

CAROLINE MIRANDA BIONDI

**TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS NOS SOLOS DE
REFERÊNCIA DO ESTADO DE PERNAMBUCO**

RECIFE-PE

2010

CAROLINE MIRANDA BIONDI

**TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS NOS SOLOS DE
REFERÊNCIA DO ESTADO DE PERNAMBUCO**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

CAROLINE MIRANDA BIONDI

Tese intitulada “**TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS NOS SOLOS DE REFERÊNCIA DO ESTADO DE PERNAMBUCO**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA EM 26 de Março de 2010.

Prof. Adailson Pereira de Souza

Examinador

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Examinador

Prof. Mateus Rosas Ribeiro Filho

Examinador

Prof. Valdomiro Severino de Souza Júnior

Examinador

Prof. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

(Orientador)

A minha Família e aos meus Amigos, esteio da minha vida,

Ofereço

A todos àqueles que tiveram a vida afetada pela poluição dos solos e aos que lutam para mudar essa realidade,

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural de Pernambuco, pela oportunidade de realizar o Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e a Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco, pela concessão da bolsa e financiamento deste projeto de pesquisa.

Ao Professor Clístenes Williams Araújo do Nascimento, por todo comprometimento na realização deste trabalho e contribuição para meu crescimento profissional durante estes anos de orientação.

Aos Mestres maiores desta pós-graduação, Mateus Rosas Ribeiro e Paulo Klinger Tito Jacomine, pelo modelo de profissional que se tornaram nestas décadas de pedologia, e por referenciar os solos do Estado de Pernambuco, atitude de vanguarda e passo fundamental para tornar este e muitos outros projetos possíveis.

Ao professor Marcelo Metri Corrêa, pela concessão dos dados de mineralogia dos solos de referência do Estado, antes mesmo de sua publicação.

Ao Engenheiro Agrônomo José Fernando Wanderley Fernandes de Lima, pelo seu fundamental trabalho na coleta dos solos.

À Maria do Socorro Santana e Eliane de Araújo Pires, pelo profissionalismo e por tornarem-se bálsamos nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Aos colegas de Pós-Graduação Maria de Fátima da Silva, Patrícia Ribeiro, Milton César Campos, Michelangelo de Oliveira, Moacyr Cunha Filho e Edivan Rodrigues, por todos os momentos e conhecimento compartilhados.

Aos colegas do Laboratório de Fertilidade do Solo (UFRPE): Agenor Almeida, Airon Silva, Eriberto Freitas, Évio Eduardo Chaves de Melo, Fernando Bruno da Silva, Fernando Ferreira, Francisco Lima, João Paulo Siqueira, Márcio Félix, Rayana Pires, Renato Lira, Vinícius Carvalho, Welligton Gomes, fundamentais para

realização de diversas etapas de minha formação, nestes últimos quatro anos, e pela agradável convivência.

À Zil, minha filha científica, por toda seriedade, dedicação, amizade, e tantos questionamentos que me fizeram compreender como orientar é uma tarefa difícil e reconhecer um pouco de mim em você, gratificante.

À Josângela Trezena de Araújo, pelo nosso reencontro, em novas bases, o que proporcionou um convívio agradável e uma grata surpresa.

À Karina Patrícia, por tudo o que nossa amizade permite dizer e por tudo aquilo que fica subentendido entre nós.

Ao professor e amigo Ângelo Giuseppe Chaves Alves, por agregar mais poesia a nossa visão cartesiana.

Aos professores Mário Lira Júnior e Sheila Bittar, pela amizade em todos os momentos.

Aos meus alunos dos cursos de Agronomia e Zootecnia, por tudo o que me ensinaram nestes dois últimos anos.

À Clístenes, por toda vida compartilhada e a certeza de sermos agora pessoas melhores do que no início dessa jornada.

À Adelaide Nascimento, Brivaldo Gomes, Bruno Toríbio, Carlos Ribeiro, Ceres Cabral, Cris Assis, Jackeline Gadé, Jeane Medeiros, Leila Lych, Luis Gustavo e Silvana Sá, por provarem que grandes amizades resistem ao tempo e a distância.

Às amigas da Fitopatologia Andréa Baltar, Danila Salgues, Elvira Régis, Lilian Guimarães, Sandra Maranhão, pela presença no início de minha formação acadêmica, e por todos os momentos agradáveis que sempre compartilhamos, mesmo que breves.

Às minhas amadas mães Rose e avó Zéza, por tudo o que representam para mim, e por serem meu porto seguro.

Ao meu pai, meus irmãos Matheus e Michelle, meu cunhado Anderson, minhas tias Míria, Gina e Jane, e meus primos Marcela e Túlio, sempre presentes de forma efetiva em minha vida. Amo todos vocês.

Aos professores Adailson Pereira de Souza, Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Mateus Rosas Ribeiro Filho e Valdomiro Severino de Souza Júnior por aceitarem participar da banca de defesa de Tese, contribuindo com mais esta etapa da minha formação profissional.

SUMÁRIO

	Pág
DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
SUMÁRIO.....	viii
LISTA DE FIGURA E QUADROS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUÇÃO.....	1
REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1.Breve histórico das políticas públicas para proteção do solo.....	4
2.2.Metais pesados e contaminação ambiental.....	5
2.3.Dinâmica dos metais pesados no solo.....	8
2.4.Valores Orientadores de Qualidade do Solo.....	9
2.5.Determinação de Valores Orientadores de Qualidade.....	11
2.6.Base analítica para determinação de metais em Solos.....	14
2.7.Metais pesados e Valores orientadores no Brasil.....	16
MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1.Coleta da Amostras de Solo.....	18
3.2.Abertura das Amostras e Controle de qualidade das análises.....	26
3.3.Determinação dos metais por espectroscopia óptica.....	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Recuperações dos metais em solos certificados NIST.....	28
4.2. Cobre, Níquel e Cobalto.....	29
4.3 Bário.....	33

4.4 Cromo.....	36
4.5 Chumbo.....	37
4.6 Cádmio.....	37
4.7 Arsênio.....	40
4.8 Mercúrio.....	40
4.9 Manganês e Ferro.....	41
4.10 Zinco.....	44
4.11 Correlações entre teores dos metais e atributos dos solos.....	45
CONCLUSÕES.....	46
LITERATURA CITADA.....	47

LISTA DE FIGURA E QUADROS

	Pág
Figura 1. Distribuição dos solos de referência do Estado de Pernambuco	18
Quadro 1. Classe de solo, localização, município e região fisiográfica dos solos de referência de Pernambuco	19
Quadro 2. Cobertura vegetal, profundidade dos horizontes superficiais e subsuperficiais, e análise textural dos solos de referência do Estado de Pernambuco	21
Quadro 3. Características químicas dos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência do Estado de Pernambuco	23
Quadro 4. Análise mineralógica qualitativa das frações areia, silte e argila.	25
Quadro 5. Recuperação média dos metais nos solos certificados utilizados nas análises, valores certificados e recuperados por lixiviação	29
Quadro 6. Teores Totais de Cu, Ni e Co nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência do Estado de Pernambuco	31
Quadro 7. Coeficientes de correlação linear simples entre teores de metais e propriedades dos solos nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência do Estado de Pernambuco	32
Quadro 8. Teores de Ba, Cr e Pb nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência do Estado de Pernambuco	35
Quadro 9. Teores Totais de Cd, As e Hg nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência do Estado de Pernambuco	39
Quadro 10. Teores Totais de Fe, Mn e Zn nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência do Estado de Pernambuco	43

RESUMO

Para considerar que um determinado solo está livre de contaminação, faz-se necessário conhecer os teores do metal neste solo em condição natural, sem introdução antrópica. Este valor de referência é a base para a definição de Valores Orientadores de Qualidade do solo. Portanto, a determinação de teores naturais de metais em solos é essencial para a construção de uma legislação que sirva de base ao monitoramento e remediação de áreas contaminadas e que seja adequada a realidade pedológica local. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi determinar os teores naturais de (Cr), chumbo (Pb), bário (Ba), cádmio (Cd), arsênio (As), mercúrio (Hg), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) e cobalto (Co), como base de referência de qualidade para os solos do Estado de Pernambuco. De acordo com os resultados, os teores de metal nos solos de referência de Pernambuco seguiram a seguinte ordem: Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, As e Hg. Em geral, o teor natural de metais pesados não pode ser inferido 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. Apenas Cu, Ni e Co puderam ser diretamente relacionados ao material de origem. A maioria dos solos apresentou teores de Cu, Co, Ni e Zn menores que solos de outras regiões do país, com litologia mais máfica, o que corrobora que os teores destes elementos são mais diretamente relacionados aos minerais presentes no material de origem dos solos. Observou-se teores de Cr, Ba e Hg superiores aos Valores de Prevenção e de Intervenção estabelecidos pelo CONAMA (2009), corroborando a necessidade de um maior conhecimento das diversidades regionais para a elaboração de normas nacionais. Foram observados teores de Cd elevados em alguns horizontes superficiais da Zona da Mata, havendo uma provável contribuição de atividades humanas, especialmente pelo fato de que os valores nos horizontes subsuperficiais são baixos e não relacionados aos teores em superfície. Teores naturais de metais determinados nos solos podem ser utilizados como base para definição dos Valores de Referência de Qualidade para os solos de Pernambuco, de acordo com o preconizado pela legislação nacional.

Palavras-chave: elementos traços, ecotoxicidade, contaminação do solo, micronutrientes.

ABSTRACT

Background concentrations of heavy metals in benchmark soils of Pernambuco State, Brazil

Knowing the natural background concentration of heavy metals in soil is a fundamental step to estimate its contamination level. Such reference value supports the establishment of soil screening levels for contaminants in soil that may be used to identify areas needing further investigation. Thus to determine the natural background of metals in soils is essential not only to trigger the need for response actions but also to define soil guidelines adequate for monitoring and remediation. These guidelines must take in account the local pedological conditions. In this scenario, the work was carried out to determine the natural concentrations of chromium (Cr), lead (Pb), barium (Ba), cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg), iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), nickel (Ni), copper (Cu), and e cobalt (Co) in order to define soil screening levels of metals for benchmark soils of Pernambuco State. The results showed that the metals concentrations followed the order: Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, As, and Hg. In general, such sequence was independent of the horizon analyzed. Natural concentration could not be directly related to the parent material since pedogenetical processes seem to influence the concentrations of Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Pb, Cd, As, and Hg. Such an association was found only to Cu, Ni, and Co. Most soils presented Cu, Co, Ni, and Zn at lower concentration than that in soils mainly derived from mafic rocks from other Brazilian regions. This corroborates that these metals are more directly related to iron magnesium minerals. According to Brazilian soil guidelines (CONAMA, 2009), Ba, Cr and Hg concentrations were higher than the Levels of Prevention and Intervention which justifies the need for determining local backgrounds concentrations aiming at building national guidelines. The Cd concentration in some surface horizons from Zona da Mata region suggests anthropogenic inputs. The natural concentrations determined for benchmark soils of Pernambuco can be used to define the screening level (natural concentration) for the State's soils as settled by the national legislation.

Keywords: trace elements, ecotoxicity, soil contamination, micronutrients

INTRODUÇÃO

A comunidade científica internacional, mediante o desenvolvimento de pesquisas nas áreas de ciência do solo e poluição ambiental, tem reconhecido o importante papel do solo no ambiente. Estabeleceu-se a percepção deste como um filtro e/ou fonte da dispersão de contaminantes para corpos d'água e via de introdução de contaminantes na cadeia alimentar. Neste cenário, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas objetivando conhecer a dinâmica dos contaminantes no sistema solo como chave para o sucesso no monitoramento e na mitigação de impactos ambientais.

Metais pesados formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxicidade, exigem tratamento diferencial em relação aos xenobióticos, uma vez que diversos metais possuem essencialidade comprovada para plantas (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn) e animais (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr). Outra peculiaridade dos metais é o fato de não serem modificados ou degradados, como ocorre aos contaminantes orgânicos. Desta forma, mantendo-se a fonte contaminante, ocorre a acumulação progressiva e persistente do metal no solo. Deste modo, Alloway (1990) estima tempos de residência de metais em solos tão altos quanto 380 anos para Cd e 3000 anos para Pb, enquanto a meia-vida desses elementos é estimada em até 1100 e 5900 anos. Muitos metais são empregados ou liberados em atividades industriais, agrícolas e de mineração, sendo posteriormente lançados no ambiente como resíduo destas atividades. Conseqüentemente, os teores destes metais em solos sob atividade humana são mais elevados que os encontrados naturalmente em solos.

Para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais e de sua variabilidade em solos, ou seja, do teor destes elementos em solos sem introdução via atividade antrópica. Os valores naturais dependem da composição do material de origem, dos

processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento dos solos, características essas específicas para cada ambiente, o que torna inadequada a extrapolação destes valores para países e áreas diferentes do local de obtenção dos dados. A determinação dos valores naturais é o primeiro passo para a definição de valores orientadores de situações de contaminação, essencial para a construção de uma legislação voltada para o monitoramento e intervenção legal condizentes com a realidade local, evitando intervenções inadequadas que incorram em prejuízos financeiros e sociais (Baize & Sterckeman, 2001).

Uma das formas de avaliação dos teores naturais e da variabilidade dos teores de metais em uma região é pela utilização de classes de solo representativas da região, como, por exemplo, quando se dispõe de um banco de solos de referência. Estes são definidos *como um conjunto de solos com representativa extensão, englobando um ou mais usos da terra, que detêm uma posição-chave no sistema de classificação e, para os quais, existe uma grande quantidade de dados, tendo importância especial para um ou mais usos do solo, ou importância ecológica significativa, podendo o conhecimento de suas propriedades e comportamento ser aplicado para compreensão e interpretação de solos com propriedades semelhantes.* solos de referência devem ser coletados em local de ausência, quando possível, ou de mínima atividade antrópica e possuir um conjunto de características conhecidas que possibilite a classificação em 3º ou 4º nível categórico (USDA, 2010).

Os critérios utilizados para o estabelecimento de solos de referência também são ideais para a determinação de valores orientadores de qualidade do solo, corroborando a recomendação do CONAMA (2009) em sua resolução 420/2009, Anexo I, relativa ao estabelecimento de critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas para a proteção da qualidade do solo. Neste documento o órgão reitera a necessidade de uma seleção prévia dos solos de cada Estado do país em função de seu material de origem, relevo e clima, objetivando o estabelecimento de um conjunto representativo da geomorfologia, pedologia e geologia locais (CONAMA, 2009).

