,00	93,26	0,00	8,73	17,93	65,92	36200,00	209,05	0,00	23,24	0,10	10,29	17,61
79	0,00	58,68	0,00	18,19	24,24	111,54	45708,30	458,75	0,00	53,44	2,71	22,44	32,36
80	0,00	21,35	0,01	3,04	7,94	11,71	12498,70	102,04	0,00	4,19	0,00	8,24	16,36
81	0,00	50,37	0,00	7,83	3,73	14,58	11521,20	256,63	0,00	4,58	0,10	7,83	18,48
82	0,00	22,89	0,05	0,26	1,25	2,46	1536,70	18,26	0,00	0,75	0,11	4,24	2,15
83	0,00	27,86	0,02	3,06	3,60	10,20	6693,70	131,33	0,00	3,36	0,32	4,73	6,70
84	0,00	129,54	0,07	13,14	20,83	43,71	21384,95	504,08	0,00	21,46	0,53	11,88	34,52
85	0,00	225,46	0,07	19,10	16,32	37,68	25228,28	938,13	0,00	26,53	1,30	16,31	35,05
86	0,00	26,22	0,02	1,77	1,63	3,80	6454,95	259,38	0,00	0,88	0,00	10,17	13,24

87	0,00	17,20	0,00	1,53	3,58	8,51	6294,95	53,35	0,00	2,28	0,14	4,14	5,80
88	0,00	14,65	0,00	3,36	1,38	35,85	5591,20	48,08	0,00	15,94	0,52	3,42	5,11
89	0,00	17,44	0,00	4,81	0,83	39,62	7893,70	145,13	0,00	10,08	0,59	7,18	6,61
90	0,00	45,21	0,02	4,33	5,34	9,02	10582,45	204,18	0,00	2,54	0,00	4,95	16,43
91	0,00	27,45	0,01	3,68	5,25	10,16	10331,20	131,11	0,00	2,64	0,32	6,85	11,58
92	0,00	49,80	0,00	10,14	9,33	57,97	14356,20	225,98	0,00	26,53	0,31	5,42	15,20
93	0,00	30,89	0,00	3,66	6,30	6,60	10248,28	160,08	0,00	2,41	0,11	3,71	7,91
94	0,00	147,73	0,19	13,03	24,72	46,51	24284,95	436,08	0,00	27,34	0,00	7,27	40,27

Apêndice 3: Representação gráfica do tipo boxplot para os teores naturais de metais pesados dos solos da Paraíba