O Estado de Pernambuco possui uma condição privilegiada para a obtenção dos teores naturais de metais e, conseqüentemente, para definição de valores de referência de qualidade adequados e representativos, por ser o pioneiro no país na seleção e classificação de solos de referência (Ribeiro,1999; Oliveira e Nascimento,

2006). Os solos de Referência do Estado de Pernambuco são um conjunto formado por 35 perfis representativos da diversidade pedogenética, abrangendo as três regiões fisiográficas do Estado (Zona da Mata, Agreste e Sertão), permitindo a determinação dos teores naturais de metais para cada tipo de solo do Estado e a extrapolação dos resultados para os tipos de solo representados por esta coleção.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais dos metais cromo (Cr), chumbo (Pb), bário (Ba), cádmio (Cd), arsênio (As), mercúrio (Hg), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) e cobalto (Co) nos solos de referência de Pernambuco. Os resultados deste trabalho permitirão o estabelecimento de valores de referência de qualidade de metais pesados para os solos do Estado de Pernambuco, além de fornecer subsídios para o entendimento da relação entre classes de solo, processos pedogenéticos e distribuição de metais nos solos. Adicionalmente, os resultados podem ser utilizados para inferências sobre a possibilidade de deficiências de micronutrientes Fe, Mn, Zn, Cu e Ni nestes solos.

REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Breve histórico das políticas públicas para proteção do solo

O processo de contaminação, iniciado concomitantemente às primeiras atividades humanas sobre o ambiente, teve um crescimento expressivo com o surgimento da indústria e consequente aumento no consumo de energia e matéria prima. O impacto gerado, tanto pela exploração dos recursos naturais quanto pela descarga de resíduos para o ambiente, começou a superar, em muitas regiões, a resiliência do ambiente. A construção deste cenário motivou a preocupação de diversos setores da sociedade, que reconheceram a necessidade de ações para mitigar estes impactos.

No início da década de 70, diversas ações governamentais refletiram esta preocupação em todo o mundo, como a 1ª Conferencia Internacional sobre o Ambiente e a elaboração de um programa ambiental direcionado à proteção da água e da atmosfera (UNEP), ambos promovidos pela Organização das Nações Unidas (ONU). Neste mesmo período, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), criada em julho de 1970, publicou, em 1976, o “Resource, Recovery and Conservation Act” onde estabeleceu um sistema para manejo de resíduos sólidos de maneira ambientalmente adequada. O mesmo movimento, em direção à regulamentação ambiental, ocorreu na União Européia, em suas diretivas de 1976 e 1981, com a elaboração das listas negra e cinza de substâncias perigosas (Vázquez & Anta, 2009).

Até aquela época, o solo era visto como um sistema de elevada capacidade de recebimento de descargas e utilizado como sumidouro de resíduos. Apenas na década de 70 começa-se a perceber a importância do solo como amortizador da contaminação para outros setores da biosfera e a compreender que a resiliência é variável com o tipo de solo e contaminante, havendo a necessidade de estudos mais amplos e legislação específica para sua proteção, como as até então existentes para água e ar (Vázquez & Anta, 2009). Entretanto, apenas em meados da década de 80, surgem as primeiras políticas públicas direcionadas diretamente à preservação do solo. Este recurso passa então a ser visto como um componente primordial do

ecossistema a ser preservado, e não apenas um recurso de proteção indireta por normativas para o gerenciamento da qualidade do ar e da água.

Um dos primeiros regulamentos específicos foi uma diretriz de 1986 que regulamentou a utilização de lodos de esgoto em solos da União Européia (Vázquez & Anta, 2009). No Brasil, a criação de órgãos relacionados à defesa ambiental ocorreu na década de 80, como resposta às pressões sofridas após a Conferência das Nações Unidas para o Ambiente Humano, realizada em Estocolmo (Suécia), em 1972 (IBAMA, 2009). Em 1981, foram criados o Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) e seu órgão consultivo e deliberativo: o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo de sua competência estabelecer normas e padrões nacionais de controle da poluição ambiental. Porém, antes deste período, existia um decreto de lei que regulamentava as poluições do ar, das águas e do solo, datado de 1975, entretanto, com pouca utilidade prática, visto que não estabelecia limites de emissão de contaminantes (Câmara dos Deputados, 2010). A primeira normativa do CONAMA relacionada diretamente à regulamentação da entrada de resíduos potencialmente contaminantes do solo, datada de 2002, referia-se a disposição final dos resíduos sólidos urbanos (IBAMA, 2009; CONAMA, 2009).

Atualmente, o CONAMA estabelece valores orientadores de qualidade do solo para substâncias tóxicas e metais pesados, baseado em dados obtidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), que apesar de frágil e, por este motivo, alvo das críticas dos pesquisadores da Área de Ciência do Solo, foi um marco na história da proteção do solo no Brasil por legitimar uma preocupação crescente da sociedade com a qualidade deste recurso.

2.2. Metais pesados e contaminação ambiental

O termo metal pesado, utilizado desde a década de 80, não possui nenhuma definição consensual, regulamentada por entidade científica especializada, como a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), havendo diversas bases sugeridas para o estabelecimento deste grupo de elementos (massa atômica, densidade, número atômico e propriedades químicas) (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), o que promove o estabelecimento de inúmeras listas divergentes. No entanto, termos substitutos como elemento traço e metal tóxico são tão, ou mais vagos e

inapropriados (Duffus, 2002), além de serem utilizados de forma restrita pela comunidade científica. Por este motivo adotaremos neste texto o termo metal pesado para considerar um grupo de metais e semi-metais associados à toxicidade e potencial poluidor mesmo que alguns, em baixas concentrações, sejam essenciais para organismos vivos.

Dentre os metais pesados, alguns são classificados como essenciais por desempenhar funções biológicas importantes no metabolismo de diversos organismos. Por exemplo: Fe, Zn, Cu, Ni e Mn atuam como co-fatores enzimáticos em plantas, microorganismos e mamíferos. O Cr é essencial, em pequenos teores, aos mamíferos, participando do metabolismo da glicose. Seu uso terapêutico é reconhecidamente eficiente no tratamento de algumas doenças cardiovasculares e da depressão em humanos (Alloway, 1990). O Pb e o Cd, por sua vez, não possuem nenhuma função biológica conhecida. Importante observar que, em teores elevados, mesmo os metais essenciais causam toxicidade, possuindo ação carcinogênica e efeito deletério a diversos organismos vivos, incluindo a espécie humana.

Os maiores teores de metais são observados nas áreas urbanas, devido ao maior impacto das atividades antrópicas. Trabalho realizado nos EUA, em área de floresta, indicou tendência na redução das concentrações de Ni, Cu e Pb nos resíduos depositados sobre o solo e em amostras de solo, à medida que os pontos de avaliação eram mais afastados do centro urbano (Pierzynski et al., 2005). Nas grandes cidades, as atividades industriais aparecem como uma das principais causas da contaminação. A queima de carvão mineral e petróleo, utilizados como fontes de energia para as indústrias, promove a liberação de diversos metais (Hg, Pb, Cr, Zn, Tl, Ni, V, Cd) em forma de vapor ou adsorvido ao material particulado emitido na atmosfera (Santi & Seva Filho, 2004; Milanez, 2007).

A contaminação relaciona-se com a fonte utilizada. No Brasil, por exemplo, o consumo anual de 116.000 m³ de gás natural gera uma emissão de, apenas, 40 kg ano⁻¹ de Hg, sendo considerada a fonte mais limpa; até mesmo a utilização de biomassa emite duas vezes mais mercúrio. Por outro lado, a queima de carvão mineral, causa emissão de 1.200 vezes mais Hg por unidade de energia gerada (Lacerda et al., 2007). O descarte de resíduos industriais e urbanos é outra grande via de entrada de metais no ambiente. Neste caso, a contaminação ocorre de forma pontual havendo uma área de descarga onde a concentração do contaminante é

maior, ocorrendo redução gradual na concentração à medida que se afasta do ponto de descarga. Nestes casos, as fontes são mais facilmente determinadas do que no caso das contaminações difusas, que se propagam por uma extensa área e se originam da deposição atmosférica, além de ter nas atividades agrícolas e de mineração grandes contribuintes (Pierzynski et al., 2005).

Nas comunidades rurais, insumos agrícolas como pesticidas, calcários, fertilizantes minerais e orgânicos aparecem como as principais fontes de entrada de metais no solo. Campos et al. (2005) constataram presença de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em fosfatos naturais e solúveis. Este insumo é indicado como a principal fonte de introdução de Cd pelas atividades antrópicas (Alloway, 1990). Mendes et al. (2006) observaram incrementos nos teores de Cd no solo e na parte aérea de mucuna preta após utilização de fertilizantes fosfatados. Incremento na absorção deste metal também foi reportado por Gonçalves et al. (2008) em aveia preta. Plantas de milho, fertilizadas com diferentes fontes de fósforo, apresentaram maior concentração de Cd e Pb com o aumento das doses (Freitas et al., 2009), indicando que, mesmo em baixas concentrações nos solos, estes elementos podem se acumular em vegetais. Os fertilizantes nitrogenados podem possuir até 1.450 mg de Pb por kg, e o calcário teores acima de 1% de Cu e Pb. Os pesticidas, por sua vez, contribuem com a entrada de As, Cu, Zn e Hg (Guilherme et al., 2005).

O lodo de esgoto, resíduo sólido do tratamento das águas de drenagem e esgotos, tem sido amplamente defendido como fonte de matéria orgânica para áreas de produção de madeira e áreas agrícolas cujos produtos gerados não sejam consumidos *in natura*, uma vez que este resíduo contém grande carga patogênica, sendo também uma importante fonte de introdução de metais no ambiente. Este resíduo possui teores de metal variáveis e, portanto, nível de impacto ambiental dependente da área em que foi gerado, domiciliar ou industrial, e do tratamento recebido nas estações de tratamento de esgoto. Trabalhos desenvolvidos por diversos grupos de pesquisa confirmam o potencial fertilizante do lodo e indicam que a utilização na produção de grãos não tem resultado na elevação dos teores de metais nos produtos finais a níveis que afetam a cadeia trófica (Oliveira & Mattiazzo, 2001; Nascimento et al., 2004; Gomes et al., 2006; Rangel et al., 2006).

Uma análise mais detalhada da atividade de mineração revela que a exposição ambiental não se limita ao minério, uma vez que a afinidade geoquímica, associação

natural de metais nas rochas, garante a exposição de diversos metais em uma mesma área de lavra. É o que se observa, por exemplo, com a mineração de Fe, Zn e Au, com a ocorrência simultânea de As; Cu, Pb e Cd; Cr e Ti, respectivamente (Alloway, 1990; Guilherme et al., 2005). Os metais expostos distribuem-se no ambiente pela deposição de material particulado, depósitos de rejeito e pilhas de estéril. Nos resíduos da atividade de mineração ocorre a solubilização do metal, sendo distribuído no ambiente pelos processos de drenagem natural, lixiviação e erosão (Cunha et al., 2003; Silva et al., 2004).

2.3. Dinâmica dos metais pesados no solo

O conhecimento da dinâmica de metais nos solos possibilita a utilização de práticas preventivas e/ou mitigadoras mais eficientes de forma a gerenciar a disponibilidade destes elementos, distribuição no ambiente e transferência para a cadeia alimentar. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, a maioria dos metais não sofre degradação microbiana ou química, e, por isso, as concentrações no solo persistem por um longo período após a sua entrada (Guo et al., 2006). O conhecimento das formas iônicas do metal presentes na solução (especiação química) e sua reação com a superfície coloidal do solo são bons indicativos da mobilidade e toxicidade do elemento. A especiação de um elemento no solo é controlada pela atividade iônica da solução (concentração de outros íons), presença de íons e moléculas com os quais formam complexos (Alleoni et al., 2005), fase sólida contendo o elemento e em equilíbrio com a solução do solo, condição redox e pH do solo, sendo este último o fator que mais altera a especiação dos metais no solo.

Metais em solução existem na forma de íons livres (hidratados) ou em associação com íons ou moléculas, formando pares iônicos ou complexos, menos tóxicos que os primeiros (Guilherme et al., 2005). Os metais nas formas catiônicas e em complexos de sulfato, de modo geral, são importantes em solos ácidos, enquanto carbonato e complexos de borato são predominantes em ambientes alcalinos. Os estados de oxidação indicam as principais interações a que o metal está sujeito, afetando sua estabilidade, mobilidade e risco de contaminação do ambiente. A condição redox do solo também exerce grande influência no potencial de

contaminação do solo. As formas reduzidas dos metais possuem maior mobilidade, ou seja, ocorre aumento na possibilidade de lixiviação do metal no solo e contaminação do ambiente (Alloway, 1990; Sparks, 2003).

A interação entre formas químicas dos metais presentes na solução do solo e a superfície de argilominerais e colóides orgânicos do solo, denominada adsorção, é o processo químico que mais altera a disponibilidade de metais no ambiente (Alloway, 1990). Este processo de elevada seletividade garante que concentrações de metais superiores a capacidade de troca catiônica sejam adsorvidos pelo solo. Os principais fatores que interferem neste processo são a concentração do metal na solução, competição com outros cátions, pH do solo e adsorção de ânions.

2.4. Valores Orientadores de Qualidade do Solo

Valores orientadores são valores pré-estabelecidos que permitem determinar a ausência de contaminação ou conhecer o nível desta em um solo. Em todo o mundo utilizam-se várias terminologias para este termo, estabelecendo-se, geralmente, faixas de valores indicativos das diferentes condições do metal nos solos. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores distintos: Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Estes valores são baseados na análise dos solos sob condição natural (sem nenhuma ou mínima interferência antrópica), e em análise de risco, e são conceituados abaixo.

Valor Orientador de Referência de Qualidade (VRQ): também conhecido como *background* geoquímico, é baseado na avaliação dos teores naturais dos metais pesados nos solos, sem a influência de atividade humana. Para sua definição, a distribuição dos dados de uma população de amostras é normalizada, existindo inúmeros processos indicados para sua obtenção (Matschullat et al., 2000). Geralmente, baseiam-se na exclusão de dados anômalos de uma população. A normalização dos dados pode basear-se na exclusão em percentil (geralmente 90° e 95° percentil) e quartil superior (75° percentil) dos valores observados (Micó et al., 2007; CETESB, 2005; Caires, 2009; Pérez-Sirvent et al., 2009), sendo esta a sugestão do CONAMA (2009). Outras técnicas são discutidas em Matschullat et al.

(2000). Considera-se como solo não contaminado aquele cujo teor seja igual ou inferior aos VRQs, para todos os metais.

Valor de Prevenção (VP): Valor intermediário entre o VRQ e o valor de investigação (VI), é o valor limite de metal no solo, que não interfere em sua capacidade de comprometer suas funções: sustentador da diversidade biológica e dos ciclos biogeoquímicos, meio para a produção de alimentos e matéria prima, regulador da dispersão de substâncias contaminantes no solo mediante sua atuação como filtro e tampão ambiental, além de meio para a ocupação territorial e área para utilização recreacionais, dentre outros. No caso deste valor ser alcançado será requerido o monitoramento e avaliação da causa deste alto teor, tornando-se determinante para extinção de possíveis fontes de contaminação na área, ou verificação da existência de teores naturais atípicos.

Valor de Investigação (VI): Valor acima do qual haverá risco à saúde humana e ao desenvolvimento dos demais organismos vivos. Sua determinação é baseada em análise de risco, considerando a dose máxima aceitável absorvida pelo organismo receptor, segundo pesquisas desenvolvidas por diversos órgãos, dentre os quais, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), baseado na toxicologia do metal ou substância e nível de exposição dos indivíduos, mediante a aplicação de sistemas de modelagens. Uma vez observado um valor acima do VI serão necessárias ações específicas para o gerenciamento da contaminação de forma a remediar a área e reduzir o risco de poluição.

Os primeiros países a definir critérios para a determinação do nível de contaminação dos solos baseado em análise de risco foram os Estados Unidos e a Holanda, com estudos iniciados em 1989 e 1990, respectivamente. Posteriormente, diversos países da Europa como Suécia, Alemanha, Reino Unido, Itália e Espanha, definiram seus valores de prevenção e investigação. Apesar destes países seguirem metodologias próprias, o princípio utilizado foi o mesmo: a avaliação de risco de exposição dos organismos aos efeitos tóxicos e carcinogênicos destes elementos (Vázquez & Anta, 2009).

Inicialmente, as avaliações da contaminação de solo eram classificadas com base na abordagem holandesa ou norte americana. A primeira baseava-se em listas genéricas com valores orientadores de contaminação e valores a serem alcançados após o processo de mitigação. A abordagem americana, por sua vez, defendia uma

avaliação multifuncional caso a caso, com avaliação de risco e metas de remediação também específicas. Estas duas abordagens aparentemente divergentes acabaram sendo utilizadas conjuntamente na construção da legislação de outros países. Ocorrendo, numa primeira etapa, a utilização de listas pré-definidas e, em etapas posteriores, aplicando-se a avaliação de risco específica, ao menos em áreas maiores e de processo de mitigação mais caro, devido ao elevado custo da análise de risco, que inviabiliza sua aplicação a casos de menor complexidade (Visser, 1990).

Um dos primeiros pontos a ser considerado na análise de risco é o conhecimento do perigo do elemento em questão, inerente às características químicas deste. Nesta etapa são realizados diversos ensaios para determinar os efeitos tóxicos e a dose máxima de exposição permitida por peso vivo do organismo, sendo consideradas as diversas vias de exposição (exposição cutânea, digestiva e respiratória) do elemento ou substância, baseadas, por exemplo, em cenários agrícola, residencial e industrial (CETESB, 2005). O cenário agrícola apresenta prevenção mais criteriosa devido ao risco de introdução direta na alimentação humana ou indiretamente a partir da sua introdução na cadeia trófica. Este último processo, aliás, pode ser muito mais prejudicial, pois uma vez na cadeia trófica, muitos destes metais podem ser biomagnificados, mediante o acúmulo nos tecidos animais, principalmente nas células lipídicas, fazendo com que os teores incorporados nos níveis mais elevados da cadeia, mediante a ingestão de alimento contaminado, sejam bastante elevados, muitas vezes superiores aos níveis tolerados pelos organismos consumidores.

2.5. Determinação de Valores Orientadores de Qualidade

Contaminação é a ocorrência de um elemento em teor superior ao encontrado naturalmente em uma determinada área. Em alguns casos, estes teores tornam-se elevados ao ponto de causar efeito adverso a organismos vivos, o que os enquadra como poluentes (Pierzynski et al., 2005). Porém, para que um elemento ou substância seja classificado como tal, e o nível de contaminação de uma área possa ser mensurado, é necessário que exista um conhecimento da ocorrência natural destes elementos no solo.

Esta concentração natural do metal no solo é grandemente influenciada pelo material de origem, porém não reflete unicamente este fator, e sim resulta da ação conjunta dos fatores e processos de formação para que o potencial, presente no material de origem, se expresse. Por exemplo, em uma mesma região, solos derivados de rochas básicas apresentam teores totais de Cu diferentes, em consequência dos processos de alteração aos quais as rochas foram submetidas (Valadares, 1975a). Isto corrobora trabalhos realizados com materiais de origem e classes de solos distintos, nos quais se observou variabilidade nos teores de diversos metais pesados em função dos processos pedogenéticos atuando sobre os mesmos materiais de origem (Caíres, 2009; Vázquez & Anta, 2009). Este fato torna-se ainda mais complexo em regiões onde ocorre a interposição de materiais diversos contribuindo para a formação dos solos, como em áreas de ocorrência de mais de uma formação geológica (Oliveira et al., 1998). Talvez, por estas razões, a classificação de solos, que em última análise agrupa solos em função de todos estes processos, não tem refletido claramente os teores naturais de metais pesados nos solos (Campos, 2003; Caires, 2009). A maioria dos pesquisadores tenta agrupar solos em primeiro nível categórico, ou seja, um conjunto formado por solos de grande diversidade litológica implícita. Isto pode ser uma razão para a ausência de correlação entre classes de solo e teores de metais. É possível que uma estratificação em níveis categóricos mais baixos seja mais indicada para esta compreensão.

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

A normalização de dados para a determinação de Valores Orientadores de Qualidade pode ser realizada seguindo diversas metodologias (Matschullat et al. 2000). Alguns grupos de pesquisa em todo o mundo tratam seus dados a partir de percentil (Visser, 1990; CETESB, 2001; Fadigas, 2006), normalmente 90-95 percentil, ou seja, um ordenamento crescente dos dados é estabelecido, e consideram-se os 10 ou 5% dos valores superiores como anômalos, estabelecendo o valor que ocupa a posição indicada como referência de qualidade. Outro critério

utilizado é o do quartil superior, ou seja, 75º percentil, onde existe a tentativa de normalizar a distribuição dos dados, pela exclusão dos 25% dos valores mais elevados, que são considerados anomalias (CETESB, 2001). Entretanto estas aplicações são apropriadas em casos onde ocorre uma avaliação de teores naturais partindo de uma amostragem aleatória (solotecas ou levantamentos exploratórios de uma região), onde a variabilidade está presente nos dados e precisa ser avaliada, não sendo adequada em um caso específico: onde se utiliza um conjunto de solos sabidamente distintos e que refletem a diversidade de uma região, como pela utilização de um conjunto de solos de referência.

Solos de referência são solos de elevada representatividade de uma região, do qual se dispõe uma grande quantidade de dados, permitindo que o conhecimento de suas propriedades e comportamento seja aplicado para a compreensão e interpretação de solos com propriedades semelhantes (USDA, 2010). Neste caso, dada a pontualidade da avaliação, a verificação de variabilidade dos dados e posterior normalização não são aplicáveis (Matschullat et al., 2000), pois os 5-10% dos casos, que seriam tratados como anomalias representam, na realidade, uma diferença pedológica legítima. O elevado nível de detalhamento das características necessário para a determinação destes solos se assemelha ao sugerido pelo CONAMA para a seleção de um conjunto de solos representativos que servirão de base para determinação dos Valores Orientadores de Referência de Qualidade em cada Estado brasileiro (CONAMA, 2009), fato que indica a coerência na escolha destes solos na obtenção dos teores naturais de metais em solos.

Zhao et al. (2007) comentam que 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. Tornando-se necessária a definição de outros métodos que forneçam o *background* geoquímico, adequado a cada condição de solo independentemente de amostragens nestas áreas. Os autores indicam algumas alternativas para esta definição de valores, como a obtenção destes mediante a utilização de dados médios e desvios obtidos em bancos de dados estabelecidos, relativos às mesmas unidades taxonômicas. No entanto, os próprios autores indicam a limitação deste método devido à inexistência de bancos de dados que englobem todas as unidades pedológicas existentes. Outra possibilidade 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).

Embora os teores naturais de metais pesados no solo sejam, em parte, reflexos do material de origem, os processos de formação do solo, em conjunto com as condições geomorfológicas, e climáticas tornam específicos os teores de metais em cada um deles. Por este motivo, existe a coerente preocupação em representar a diversidade de solos gerados, além de serem percebidas como inadequadas as tentativas de adaptação de dados gerados em outra região (Pérez, 1997; Baize & Sterckeman, 2001; Vázquez & Anta, 2009). Outra questão importante é o risco de se considerar como anômalos dados representativos de uma condição específica de formação do solo. Por vezes observa-se a ocorrência de áreas com concentrações elevadas localizadas, resultante de, por exemplo, proximidades de vulcões, regiões hidrotermais e heterogeneidade de material de origem (Vázquez & Anta, 2009). Baize & Sterckeman (2001), avaliando o teor natural de metais em solos da França, confirmaram a existência de teores de diversos metais, dentre os quais o Cd (10 mg kg^{-1}), em quantidades efetivamente superiores aos valores de referência de qualidade da região, descartando a possibilidade de contaminação antrópica desta área, até então sob suspeita.

2.6. Base analítica para determinação de metais em Solos

A determinação de teores totais fornece poucas informações úteis em relação o potencial de contaminação destes elementos no sistema, visto que não refletem a disponibilidade de metais no ambiente, principalmente em locais onde o input externo é baixo e, portanto, a maior parte do metal encontra-se em formas mais estáveis, compondo o material de origem do solo. Neste contexto os teores naturais, base para a definição dos VRQs, são obtidos em determinação de pseudo-totais dos metais no solo, por indicar, na maior parte das vezes, um limite superior da disponibilidade do metal para o ambiente (Pérez, 1997). Entretanto esta decisão é passível de críticas, uma vez que, para se conhecer a ciclagem e biodisponibilidade

desses elementos no sistema, há a necessidade de compreender processos complexos como a sorção e especiação destes elementos no solo. Porém é justamente por esta complexidade e subjetividade que, pretendendo tornar estes monitoramentos aplicáveis do ponto de vista da legislação ambiental, torna-se necessária a escolha de um parâmetro de mensuração mais fácil e aplicação mais genérica.

Inicialmente teores pseudo-totais eram fornecidos por digestões em refluxo, posteriormente empregou-se digestões brandas em sistema aberto, chapa aquecedora, e em sistema fechado (forno de microondas). O emprego deste último começou a ocorrer na década de oitenta, com adaptação dos equipamentos domésticos, visando reduzir o tempo de análise. Posteriormente os equipamentos se tornaram específicos para uso em laboratório, tornaram-se mais sofisticados e seguros, e outras vantagens foram observadas, como a redução nas contaminações e maior acurácia na determinação de elementos mais voláteis, devido à menor perda durante o processo de digestão.

Atualmente, ao analisarmos a literatura nacional e internacional, observamos uma gama de digestões ácidas que vão desde a água-régia, com várias relações entre os ácidos, tempos e temperaturas de digestão, em sistema aberto até a utilização de ácido fluorídrico em sistema fechado, neste caso considerada uma digestão total, devido à destruição das matrizes silicatadas (Saldanha et al., 1997; Caires, 2009, Chen & Ma, 1998a). As mais utilizadas são as determinações em água régia e os métodos de abertura preconizados pela USEPA (3050, 3051, 3051A e 3052). Diferença sensível na recuperação dos metais é verificada com o emprego de cada um destes métodos (Akker & Delft, 1991; Saldanha et al. 1997; Chen & Ma, 1998; Tam & Yao, 1999; Scancar, 2000; Chen & Ma, 2001; Campos et al., 2003; Tigle et al., 2004; Chander et al., 2008; Caires, 2009), muitas vezes com baixa correlações entre eles, indicando uma possível dependência da recuperação do metal com a composição mineralógica do solo e natureza do metal.

Esta diversidade de métodos dificulta a comparação dos dados obtidos, sendo necessário que as agências regulamentadoras normatizem o método utilizado na determinação de teores naturais, possibilitando a comparação com os valores orientadores. O CONAMA, em sua normativa de dezembro de 2009 realiza um avanço ao estabelecer os métodos 3050 e 3051 do EPA, 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. Por estas razões, o presente trabalho utiliza o método 3051A, em consonância com a recomendação da resolução vigente no país.

2.7. Metais pesados e Valores orientadores no Brasil

No Brasil, a base da observação dos teores naturais de metais pesados nos solos teve inicialmente um cunho de análise exploratória da fertilidade, limitando-se aos micronutrientes (Zn, Cu, Co, Mn e Fe) no Estado de São Paulo (Valadares, 1975a ; Valadares, 1975b; Furlani & Valadares, 1977; Valadares & Camargo, 1983; Curi & Franzmeier, 1987; Pérez, 1997). Posteriormente, a crescente preocupação com o papel do solo como mitigador da contaminação de lençóis freáticos e via de transferência destes metais para a cadeia alimentar, resultou em uma evolução da percepção do papel atribuído ao solo no ambiente, havendo um reconhecimento por parte do meio científico, muitas vezes como resposta a uma demanda social, por uma legislação que além de proteger o recurso natural solo, levasse em conta toda a diversidade dos teores naturais destes elementos no solo.

São Paulo foi o Estado pioneiro na construção de valores orientadores, possuindo uma resolução própria, desenvolvida pela Companhia Ambiental do Estado (CETESB), regulamentando os valores orientadores de qualidade para solo e água. A definição dos valores de prevenção e intervenção da CETESB foi baseada no método de avaliação de risco aplicado pela Holanda, utilizando-se a modelagem C-soil (CETESB, 2005).

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

prazo limite para que os Órgãos ambientais de cada Estado estabeleçam seus valores orientadores (CONAMA, 2009).

Apesar de incipiente, alguns grupos de pesquisa do Brasil, nas últimas duas décadas, direcionaram suas pesquisas à obtenção de teores naturais de metais nos solos, objetivando auxiliar na construção de valores orientadores para suas regiões (Saldanha et al., 1997; Pérez et al., 1997; Oliveira et al., 1998; Fadigas et al., 2002; Campos et al., 2003; Oliveira & Costa, 2004; Fadigas et al., 2006a; Pierangeli et al., 2009; Caires, 2009).

O Estado de Pernambuco, por possuir um conjunto de solos de referência, grupo de solos que representa a diversidade dos fatores e processos envolvidos na formação dos solos do Estado (Ribeiro, 1999), congrega a situação ideal para a definição de valores orientadores, recomendada pela resolução do CONAMA (2009) em seu anexo I, referente a seleção dos solos: *“Identificar os tipos de solo em cada estado, com base em critérios tais como o material de origem do solo (litologia), relevo e clima, de modo a se obter um conjunto de tipos de solo que representem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos mais representativos do estado”*.

Uma análise representativa da diversidade dos solos de Pernambuco possibilita a extrapolação dos resultados obtidos, para uma extensão significativa do Estado, sem que haja a necessidade da determinação de um grande número de amostras, nem tão pouco a exclusão de amostras de teores naturais mais elevados, que seriam tratados como anomalias, dependendo do método utilizado para a obtenção de valores de referência de qualidade.

MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta das Amostras de Solo

Para o desenvolvimento do trabalho foram coletadas amostras dos dois primeiros horizontes dos 35 solos de referência do Estado de Pernambuco (Figura 1). Localização e características químicas, físicas e mineralógicas destes solos, informações compiladas de pesquisas realizadas com estes solos (Ribeiro, 1999; Oliveira & Nascimento 2006; Corrêa, 2010) encontram-se nos Quadros 1, 2, 3 e 4. As amostras, após secas ao ar, foram passadas em peneiras de *nylon* com abertura de 2 mm. Alíquota deste material foi macerada em almofariz de ágata e passado em peneiras de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

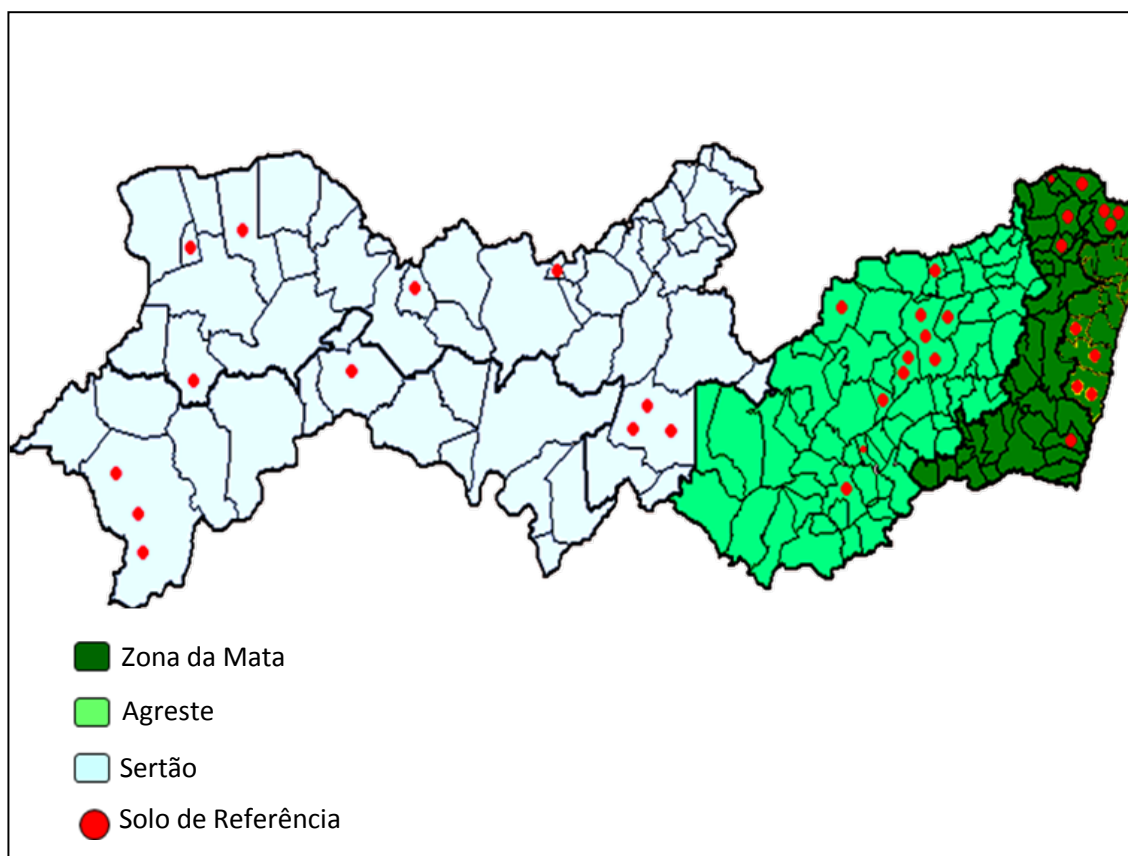


Figura 1. Distribuição dos solos de referência do Estado de Pernambuco

Quadro 1. Classe de solo, localização, município e região fisiográfica dos solos de referência de Pernambuco

Perfil	Classe de Solo	Localização	Município
Zona da Mata			
1	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico húmico textura média/argilosa	07°25'22"S 35°10'54"W	Itambé
2	ARGISSOLO AMARELO Distrófico latossólico A moderado textura arenosa/média	07°37'30"S 34°57'30"W	Goiana
3	ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico dúrico arênico A moderado	07°38'41"S 34°56'44"W	Goiana
4	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico A moderado textura média/argilosa	08°01'42"S 34°51'42"W	Moreno
5	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO Órtico típico textura média/argilosa	07°44'32"S 35°14'04"W	Nazaré da Mata
6	LATOSSOLO AMARELO Distrocoeso típico A moderado textura argilosa	08°38'39"S 35°09'15"W	Rio Formoso
7	NITOSSOLO VERMELHO Distroférico típico A moderado textura muito argilosa	08°18'00"S 34°59'00"W	Cabo
8	ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico nitossólico textura muito argilosa	07°25'17"S 35°16'23"W	Camutanga
9	PLINTOSSOLO ARGILÚVICO Distrófico abruptico A moderado textura média/argilosa	07°37'30"S 34°57'30"W	Goiana
10	ARGISSOLO AMARELO Distrófico fragipânico A moderado textura média/argilosa	07°36'20"S 35°08'43"W	Aliança
11	ORGANOSSOLO HÁPLICO Hêrmico típico	08°27'37"S 35°04'48"W	Ipojuca
12	GLEISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico A moderado textura argilosa	08°25'22"S 35°01'14"W	Ipojuca
Agreste			
13	NEOSSOLO REGOLÍTICO Distrófico típico A moderado textura média (leve)	08°21'42"S 36°10'26"W	São Caetano
14	PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico arênico solódico A moderado textura arenosa/argilosa	08°21'28"S 36°10'20"W	São Caetano
15	PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico solódico A moderado textura média (leve)/média	08°27'26"S 36°12'49"W	Cachoeirinha
16	ARGILOSSOLO VERMELHO Eutrófico Câmbico A moderado textura média/argilosa cascalhenta	08°10'21"S 25°54'35"W	Rio das Almas
17	NEOSSOLO REGOLÍTICO Distrófico léptico A moderado textura média(leve) cascalhenta	08°13'54"S 35°55'15"W	Caruaru
18	ARGISSOLO AMARELO Distrófico abruptico plíntico A moderado textura média/ muito argilosa	07°52'47"S 31°55'18"W	Vertentes
19	PLANOSSOLO NÁTRICO Sáfico típico A fraco textura média (leve)/média	07°58'22"S 36°11'02"W	Jataúba
20	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico húmico textura argilosa	08°14'19"S 36°10'28"W	Caruaru
21	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abruptico espessarênico textura arenosa/argilosa cascalhenta	08°42'45"S 36°25'00"W	Jupi
22	ARGISSOLO AMARELO Distrófico abruptico húmico textura média/ muito argilosa	09°03'00"S 36°29'00"W	Garanhuns
22A	NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico típico A fraco textura média substrato gnaisse	08°04'19"S 36°03'22"W	Caruaru

Continuação...

Perfil	Classe de Solo	Localização	Município
	Sertão		
23	ARGISSOLO AMARELO Eutrófico abruptico plintico A moderado textura média (leve)/argilosa	09°03'46"S 40°18'46"W	Petrolina
24	PLANOSSOLO NÁTRICO Sáfico típico A fraco textura média (leve)/argilosa	09°02'30"S 40°15'07"W	Petrolina
25	NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Órtico típico A fraco	09°21'13"S 40°28'37"W	Petrolina
26	NEOSSOLO FLÚVICO Sódico sáfico A moderado textura argilosa		Ibimirim
27	NEOSSOLO FLÚVICO Sódico salino A moderado textura média/arenosa		Ibimirim
28	NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Órtico típico A fraco		Ibimirim
29	LUVISSOLO CRÔMICO Órtico típico A moderado textura média cascalhenta/argilosa	08°30'10"S 39°19'39"W	Cabrobó
30	LATOSSOLO AMARELO Distrófico argissólico A moderado textura média		Trindade
31	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico A moderado textura argilosa		Sta Cruz da Baixa Verde
32	VERTISSOLO HÁPLICO Órtico chernossólico textura argilosa	07°37'44"S 40°03'14"W	Bodocó
33	ARGISSOLO AMARELO Eutrófico plintico A fraco textura média (leve)/ argilosa	08°19'35"S 40°16'36"W	Sta Cruz da Venerada
34	NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico típico A moderado textura média substrato xisto	08°00'95"S 38°53'39"W	Verdejante

Quadro 2. Vegetação primária, uso atual, profundidade dos horizontes superficiais e subsuperficiais, análise textural e material de origem dos solos de referência

Perfil	Vegetação Primária	Uso atual	Prof	Areia ¹	Silte ¹	Argila ¹	Material de origem
			cm	-----g kg ⁻¹ -----			
Zona da Mata							
1	Floresta tropical subcaducifólia	cana-de-açúcar	0-40 40-70	452 455	190 140	359 405	Gnaiss (Complexo gnáissicos-migmatitos indiscriminados)
2	Floresta tropical subperenifólia	cultura do coqueiro	0-14 14-36	828 811	77 37	95 152	sedimentos arenosos e areno-argilosos (Grupo Barreiras)
3	Cerrado	Pomar de sapotizeiro	0-15 15-46	895 921	40 34	65 46	sedimentos arenosos (Grupo Barreiras)
4	Floresta tropical subperenifólia	Floresta tropical subperenifólia	0-13 13-24	395 384	280 273	325 342	gnaisses e migmatitos (Complexo Belém do São Francisco)
5	Floresta tropical subcaducifólia	Cana-de-açúcar	0-30 30-57	498 488	214 174	288 338	gnaisses, quartzo e feldspato
6	Floresta tropical subperenifólia	Reserva Florestal	0-10 10-30	498 488	74 44	428 468	sedimentos argilo-arenoso (similar ao Grupo Barreiras)
7	Floresta tropical subperenifólia	Gramíneas, araquá, sapê	0-14 14-30	120 76	213 123	667 800	andesina basalto com algum traquito (Formação Ipojuca)
8	Floresta tropical subcaducifólia	Cana-de-açúcar	0-17 17-35	381 345	338 296	282 359	Gnaiss (Complexo gnáissicos-migmatitos indiscriminados)
9	Floresta tropical subperenifólia	Cana-de-açúcar	0-15 15-35	723 726	167 143	110 130	sedimentos argilo-arenosos (Grupo Barreiras)
10	Floresta tropical subperenifólia	Mandioca	0-28 28-50	792 795	73 57	135 149	sedimentos arenosos e argilo-arenosos (G. Barreiras)
11	Campo de várzea	Cana-de-açúcar	0-20 20-40	222 396	373 326	405 278	depósitos orgânicos do Holoceno
12	Floresta perenifólia de várzea	Cana-de-açúcar	0-20 20-42	61 14	226 128	713 858	sedimentos argilosos, argilo-arenosos e arenosos
Agreste							
13	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas e nativas	0-20 20-58	840 800	70 90	90 110	biotita-gnaiss
14	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas e nativas	0-15 15-48	820 770	80 90	100 140	biotita-gnaiss e cobertura de material arenoso
15	Caatinga hipoxerófila	Gramíneas	0-11 11-45	640 530	190 140	170 330	diorito e material transportado na superfície
16	Floresta tropical caducifólia	Mandioca e frutíferas	0-16 16-35	635 549	133 107	233 344	biotita-gnaiss leucocrático (provavelmente Complexo Surubim)
17	Caatinga hipoxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-15 15-30	700 670	170 170	130 160	biotita-gnaiss leucocrático
18	Caatinga hipoxerófila	Milho e feijão	0-9 9-26	850 770	40 50	110 180	biotita-muscovita-quartzito, com veios de quartzo (provavelmente Complexo Surubim)
19	Caatinga hiperxerófila	Pastagem extensiva na caatinga	0-14 14-45	630 530	190 130	180 340	biotita-gnaiss com veios de quartzo
20	Floresta tropical subperenifólia	Reserva florestal	0-12 12-38	520 490	90 40	390 470	titanita-anfibólio-biotita-granodiorito c/ plagioclásio
21	Floresta tropical caducifólia	Fava e milho	0-12 12-75	860 800	60 60	80 140	silimanita-biotita-muscovita-gnaiss
22	Floresta tropical subperenifólia	Mata com corte seletivo	0-15 15-37	660 590	60 50	280 360	sedimentos argilosos
22A	Caatinga hipoxerófila	Caprinocultura na Caatinga	0-6 6-12	652 688	214 176	134 136	granito

Perfil	Vegetação Primária	Uso atual	Prof	Areia ¹	Silte ¹	Argila ¹	Material de origem	
			cm	-----g kg ⁻¹ -----				
			Sertão					
23	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila (Reserva)	0-6 6-18	781 781	115 113	104 106	sedimentos arenosos e argilo arenosos	
24	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-15 15-30	748 725	157 162	95 113	sedimentos arenosos e argilosos (Complexo Gnáissico-Migmatítico)	
25	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-15 15-28	904 911	18 11	78 78	sedimentos arenosos quartzosos (Complexo Gnáissico-Migmatítico)	
26	Caatinga de Várzea	Veg. rasteira e atriplex sp	0-11 11-40	312 76	340 457	347 468	sedimentos aluviais argilosos (Bacia sedimentar do Jatobá)	
27	Caatinga de várzea	Tomate e frutíferas	0-25 25-38	491 571	262 236	246 194	sedimentos aluviais arenosos e argilosos (Bacia sedimentar do Jatobá)	
28	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-11 11-45	914 924	20 20	66 56	Arenito (Formação Tacaratu)	
29	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-23 23-46	590 400	172 139	239 461	gnaisses, micaxistos e filitos e material pedimentar no horizonte superficial (Possivelmente Complexo Cabrobó)	
30	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-20 20-45	782 707	63 73	156 220	sedimentos areno-argilosos	
31	Floresta subcaducifólia	Gramíneas	0-15 15-45	425 409	305 231	270 360	sienito	
32	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-25 25-65	418 248	189 127	393 625	folhelho e material transp.na superfície (Formação Santana)	
33	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-8 8-24	837 782	47 58	116 159	sedimentos areno-argilosos	
34	Caatinga hiperxerófila	Caatinga hiperxerófila	0-8 8-23	425 467	354 287	221 246	biotita xisto (Grupo Cahoeirinha)	

Continuação...

Quadro 3. Características químicas dos horizontes superficial e subsuperficial dos solos de referência do Estado de Pernambuco

Perfil	Prof.	pH H ₂ O	Al ³⁺ (2)	Ca ²⁺ +Mg ²⁺ (2)	K ⁺ (3)	Na ⁺ (3)	P ⁽³⁾	P-rem ⁽⁴⁾	C.O ⁽¹⁾
	cm	(1:2,5)	cmolc dm ⁻³				mg dm ⁻³	mg L ⁻¹	g kg ⁻¹
Zona da Mata									
1	0-40	4,9	2,7	2,9	0,08	0,07	0,0	13,4	35,2
	40-70	4,6	2,6	1,0	0,02	0,06	0,0	10,9	17,1
2	0-14	4,7	0,4	3,7	0,20	0,13	9,0	53,7	48,9
	14-36	4,9	0,2	1,8	0,05	0,04	1,0	48,4	7,5
3	0-15	5,0	0,5	1,1	0,03	0,03	1,0	37,1	12,9
	15-46	5,4	0,3	0,6	0,02	0,03	0,0	53	6,1
4	0-13	4,7	2,3	0,9	0,24	0,12	7,0	31,7	27,3
	13-24	4,5	1,0	0,9	0,2	0,08	2,0	37,4	10,5
5	0-30	5,2	0,2	5,3	0,27	0,16	31,0	41,5	24,6
	30-57	5,3	0,1	6,7	0,08	0,23	3,0	38,4	16,0
6	0-10	5,1	1,6	0,4	0,10	0,06	3,0	27,7	22,4
	10-30	5,5	1,3	0,2	0,05	0,03	1,0	19,3	12,2
7	0-14	5,4	0,6	1,6	0,16	0,15	6,0	22,9	26,2
	14-30	5,4	1,5	0,9	0,06	0,07	1,0	6,5	14,1
8	0-17	4,8	0,2	2,7	0,58	0,07	3,0	46,0	16,0
	17-35	4,6	0,2	2,4	0,35	0,07	1,0	46,1	11,8
9	0-15	5,1	0,2	0,7	0,19	0,09	6,0	55,5	10,3
	15-35	4,9	0,7	0,3	0,03	0,04	2,0	52,2	5,7
10	0-28	5,7	0,2	1,5	0,08	0,05	38,0	56,6	7,2
	28-50	5,5	0,4	0,5	0,03	0,02	9,0	51,4	3,0
11	0-20	4,2	6,5	10,6	0,14	0,14	6,0	16,0	380,0
	20-40	4,1	1,2	42,8	0,07	0,08	3,0	18,1	600,0
12	0-20	5,8	0,2	17,0	0,17	0,04	85,0	40,7	160,0
	20-42	6,1	0,5	17,7	0,02	0,06	37,0	31	290,0
Agreste									
13	0-20	5,1	0,3	1,4	0,34	0,08	5,0	60,0	13,2
	20-58	4,7	0,8	0,4	0,13	0,06	4,0	56,8	7,0
14	0-15	5,5	0,0	2,4	0,64	0,17	32,0	60,0	14,0
	15-48	4,9	0,9	1,6	0,49	0,36	12,0	57,7	11,6
15	0-11	5,5	0,2	4,8	0,49	0,27	32,0	56,2	10,9
	11-45	5,3	0,0	23,6	0,11	1,19	17,0	52,5	3,1
16	0-16	5,7	0,2	1,3	0,22	0,16	3,0	31,3	50,0
	16-35	4,8	0,2	1,7	0,22	0,14	0,5	19,8	50,0
17	0-15	5,2	0,1	4,2	0,51	0,12	13,0	37,9	28,0
	15-30	4,9	0,1	3,2	0,33	0,19	3,0	40,1	17,9
18	0-9	6,1	0,0	0,9	0,35	0,08	21,0	36,9	12,4
	9-26	5,4	0,0	1,4	0,6	0,12	76,0	37,3	9,3
19	0-14	5,4	0,1	5,8	0,42	0,22	30,0	35,5	7,0
	14-45	7,0	0,1	11,5	0,04	2,65	17,0	35	4,6
20	0-12	4,2	2,2	1,7	0,24	0,07	5,0	17,1	40,5
	12-38	4,6	2,1	0,3	0,13	0,04	1,0	16,9	22,5
21	0-12	6,1	0,0	2,7	0,28	0,07	25,0	60,0	12,4
	12-75	5,8	0,1	1	0,02	0,04	3,0	52,4	7,0
22	0-15	4,7	1,1	0,6	0,09	0,01	3,0	45,9	35,0
	15-37	4,4	1,7	0,4	0,04	0,01	2,0	38,4	22,5
22A	0-6	7,5	0,0	11,6	0,63	0,12	455,3	60,0	40,0
	6-12	7,8	0,0	8,9	0,37	0,12	127,8	60	40,0

(1) Embrapa (1997). (2) KCl 1 mol L⁻¹ (DeFelipo & Ribeiro, 1997). (3) Mehlich-1 (DeFelipo & Ribeiro, 1997). (4) P remanescente (Alvarez V. et al., 2000)., dados compilados de Oliveira & Nascimento (2007)

Continuação...

Perfil	Prof	pH H ₂ O	Al ³⁺ (2)	Ca ²⁺ +Mg ²⁺ (2)	K ⁺ (3)	Na ⁺ (3)	P ⁽³⁾	P-rem ⁽⁴⁾	C.O ⁽¹⁾
	cm	(1:2,5)	cmolc dm ⁻³			mg dm ⁻³		mg L ⁻¹	g kg ⁻¹
Sertão									
23	0-6	6,2	0,1	3,0	0,42	0,11	3,0	57,2	7,7
	6-18	6,0	0,1	2	0,37	0,09	2,0	59	5,4
24	0-15	7,2	0,1	1,8	0,14	0,28	4,0	57,7	5,4
	15-30	7,5	0,2	1,3	0,12	0,17	3,0	56,6	3,8
25	0-15	5,5	0,1	2,0	0,16	0,04	9,0	59,0	12,4
	15-28	5,4	0,2	1,3	0,1	0,02	3,0	57,5	4,6
26	0-11	7,0	0,0	14,6	0,66	18,50	239,0	51,4	8,5
	11-40	7,2	0,0	18,6	0,42	23,29	227,0	50	3,8
27	0-25	7,9	0,0	18,2	1,26	0,97	102,0	52,6	8,5
	25-38	7,8	0,0	14,5	0,85	0,95	77,0	54,7	3,8
28	0-11	6,1	0,3	1,5	0,12	0,04	6,0	58,7	22,5
	11-45	6,7	0,4	0,9	0,06	0,01	1,0	57,0	4,6
29	0-23	7,0	0,0	9,5	0,38	0,13	24,0	48,6	9,3
	23-46	6,7	0,0	19	0,16	0,45	0,0	37,1	5,4
30	0-20	6,3	0,4	1,4	0,24	0,03	3,0	55,7	14,0
	20-45	5,2	0,9	0,6	0,17	0,02	0,0	40,8	8,5
31	0-15	6,9	0,1	5,9	0,52	0,09	12,0	43,7	19,4
	15-45	5,6	0,1	3,7	0,16	0,03	4,0	36,6	11,6
32	0-25	5,7	0,0	19,8	0,35	0,02	3,0	35,9	11,6
	25-65	5,0	0,1	38,5	0,16	0,81	0,0	35,3	4,6
33	0-8	4,7	0,1	4,0	0,38	0,01	0,5	60,0	7,7
	8-24	5,0	0,1	2,2	0,24	0,01	0,5	56,6	4,6
34	0-8	7,2	0,0	9,4	0,31	0,03	11,0	59,0	14,8
	8-23	7,0	0,0	7,9	0,1	0,03	1,0	51	8,5

(1) Embrapa (1997). (2) KCl 1 mol L⁻¹ (DeFelipo & Ribeiro, 1997). (3) Mehlich-1 (DeFelipo & Ribeiro, 1997). (4) P remanescente (Alvarez V. et al., 2000), dados compilados de Oliveira & Nascimento (2007)

Quadro 4. Análise mineralógica qualitativa das frações areia, silte e argila

Perfil	Hor.	Areia	Silte	Argila	Mineral de destaque da fração argila
P1	A	Qz	Qz	Ct; Gt; Hm	Ct
	Bt ₁	Qz	Qz	Ct; Gt; Hm	Ct
P2	A	Qz	Qz; Fd	Ct; An; Gt	Ct
	Bt ₂	Qz	Qz; Fd	Ct; An; Gt	Ct
P4	A	Qz; Fd	Qz; Fd	Ct; Gt	Ct
	Bt ₂	Qz; Fd; Bi	Qz; Fd; Bi	Ct; Hm; Gt	Ct
P5	A	Qz; Pg	Qz, Pg, Fd, Bi, Af	Ct, M _{2:1}	Ct/M _{2:1}
	Bt	Qz; Pg	Qz, Pg, Fd, Bi, Af	Ct, M _{2:1}	Ct/M _{2:1}
P6	A	Qz	Qz	Ct; Gt	
	Bw ₂	Qz	Qz	Ct; Gt	
P7	A	Qz	Qz, Hm*, Gt*	Ct, Hm	Hm
	Bt ₂	Qz, Hm*		Ct, Hm	Hm
P8	Ap	Qz; Fd	Qz; Fd	Ct; Gt; Il	
	Bt ₂	Qz; Fd	Qz; Fd	Ct; Gt	
P9	A	Qz	Qz	Ct, Qz,	
	2Btf	Qz	Qz	Ct, Hm, Gt, Gb	
P10	A _p	Qz	Qz	Ct; Gt	
	Bt _x	Qz	Qz	Ct; Gt	
P13	A			Ct, Gt, Qz, Fd,...	
	C			Ct, Gt, Qz, Fd, ...	
P14	A			Ct, Gt, Qz, Fd, ...	
	2Bt			Ct, Gt, Qz, Fd, ...	
P15	A			M _{2:1} , Ct, Qz, fd	M _{2:1}
	2Bt			M _{2:1} , Ct	M _{2:1}
P16	A _p	Qz; Fd	Qz; Fd	Ct; Gt; Hm; Il;	
	Bt ₂	Qz; Fd	Qz; Fd	Ct; Gt; Hm;	
P18	Ap	Qz	Qz, Bi, Fd	Ct, Gt	
	Bt	Qz	Qz, Bi, Fd	Ct, Gt	
P19					
P20	A ₁	Qz	Qz	Ct; Gb; Gt	Gb
	Bw ₂	Qz	Qz	Ct; Gb; Gt; Hm	Gb
P21	Ap	Qz	Qz; Fd, Ca	Ct; Il; Gt	
	Bt	Qz; Fd	Qz; Fd; Bi, Ca	Ct; Il; Gt; Hm	
P22	A	Qz	Qz	Ct; Gt	
	Bt	Qz	Qz	Ct; Hm, Gt	
P29					
P30	A	Qz	Qz	Ct; Gt	
	Bw ₂	Qz	Qz	Ct; Gt	
P31	A _p	Qz, Fd, An	Qz, Fd, An	Ct, Gt, Hm, Qz, Fd	
	Bi ₂	Qz, Fd, An	Qz, Fd, An	Ct, Gt, Hm, Qz, Fd	
P32	A				
	Biv				
P33	A	Qz	Qz	Ct, Il, Gt	
	Btf ₂	Qz	Qz	Ct, Il, Gt	

Minerais: Fd = feldspato potássicos; Pg = plagioclásio cálcio-sódio; Af = anfibólio; Ca = calcita; Qz = quartzo; Bi = biotita; Il = ilita; Ct = caulinita; Gt = goethita; Hm = hematita; Gb = gibbsita; An = anatásio. * como concreção e, ou nas fraturas do quartzo. (Corrêa, dados não publicados) Corrêa (2010)

3.2. Abertura das amostras e controle de qualidade das análises

A digestão das amostras baseou-se no método 3051A (USEPA, 1998). Para este procedimento, transferiu-se um grama das amostras pulverizadas para tubos de teflon (exceto para o Organossolo, do qual foi pesado apenas 0,50 g, limite superior indicado para digestão de material orgânico no modelo de tubo de microondas utilizado), onde foram adicionados 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl.

O conjunto foi mantido em sistema fechado, forno de microondas (Mars Xpress), por 8'40" na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175°C, mantendo-se esta temperatura por mais 4'30". Após resfriamento, as amostras foram transferidas para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 50 mL, sendo o volume dos balões completado com água ultra pura e os extratos filtrados em papel de filtro lento (Macherey Nagel®). O mesmo método de digestão foi conduzido uma segunda vez, em amostras não analisadas anteriormente, para a determinação de Cd e As, devido ao baixo teor que inviabilizou suas determinações no extrato da primeira digestão. Neste caso, o extrato foi completado, com a utilização de pipeta automática calibrada, para um volume de 20 mL. As digestões foram realizadas em triplicatas, as duas primeiras foram utilizadas na determinação dos metais e, em caso de dissimilaridade entre os valores, a terceira replicata era também determinada.

O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando 2 amostras de solos apresentando valores certificados dos metais, e soluções multielementares de referência (*spikes*) com concentrações conhecidas da maioria dos metais analisados (Cr, Pb, Ba, Co, Cd, As, Hg e Mn). Os solos certificados utilizados foram o SRM 2711 *Montana soil (Moderately elevated trace element concentrations)* e o SRM 2709 *San Joaquin soil (Baseline trace element concentrations)*, certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Os *spikes* foram confeccionados a partir de soluções-estoque de 1000 mg L⁻¹ (TITRISOL®, Merck), com concentração igual ao ponto central da curva de calibração do aparelho, para cada metal. Os controles (SRM 2709, SRM 2711 e *spike*) foram introduzidos a cada conjunto de 12 amostras analisadas e acompanharam todo processo de digestão e dosagem dos elementos.

As curvas de calibração para determinação dos metais foram preparadas a partir de padrões 1000 mg L⁻¹ (TITRISOL®, Merck) utilizando-se água ultra pura

para diluição. As concentrações dos metais nestas soluções foram dependentes da abundância de cada um deles nas amostras analisadas. Todas as curva de calibração para os metais apresentaram valores de r superiores a 0,999.

Os ácidos utilizados nas análises possuíam elevada pureza (Merck PA). Todas as soluções foram preparadas em água ultra pura (Sistema Direct-Q 3 Millipore). Para limpeza e descontaminação das vidrarias, as mesmas foram mantidas em solução de ácido nítrico 5% por 24 horas e enxaguadas com água destilada.

3.3. Determinação dos metais por espectroscopia óptica

A determinação dos teores de Cr, Pb, Ba, Fe, Mn, Zn, Ni, Cu e Co foi efetuada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. Os parâmetros operacionais do equipamento foram utilizados segundo a recomendação do fabricante. O modo de observação dos elementos pelo plasma variou de acordo com a concentração esperada nas amostras. Os de menor abundância (Pb, Zn, Ni, Cu e Co), cujo maior ponto da curva de calibração não ultrapassava 1 mg L^{-1} , foram determinados em vista axial atenuada, enquanto os elementos mais abundantes no solo (Cr, Ba, Fe e Mn), cuja curva de calibração do aparelho ultrapassava 1 mg L^{-1} , foram determinados na vista radial ou radial atenuada. A configuração na axial permite uma leitura com maior sensibilidade e menor limite de detecção comparado ao modo radial. A escolha do modo de observação do equipamento foi realizada de acordo com os teores médios de metais em solos encontrados na literatura, e confirmada por análises-teste prévias para ajuste das leituras no aparelho.

O As e o Hg foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) acoplado a gerador de hidretos (FIAS 100/Flow Injection System/Perkin Elmer) com lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL) de arsênio e mercúrio. O Cd foi também determinado no mesmo equipamento de absorção atômica, utilizando a técnica de chama.

Devido ao caráter exploratório dos dados obtidos, realizou-se estatística descritiva (média, mediana, desvio) e foram estabelecidas correlações lineares de Pearson entre metais e destes com características do solo utilizando o programa Statistical Analyses System (SAS, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Recuperações dos metais em materiais de referência certificados e em *Spikes*

As amostras do NIST, base para a comparação dos valores obtidos neste estudo, têm seus teores certificados determinados com base em métodos de determinação do teor total, seja por utilização de digestões contendo ácido fluorídrico (HF) para decomposição dos silicatos do solo ou mediante utilização de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios-X. As determinações dos elementos com base em digestões pseudo-totais, por exemplo, com utilização de HNO₃ e HCl (método 3051A), não devem ser comparados aos teores certificados totais. Apesar de esta ser uma prática comum, é inadequada. O próprio NIST recomenda a comparação de métodos que não utilizam HF (3050, 3051 e suas atualizações) com as recuperações baseadas em valores lixiviados (*leachable concentrations*) (NIST, 2002).

De forma geral, quando comparados com os valores lixiviados (Quadro 5), as taxas de recuperação foram satisfatórias para todos os metais. Recuperações ligeiramente inferiores foram obtidas para Ni, Co e Zn em ambos os solos certificados. A importância da utilização de um método adequado de comparação pode ser constatado ao se verificar a recuperação obtida para o Ba no *Montana Soil* (SRM 2711) que, apesar de ser de 27% do valor certificado, foi muito boa levando em consideração os valores de recuperação no lixiviado, que é igual a 28% do valor certificado. Este resultado corrobora o observado por Chen et al. (1998), que obtiveram recuperação de 26% de Ba com a utilização do 3051A. No mesmo trabalho os autores obtiveram 84% de recuperação com a digestão 3052 EPA, devido a aplicação de ácido fluorídrico e conseqüente solubilização de silicatos, indicando a clara associação do Ba, no *Montana Soil*, principalmente à matriz silicatada, não acessado pelo método 3051A.

Quanto aos *spikes*, as recuperações médias foram também adequadas, com os seguintes percentuais de recuperação: Cr (106 %), Pb (92%), Ba (106%), Co (80%), Cd (93%), As (90%), Hg (84%) e Mn (104%).

Quadro 5. Recuperação média dos metais nos solos certificados utilizados nas análises, valores certificados e recuperados por lixiviação

Metal	Solo NIST	Valor determinado	Valor Certificado	Recuperação	Recuperação por
			(NIST)	(determinado)	Lixiviado (NIST)
			mg kg ⁻¹	%	%
As	2709	13,98	17,7 ± 0,8	79	*
	2711	87,15	105 ± 8	83	86
Ba	2709	377,52	968 ± 40	39	41
	2711	194,57	726 ± 38	27	28
Cd	2709	0,30	0,38 ± 0,1	78	*
	2711	38,66	41,70 ± 0,25	93	96
Co	2709	9,65	13,4 ± 0,7	72	90
	2711	7,43	10	74	82
Cr	2709	84,63	130 ± 4	65	61
	2711	30,64	47	65	43
Cu	2709	28,03	34,6 ± 0,7	81	92
	2711	103,74	114 ± 2	91	88
Fe	2709	27685,00	35000 ± 1100	79	86
	2711	23900,30	28900 ± 600	83	76
Hg	2709	2,02	1,40 ± 0,08	144	*
	2711	7,31	6,25 ± 0,19	117	*
Mn	2709	486,35	538 ± 17	90	87
	2711	526,99	638 ± 28	83	77
Ni	2709	62,39	88 ± 5	71	89
	2711	10,55	20,6 ± 1,1	51	78
Pb	2709	11,42	18,9 ± 0,5	60	69
	2711	836,64	1162 ± 31	72	95
Zn	2709	67,95	106 ± 3	64	94
	2711	240,37	350,4 ± 4,8	69	89

*Valores não fornecidos pelo NIST (2002).

4.2. Cobre, Níquel e Cobalto

Os teores de Cu, Ni e Co nos solos (Quadro 6) foram considerados baixos em comparação a solos de outras regiões do país. Por exemplo, Campos et al. (2003) analisando 19 Latossolos, de diferentes regiões do país e desenvolvidos a partir de vários materiais de origem, observaram teores de Cu variando entre 3 e 238 mg kg⁻¹, e Ni variando entre 3 e 45 mg kg⁻¹, onde os maiores teores de metais foram observados nos solos derivados de rochas máficas. Considerando os resultados em todos os horizontes, cerca de 50% dos teores de Cu, 60% dos teores de Ni e 65% dos teores de Co tiveram valores inferiores a 3 mg kg⁻¹. No entanto, os teores situaram-se

em uma ampla faixa de variação: 0,10-34,73 mg kg⁻¹ para o Cu, 0,05-44,35 mg kg⁻¹ para o Ni e 0,07-15,66 mg kg⁻¹ para o Co, não sendo observadas variações significativas entre os horizontes de um mesmo Perfil. Estes resultados refletem a pequena quantidade destes metais nos materiais de origem dos solos de Pernambuco, compostos, predominantemente, por rochas metamórficas e sedimentares e sedimentos do Terciário (Ribeiro, 1990), e corroboram a necessidade de estudos regionalizados para a determinação dos valores naturais desses metais em solos.

Os teores mais altos de Cu, Ni e Co foram observados nos Perfis de Nitossolo, Argissolo, Organossolo e Gleissolo da Zona da Mata (Perfis 7, 8, 11 e 12) e em Perfis de Neossolos Litólico, Neossolo Flúvico, Cambissolo e Vertissolo (Perfis 22A, 26, 27, 31, 32, 34) das regiões do Agreste e Sertão (Quadro 6). Indicando a tendência de manutenção destes metais, na Zona da Mata, em solos localizados em ambientes mais conservadores, como as várzeas, para os quais são transferidos elementos lixiviados de solos localizados em cotas superiores, do entorno, e conservam-nos durante o tempo de formação. Isto resulta em teores mais elevados que os demais solos da região, formados por material de origem extremamente pobres nestes elementos (perfis 11 e 12). Exceção feita ao Nitossolo (Perfil 7), cujo teor mais elevado está associado a material de origem mais rico, devido a uma ocorrência geológica, de pequena extensão, com presença de basalto em sua formação.

Os outros perfis que se destacam, pelos teores mais elevados de Cu, Ni e Co, são os solos menos intemperizados presentes na região fisiográfica do Sertão (Perfis 26, 27, 31, 32, 34). Contudo, estes valores são menores que os apresentados por Caires (2009) para solos de Minas Gerais, onde os maiores teores de Cu, Ni e Co foram observados na ordem dos Latossolos, com médias de 74,70; 46,65 e 23,5 mg kg⁻¹, respectivamente. Esta diferenciação pode ser entendida pela composição do material de origem dos Latossolos de Pernambuco, associados, em sua maioria, a sedimentos areno-argilosos, com um menor potencial de liberação destes metais para o sistema. Estes solos, com fração argila predominantemente caulinítica e menores concentrações de óxidos de Fe e Mn do que os solos de Minas Gerais, têm menor capacidade de reduzir a mobilidade dos metais pesados, mediante processos de sorção. Devido a isso, os já baixos teores destes metais, podem ser mais facilmente perdidos do sistema.

Quadro 6. Teores Totais de Cu, Ni e Co nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência de Pernambuco, e valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Perfil	Cu		Ni		Co	
	Sup	Sub	Sup	Sub	Sup	Sub
-----mg kg ⁻¹ -----						
Zona da Mata						
1	0,92	0,85	4,40	5,80	1,096	0,938
2	<Ld	0,10	3,00	1,38	0,555	0,130
3	0,18	0,48	0,98	0,68	0,269	0,070
4	1,88	2,18	<Ld	0,63	0,423	0,217
5	0,60	0,35	<Ld	<Ld	2,882	3,611
6	1,40	1,80	2,38	2,23	1,132	0,714
7	23,93	20,78	17,13	14,60	8,975	7,802
8	18,03	12,83	11,10	14,00	2,314	2,810
9	0,95	1,23	0,75	1,33	0,493	0,422
10	4,45	4,68	2,25	2,18	0,480	0,151
11	27,90	27,80	18,15	15,10	5,578	2,633
12	26,05	25,48	11,85	13,73	6,476	6,617
Média	8,86	8,21	6,00	5,97	2,56	2,18
Agreste						
13	0,70	0,48	0,13	0,23	<Ld	0,045
14	1,80	1,55	0,10	0,25	0,012	0,251
15	3,90	3,43	7,60	7,48	1,779	1,698
16	2,48	0,63	0,15	<Ld	2,467	1,913
17	0,50	0,20	<Ld	0,05	0,996	1,291
18	6,08	2,93	6,48	2,68	3,305	1,658
19	2,95	2,70	1,83	1,88	3,527	5,395
20	0,70	0,38	0,55	0,53	0,808	1,020
21	1,60	1,50	0,58	0,80	0,073	0,476
22	2,03	1,30	1,58	0,98	0,283	0,592
22A	10,20	10,18	37,45	44,35	7,637	8,500
Média	2,99	2,30	5,13	5,38	1,90	2,08
Sertão						
23	3,18	2,90	0,95	1,10	1,371	1,091
24	2,88	4,43	1,15	1,85	1,684	2,125
25	0,50	1,28	<Ld	0,08	0,044	0,109
26	14,73	24,63	13,63	21,38	12,457	15,535
27	10,78	10,83	8,83	9,78	7,440	7,372
28	0,45	0,88	<Ld	<Ld	0,131	0,003
29	6,03	7,00	5,35	5,20	7,122	7,410
30	2,03	3,40	1,28	1,10	2,571	2,789
31	14,80	17,23	11,73	11,75	7,942	8,252
32	26,35	34,73	20,63	16,48	15,667	7,640
33	2,65	5,28	1,28	2,78	1,454	2,306
34	26,58	28,68	16,60	33,35	14,385	14,522
Média	9,25	11,77	6,79	8,74	6,02	5,76
Mediana	3,06	3,41	2,04	2,20	2,05	2,02
Média	7,15	7,57	6,00	6,74	3,54	3,37
Desvio	8,94	9,78	8,13	9,91	4,19	3,99
VP	60		25		30	
VI (agrícola)	200		35		70	

As estreitas correlações ($r > 70\%$, Quadro 7) estabelecidas entre os teores de Cu, Ni e Co sugerem uma associação comum ao material de origem, uma vez que estes metais ocorrem conjuntamente como elementos acessórios, na composição da biotita (Alloway, 1990), mineral presente na maioria dos perfis analisados. Estes resultados corroboram o baixo potencial, da maioria dos solos do Estado, em contribuir com o suprimento de Cu às plantas (Nascimento et al., 2007).

Quadro 7. Coeficientes de correlação linear simples entre teores de metais e propriedades dos solos nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos Solos de Referência de Pernambuco

Horizontes Superficiais												
	Ba	Cr	Pb	Ni	Cu	Fe	Mn	Zn	Co	Hg	Cd	As
Cr	0,69°											
Pb	0,43°	0,57°										
Ni	0,62°	0,75°	0,36°									
Cu	0,77°	0,67°	0,60°	0,73°								
Fe	0,65°	0,84°	0,52°	0,43°	0,58°							
Mn	0,69°	0,60°	0,28**	0,64°	0,61°	0,61°						
Zn	0,66°	0,62°	0,59°	0,61°	0,78°	0,55°	0,50°					
Co	0,67°	0,57°	0,30**	0,72°	0,81°	0,57°	0,79°	0,60°				
Hg	0,18 ^{ns}	0,34°	0,38°	0,03 ^{ns}	0,12 ^{ns}	0,42°	0,12 ^{ns}	0,24**	0,10 ^{ns}			
Cd	0,44°	0,41°	0,38°	0,26**	0,40°	0,40°	0,17 ^{ns}	0,36°	0,31**	0,18 ^{ns}		
As	-0,02 ^{ns}	0,24*	0,06 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,19*	0,00 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,25**	0,08 ^{ns}	
pH	0,12 ^{ns}	0,06 ^{ns}	-0,26**	0,36°	0,21*	0,05 ^{ns}	0,56°	0,04 ^{ns}	0,52°	-0,14 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,04 ^{ns}
Arg	0,67°	0,71°	0,74°	0,36°	0,63°	0,75°	0,43°	0,65°	0,46°	0,57°	0,47°	0,14 ^{ns}
MO	0,43°	0,25**	0,33°	0,29**	0,47°	0,02 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	0,55°	0,09 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,23*	0,10 ^{ns}
Horizontes Subsuperficiais												
	Ba	Cr	Pb	Ni	Cu	Fe	Mn	Zn	Co	Hg	Cd	As
Cr	0,33°											
Pb	0,27**	0,48°										
Ni	0,28**	0,80°	0,29**									
Cu	0,63°	0,71°	0,41°	0,71°								
Fe	0,52°	0,82°	0,56°	0,51°	0,67°							
Mn	0,05 ^{ns}	0,62°	0,15 ^{ns}	0,64°	0,57°	0,59°						
Zn	0,43°	0,72°	0,54°	0,62°	0,81°	0,74°	0,66°					
Co	0,32°	0,68°	0,22*	0,77°	0,76°	0,65°	0,92°	0,77°				
Hg	-0,01 ^{ns}	0,30**	0,32°	0,02 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,42°	0,14°	0,32°	0,13 ^{ns}			
Cd	0,04 ^{ns}	-0,09 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	0,04 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	0,05 ^{ns}	0,16 ^{ns}	-0,08 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,08 ^{ns}		
As	0,24*	0,23*	0,15 ^{ns}	0,09 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	0,35°	-0,10 ^{ns}	-0,08 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	0,22*	0,38°	
pH	-0,07 ^{ns}	0,22*	-0,18 ^{ns}	0,45°	0,20*	0,03 ^{ns}	0,57°	0,24**	0,58°	-0,10 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,13 ^{ns}
Arg	0,45°	0,61°	0,58°	0,26**	0,55°	0,77°	0,35°	0,74°	0,44°	0,58°	0,01 ^{ns}	0,17 ^{ns}
MO	0,04 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,18 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	-0,23*	0,17 ^{ns}	0,26**

*, **, ° e ^{ns}: significativos a 5, <1, <0,1%, e não significativo respectivamente.

4.3 Bário

Os teores de Ba foram variáveis nas três regiões fisiográficas do Estado, as maiores médias foram observadas na Zona da Mata (129,2 mg kg⁻¹) seguida pelo Sertão (111,32) e Agreste (52,83 mg kg⁻¹) para os horizontes superficiais, enquanto que para os horizontes subsuperficiais, o Sertão possui a maior média seguida pela Zona da Mata e o Agreste com teores médios de 283,42; 131,59 e 44,79 mg kg⁻¹, respectivamente, e amplitude de 3,05-2499,75 mg kg⁻¹ (Quadro 8). Pérez et al. (1997) analisaram Ba em 2 horizontes de 15 solos, distribuídos nas 5 regiões do país, e encontraram teores variando entre 0,09-201,4 mg kg⁻¹, com média de 47,65 mg kg⁻¹, valores bem inferiores aos encontrados nesta pesquisa, em que observamos a média, para todos os solos, de 127,71 mg kg⁻¹. Observa-se, entretanto, que o conjunto de solos analisados por Pérez continha predominantemente Latossolos e Argissolos (13), condição que possibilitou uma tendência a valores mais baixos, pois ao observarmos a média de Ba apenas considerando os Latossolos e Argissolos dos solos de referência temos média de 36,38 mg kg⁻¹. Kabata-Pendias & Pendias (2001) reportam teores médios de Ba em solos do mundo variando de 20-3000 mg kg⁻¹. Marques et al. (2004), avaliando solos do Cerrado, formados sob diferentes materiais de origem, observaram valores de 33 ± 38; 41 ± 49 e 299 ± 226 mg kg⁻¹ (média ± desvio) em solos derivados de rocha sedimentar, basalto, e gnaisse, respectivamente.

Os teores elevados de Ba podem ser explicados pela presença do elemento como substituto do K na estrutura do feldspato (Who, 1990), mineral este presente em grande parte dos solos analisados (Quadro 8). O teor mais elevado de Ba, em superfície, foi observado no Nitossolo (perfil 7) cujo material de origem é constituído por andesina basalto e traquito, sendo esta última uma rocha vulcânica constituída essencialmente por feldspato. Importante observar que, em alguns casos, valores superiores ao de prevenção [150 mg kg⁻¹] (Perfis 5, 12 e 26) e de investigação (Perfis 7, 11, 31 e 32) para cenário agrícola [300 mg kg⁻¹] foram obtidos (CONAMA, 2009).

Por outro lado, outras legislações baseadas em análise de risco sugerem limites muito mais amplos para o valor de intervenção de Ba em seus solos. Como exemplo, o Canadá indica 750 mg kg⁻¹ para cenário agrícola, e até mesmo no cenário residencial, para o qual essa legislação impõe limites mais rigorosos, o valor

proposto é de 500 mg kg⁻¹. A Holanda, por sua vez, possui um valor de intervenção de 650 mg kg⁻¹ para cenário multifuncional. Portanto, ambas as legislações são mais permissivas que a legislação brasileira, possuindo valores de intervenção bastante superiores ao desta legislação. Os valores de intervenção determinados pela CETESB foram baseados em análise de risco, ou seja, o perigo inerente as características químicas do metal, associado à exposição, dependente do cenário, além de considerar a capacidade que os organismos possuem de absorver o elemento diariamente, sem que haja risco à saúde. Conseqüentemente, estes valores não representam uma condição específica para o Estado de São Paulo, mas utilizam na sua obtenção dados baseados em valores médios para características de solo, sendo importante a compreensão de que a utilização de valores orientadores de qualidade tem por princípio excluir inicialmente, áreas com baixos teores, de uma análise de risco posterior (Vázquez & Anta, 2009). Análise esta, elaborada e cara. Entretanto, mediante a existência de casos como estes, onde teores elevados são encontrados em áreas sem atividade antrópica, faz-se necessária uma análise aprofundada da área, com avaliação da mobilidade e biodisponibilidade que auxiliem na verificação do risco potencial da utilização desta área em atividades agrícolas. Resultados como este demonstram que há, evidentemente, a necessidade de uma legislação construída com base no conhecimento de casos considerados exceções. No estudo atual, por ser desenvolvido com perfis de referência, onde cada amostra representa uma população de solos similares e, o conjunto, a diversidade de solos de uma determinada região, a aplicação da técnica de percentil ou quartil, onde de 5 a 25% dos valores superiores são tratados como anomalias é inadequado.

Diferentemente do reportado na literatura (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), que indica baixos teores de Ba em solos orgânicos, foram determinados teores de Ba no Organossolo superiores a média observada neste estudo. Estes valores foram de 363,15 e 326,30 mg kg⁻¹, para os horizontes superficial e subsuperficial, respectivamente. Os Organossolos de Pernambuco, diferentemente do que ocorre em clima temperado, estão associados a posições mais baixas na paisagem, em áreas de várzea, cuja condição de anaerobiose gerada pela inundação constante, limita o processo de decomposição dos resíduos orgânicos. Estas áreas também recebem contribuição de elementos lixiviados dos solos de cotas mais elevadas do entorno, ocorrendo o acúmulo destes, corroborando os altos teores de Ba verificados no

Quadro 8- Teores de Ba, Cr e Pb nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência de Pernambuco, e valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Perfil	Ba		Cr		Pb	
	-----mg kg ⁻¹ -----					
	Sup	Sub	Sup	Sub	Sup	Sub
Zona da Mata						
1	31,95	34,10	29,60	40,48	17,65	17,77
2	15,35	6,65	13,75	6,38	5,34	2,58
3	5,38	4,43	4,43	3,48	7,79	1,16
4	54,90	65,23	17,68	21,73	14,79	10,16
5	188,28	219,53	22,00	11,28	7,44	2,92
6	45,03	38,48	75,45	66,38	15,45	11,98
7	446,03	428,13	120,00	124,60	23,59	17,16
8	78,25	112,93	49,75	64,18	45,41	61,90
9	33,15	40,03	8,40	13,03	8,82	4,85
10	17,68	16,88	9,53	9,55	4,04	2,99
11	363,15	326,30	54,30	43,45	19,27	8,38
12	271,20	286,33	48,13	53,05	32,61	32,73
Média	129,20	131,59	75,88	54,98	16,85	14,55
Agreste						
13	16,63	15,13	1,45	1,38	2,89	2,32
14	31,25	33,30	2,53	3,60	5,18	6,65
15	49,50	49,65	21,53	21,35	3,39	3,85
16	26,43	10,58	11,88	12,10	13,57	9,94
17	24,08	24,15	3,38	4,33	5,41	4,86
18	114,08	51,43	31,03	16,05	7,31	5,94
19	105,05	132,73	13,83	18,18	6,34	9,14
20	18,65	17,83	24,10	24,53	23,51	25,26
21	15,33	15,10	2,68	4,08	3,47	5,96
22	38,73	37,55	27,15	27,28	10,81	11,81
22A	141,35	105,23	75,30	92,50	8,90	7,83
Média	52,83	44,79	40,02	28,74	8,25	8,51
Sertão						
23	18,53	12,30	12,60	14,70	5,30	5,57
24	22,08	27,08	11,75	14,65	4,65	4,47
25	3,05	5,40	2,38	3,95	1,55	1,03
26	230,53	264,80	35,68	56,63	12,09	14,29
27	103,63	102,08	25,68	27,88	7,15	6,17
28	30,45	18,53	1,15	1,38	3,30	2,50
29	89,48	92,78	19,88	22,35	6,96	7,49
30	36,98	32,13	10,05	11,93	8,39	9,91
31	401,98	235,78	40,50	51,13	12,03	13,51
32	343,25	2499,75	54,60	60,38	20,51	24,13
33	11,13	26,15	21,78	19,75	4,14	5,82
34	44,76	84,23	45,85	95,60	12,39	10,51
Média	111,32	283,42	23,49	31,69	8,21	8,78
Mediana	38,73	38,48	21,53	19,75	7,79	7,49
Média	99,07	156,36	27,14	30,38	11,18	10,67
Desvio	121,64	414,98	25,53	29,76	9,12	11,26
VP	150		75		72	
VI(agricola)	300		150		180	

Gleissolo (Perfil 12). Além disso, foi observada correlação significativa entre os teores de Ba e matéria orgânica nos horizontes superficiais ($r = 0,43$; $p < 0,001$), correlação esta maior que a observada entre MO e Pb, metal de reconhecida afinidade com a matéria orgânica do solo (Davies, 1990).

O Vertissolo Cromado (Perfil 32; Quadro 8) apresentou $343,25 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ba no horizonte superficial e $2499,75 \text{ mg kg}^{-1}$ no horizonte subsuperficial. O contraste entre os valores dos dois horizontes decorrem da influência de material transportado na formação do horizonte superficial, enquanto o horizonte subsuperficial reflete o material de origem, autóctone, composto por folhelhos com intercalação de calcários, margas, siltitos e gipsita (Ribeiro, 1999), indicando a provável presença de Ba na composição de carbonatos e sulfatos, forma predominante deste elemento nos solos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

4.4 Cromo

Os valores de Cr variaram nas três regiões fisiográficas (Quadro 8), com médias de $75,88$; $40,02$ e $23,49 \text{ mg kg}^{-1}$, nos horizontes superficiais, e $54,98$; $28,74$ e $31,69 \text{ mg kg}^{-1}$, em subsuperfície, para as regiões da Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente. Os teores de Cr situaram-se entre $1,15$ e $124,60 \text{ mg kg}^{-1}$, valores semelhantes aos indicados por Marques et al. (2004) em solos desenvolvidos a partir de rochas que compõem a diversidade dos materiais de origem do Estado de Pernambuco, sedimentos argiloso, gnaisse e basalto. Os teores mais elevados foram observados nos perfis de Nitossolo Vermelho, derivado de basalto, (Perfil 6) com 120 e $124,6 \text{ mg kg}^{-1}$, nos horizontes superficial e subsuperficial, respectivamente, seguido pelo Neossolo Litólico (Perfil 22A) derivado de granito, com $75,30$ e $92,50 \text{ mg kg}^{-1}$, e Latossolo Amarelo originário de sedimento argilo-arenoso (Perfil 6, Quadro 8), com teores de $75,46$ e $66,38 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes resultados corroboram a expectativa de se observarem maiores teores de Cr associados a solos derivados de rochas ígneas máficas e sedimentos argilosos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

O Organossolo (Perfil 11), Argissolo Vermelho (Perfil 8), Gleissolo Haplico (Perfil 12), Neossolo Flúvico (Perfil 26), Vertissolo Cromado (Perfil 32), Neossolo Litólico (Perfil 34) apesar de possuírem teores de Cr inferiores aos indicados anteriormente, apresentam Cr em teores superiores ao de qualidade indicado pela

CETESB (2005) (40mg kg^{-1}), porém apenas o horizonte subsuperficial do Perfil 34 ultrapassa o valor de prevenção indicado por este órgão, e adotado pelo CONAMA, (75 mg kg^{-1}), sem contudo, alcançar os valores de investigação estabelecidos para seus três cenários (CONAMA, 2009). Estes resultados corroboram a necessidade da obtenção de dados regionais para a definição de valores com a finalidade de orientação de qualidade.

4.5 Chumbo

Os maiores teores de Pb foram observados em solos desenvolvidos a partir de gnaiss, provavelmente devido a presença de Pb na composição de feldspatos. A Zona da Mata teve um teor médio ($16,85\text{ mg kg}^{-1}$) cerca de 100% maior que o observado nas outras duas regiões, as quais se assemelharam bastante ($8,25$ e $8,21\text{ mg kg}^{-1}$) (Quadro 8). O maior valor de Pb foi observado em Perfil de Argissolo Vermelho (Perfil 8) com $41,45$ e $61,90\text{ mg kg}^{-1}$ de Pb em seu horizonte superficial e subsuperficial, respectivamente. O teor mais elevado em subsuperfície indica contribuição do embasamento rochoso (gnaiss). Todos os horizontes possuem teores abaixo do valor prevenção (72 mg kg^{-1}) definido pelo CONAMA (2009).

Estes dados foram superiores aos dos solos analisados pela CETESB para determinação dos VOQ do Estado de São Paulo, que resultaram na determinação de teores situados entre $< 5\text{ mg kg}^{-1}$ (abaixo do limite de detecção) e $23,5\text{ mg kg}^{-1}$. Porém corroboram o reportado por Oliveira & Costa (2004), que avaliando teores de Pb em solos de Minas Gerais, indicaram teores ligeiramente superiores em solos com a existência de gnaiss na composição de seu material de origem. Nesse estudo, os teores de Pb encontravam-se entre $9,47$ e $23,23\text{ mg kg}^{-1}$. Mesma tendência foi observada em estudo realizado em solos do Cerrado, onde solos formados a partir de gnaiss apresentaram teores de Pb de $134 \pm 320\text{ mg kg}^{-1}$, enquanto os desenvolvidos de basalto e rocha sedimentar possuíam teores inferiores a 15 mg kg^{-1} (Marques et al., 2004). Oliveira & Costa (2004) corroboram estes resultados observando teores mais elevados de Pb em solos derivados de gnaiss que de rochas básicas.

4.6. Cádmio

Na Zona da Mata foi observado o teor médio mais elevado de Cd nos horizontes superficiais (média de $1,08\text{ mg kg}^{-1}$), variando entre $0,56$ - $1,90\text{ mg kg}^{-1}$.

Esta região também apresentou o menor teor médio de Cd para os horizontes subsuperficiais (média de $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$), com teores nestes horizontes variando entre não detectado até $0,053 \text{ mg kg}^{-1}$. O Agreste apresentou teores médios de $0,32$ e $1,30 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd em superfície e em subsuperfície, respectivamente. No Sertão, esses teores variaram de não detectado até $0,71 \text{ mg kg}^{-1}$, em superfície, e de $0,05$ a $1,23 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd em subsuperfície, com médias de $0,42$ e $0,76 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (Quadro 9).

Os elevados teores de Cd em superfície na Zona da Mata parecem estar associados a uma maior atividade antrópica, com solos de referência sob cultivos agrícolas e mais próximos aos centros urbanos, portanto, com maiores possibilidades de entradas de Cd via fertilizantes e deposição atmosférica. Este fato reflete a dificuldade de selecionar solos representativos sem nenhuma interferência humana para este tipo de estudo.

Para as demais regiões, observam-se os maiores teores de Cd em subsuperfície, indicando uma maior influência do material de origem em relação às atividades antrópicas. Os teores de Cd encontrados em superfície de quatro Perfis deste trabalho, todos eles na Zona da Mata, encontram-se acima do Valor de Prevenção ($1,3 \text{ mg kg}^{-1}$) definido pelo CONAMA (2009). No entanto, nenhum teor de Cd foi superior ao Valor de Investigação para cenário agrícola (3 mg kg^{-1}) definido pela norma nacional.

Todos os teores determinados encontram-se de acordo com o reportado na literatura, sendo esperados teores de $0,1-0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ em solos derivados de rocha ígnea, de $0,1-1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ em solos derivados de rocha metamórfica, e de $0,3-11 \text{ mg kg}^{-1}$ em solos derivados de rochas sedimentares (Alloway, 1990). Esta tendência explica o fato dos teores verificados neste estudo serem superiores ao reportado por Caires (2009), que apesar de indicar valores superiores a $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$, tem 70% de seus dados com valor inferior a $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. No presente trabalho verifica-se que mais de 70% dos horizontes possuem teores de Cd superiores a $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd. Campos (2003) verificou um teor médio de Cd de $0,66 \text{ mg kg}^{-1}$. Chen & Ma (1998), ao analisarem 448 amostras de solos do Estado da Flórida, verificaram teor médio de

Quadro 9. Teores Totais de Cd, As e Hg nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência de Pernambuco, e valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Perfil	Cd		As		Hg	
	-----mg kg ⁻¹ -----					
1	Sup	Sub	Sup	Sub	Sup	Sub
Zona da Mata						
1	0,66	0,53	0,38	0,55	0,13	0,15
2	0,60	0,06	0,67	0,29	0,19	0,09
3	0,56	0,05	0,26	0,13	0,08	0,06
4	1,12	<Ld	0,17	0,26	0,18	0,15
5	1,20	<Ld	0,03	0,08	0,05	0,06
6	1,47	0,09	1,67	0,84	0,23	0,19
7	1,90	0,02	0,31	0,21	0,19	0,15
8	0,77	<Ld	0,43	0,25	0,04	0,05
9	0,76	<Ld	0,05	0,16	0,02	0,03
10	0,61	<Ld	0,16	0,15	0,04	0,04
11	1,55	<Ld	0,67	0,12	0,11	0,09
12	1,79	<Ld	0,42	0,08	0,19	0,17
Média	1,08	0,06	0,44	0,26	0,22	0,10
Agreste						
13	<Ld	0,78	0,41	0,42	0,04	0,05
14	0,05	1,24	0,30	0,40	0,05	0,06
15	0,08	0,81	0,38	0,30	0,04	0,07
16	0,35	1,63	0,23	0,44	0,09	0,10
17	0,04	0,89	0,58	0,25	0,06	0,06
18	0,49	1,44	0,30	0,17	0,05	0,03
19	0,67	1,56	0,40	0,40	0,04	0,04
20	0,65	2,20	0,22	0,60	0,33	0,27
21	0,68	1,07	0,37	0,35	0,02	0,02
22	0,25	1,47	0,46	0,51	0,06	0,05
22A	0,29	1,27	0,30	0,46	0,05	0,03
Média	0,32	1,30	0,36	0,40	0,07	0,07
Sertão						
23	<Ld	0,98	0,50	0,18	0,22	0,09
24	<Ld	0,39	0,74	0,25	0,12	0,11
25	<Ld	0,05	0,30	0,17	0,03	0,03
26	0,22	1,23	0,79	0,12	0,19	0,17
27	<Ld	0,78	0,22	0,22	0,10	0,07
28	0,03	0,58	0,72	0,19	0,01	0,02
29	0,22	1,12	0,37	0,14	0,09	0,07
30	0,08	0,68	0,61	0,13	0,05	0,05
31	0,55	1,01	0,27	0,27	0,10	0,09
32	0,53	1,05	0,62	0,67	0,07	0,05
33	0,20	0,64	0,36	0,29	0,02	0,02
34	0,71	0,61	0,77	0,43	0,06	0,05
Média	0,42	0,76	0,52	0,25	0,09	0,07
Mediana	0,55	0,55	0,38	0,25	0,06	0,06
Media	0,62	0,00	0,44	0,30	0,09	0,08
Desvio	0,67	0,67	0,29	0,18	0,07	0,06
VP	1,3		15		0,5	
VI(agricola)	3,0		35		12	

<Ld = Menor que o limite de detecção para Cd (0,8 µg kg⁻¹)

Cd de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, valor bem inferior ao indicado para solos de Minas Gerais (Caires, 2009).

4.7 Arsênio

Os teores médios de As, nos horizontes superficiais, foram de $0,43 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,52 \text{ mg kg}^{-1}$ na Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente. Teor médio semelhante ao da superfície foi observado nos horizontes subsuperficiais do Agreste, com média de $0,39 \text{ mg kg}^{-1}$, e valores menores aos de superfície foram observados nas regiões da Zona da Mata e Sertão ($0,26$ e $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$) (Quadro 9). Resultados semelhantes foram reportados para solos da Florida com média de $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$ e variação de $0,02$ a $7,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (Chen et al., 1998). Em solos da Suécia, os teores naturais de As variaram entre $0,4$ e 10 mg kg^{-1} (Eriksson, 2001 apud Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Os valores de As para os solos de referência de Pernambuco estão muito abaixo do VRQ determinado para São Paulo, que é de $3,5 \text{ mg kg}$ (CETESB, 2005), bem como dos reportados para solos de Minas Gerais, que variaram de $3,8$ a $50,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (Caires, 2009). Este autor encontrou valores de As tão altos quanto 323 mg kg^{-1} , muito acima do Valor de Intervenção da legislação brasileira (CONAMA, 2009). É possível que esses valores elevados sejam decorrentes de influência de áreas sob mineração, comuns em Minas Gerais. Por exemplo, Smith et al. (1998) apud Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) relatam que, devido a emissões industriais e atividades de mineração, os teores de As no solo podem atingir até $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$. No Brasil, teores elevados de As no solo são verificados predominantemente em áreas de mineração de Au, Fe, Mn, Pb, Zn e Ag, estando associado às atividades de lavra e beneficiamento destes metais, que resultam na exposição deste elemento presente em minerais como a pirita e arsenopirita (Figueiredo et al., 2010)

4.8 Mercúrio

Dos 70 horizontes estudados, os resultados indicam que 56 possuem teores de Hg superiores ao Valor de Referência de Qualidade (Quadro 9) estabelecido pela CETESB (2005) ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, nenhum alcançou o Valor de Prevenção ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Os resultados para os solos de Pernambuco são similares aos obtidos

por Oliveira (2006) para solos de mangue no Estado de São Paulo. É importante ressaltar que os dados publicados pela CETESB (2005) foram obtidos a partir de digestão em temperatura branda (até 95°C), por uma hora, em sistema aberto, ocorrendo uma possível subestimação dos valores das amostras. Portanto, é possível que o quartil superior destes valores, que é utilizado como referência de qualidade pela CETESB, tenha sido subestimado. Lavado et al. (2004), para solos dos Pampas argentinos, reportaram teor médio de Hg de 0,05 mg kg⁻¹, enquanto Burt et al. (2003), analisando 448 solos sem atividade antrópica coletados nos EUA, observaram teores variando entre <0,001 e 1,96 mg kg⁻¹ com mediana de 0,044 mg kg⁻¹. Os valores obtidos no presente estudo são bem semelhantes aos reportados em solos de referência da China, cujos teores variaram entre 0,015 e 0,294 mg kg⁻¹ com média de 0,140 mg kg⁻¹ (Govindaraju, 1994 apud Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

É importante observar que trabalhos que determinem os teores naturais de Hg em solos são quase inexistentes, devido às dificuldades analíticas nas etapas de preparo e digestão das amostras, nas quais ocorrem elevadas perdas por volatilização, sendo sugerido seu processamento em sistema fechado (Magalhães et al., 2009; Oliveira, 2006). Há dificuldades também na etapa de dosagem, que precisa ser realizado em absorção atômica ou ICP, acoplados a gerador de hidretos, ou analisador de Hg, equipamentos que, devido ao elevado custo, são indisponíveis para muitos dos grupos de pesquisa em solos. Estes fatos inviabilizam a análise de Hg, ficando sua análise, no Brasil, restrita a condições de suspeita de contaminação, principalmente próximo a áreas de garimpo (Vieira & Passarelli, 1996; Pestana et al. 2000; Grazia & Pestana, 2006; Hacon et al., 2008; Pierangeli et al., 2009).

4.9. Manganês e Ferro

O conhecimento dos teores naturais de Mn e Fe nos solos de referência de Pernambuco, apesar de esses elementos não serem diretamente referenciados em legislações ambientais, é importante, pois, além de se tratar de micronutrientes vegetais, a presença destes elementos como constituintes principais de rocha faz com que tenham importância no estudo da geoquímica dos solos, inclusive indicando, indiretamente, os teores de outros metais pesados.

Cerca de 70% dos horizontes tiveram teores inferiores a 200 mg kg^{-1} de Mn (Quadro 10). Esses valores são baixos quando comparados aos reportados por outros pesquisadores brasileiros, para os quais são comuns valores superiores para grande parte dos solos (Caires, 2009; Hadlich et al., 2007). A maior abundância de Mn neste material está associada à presença de rochas máficas na litologia da região. Entretanto, também foram constatados nos perfis dos solos de referência valores situados entre $311,28$ e $609,58 \text{ mg kg}^{-1}$, nos Perfis de Nitossolo Vermelho (Perfil 7), Neossolo Litólico (Perfis 22A e 34), Neossolo Flúvico (Perfil 26), Cambissolo Háplico (Perfil 31) e Vertissolo Cromado (Perfil 32), condicionados a ambiente de intemperismo menos intenso e material de origem mais rico que os demais solos do Estado. Estas condições possibilitam maior concentração e manutenção do Mn no sistema solo.

Burt et al. (2003), comparando teores de Mn em solos com e sem atividade antrópica, constaram não haver diferença no teor deste elemento em função da atividade humana, considerando-se este fato reflexo da relativa abundância e intensa dinâmica deste elemento, que possui diversos estados de oxidação no solo e cuja especiação é dependente do pH e potencial de oxi-redução. Estas considerações podem ser estendidas para o Fe, devido às similaridades entre esses elementos. Este fato pode explicar a inexistência de valores orientadores destes metais em solos definidos por órgãos ambientais.

Nos solos da Zona da Mata foram observados os teores mais elevados de Fe, em horizontes superficiais ($21,42 \text{ g kg}^{-1}$) (Quadro 10). Este acúmulo resulta da formação de óxidos em maiores teores nesta região de intemperismo mais intenso que as outras regiões do estado. Estes valores foram seguidos pelos teores de Fe no Sertão ($15,60 \text{ g kg}^{-1}$) e no Agreste ($10,81 \text{ g kg}^{-1}$). Nos horizontes subsuperficiais encontraram-se teores mais elevados que em superfície, com médias de $38,73$; $18,36$ e $11,25 \text{ g kg}^{-1}$ para as regiões de Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente. Exceções, em sua maioria, refletiram a existência de horizonte subsuperficial (AE e E) caracterizado por processos de perda de argila (Perfis 2, 3, 10 e 18). Estes teores são bem menores que os relatados por outros pesquisadores que analisaram solos associados a rochas máficas e ultramáficas (Burak, 2008 ; Caires, 2009).

Quadro 10-Teores Totais de Fe, Mn e Zn nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência de Pernambuco, e valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Perfil	Fe -----g kg ⁻¹ -----		Mn -----mg kg ⁻¹ -----		Zn	
	Sup	Sub	Sup	Sub	Sup	Sub
Zona da Mata						
1	17,69	24,03	45,40	45,05	33,15	18,63
2	5,34	2,43	16,48	11,13	40,78	4,75
3	0,94	0,70	9,85	9,10	5,25	1,38
4	14,00	14,82	11,95	10,25	9,13	9,58
5	16,92	19,92	140,20	158,98	23,10	29,18
6	45,87	36,98	51,10	67,45	11,80	11,38
7	94,50	48,68	509,05	393,03	60,98	53,53
8	20,70	30,59	186,10	125,45	38,95	35,98
9	4,00	6,37	43,73	52,85	7,35	4,08
10	3,64	3,76	73,65	76,95	14,35	9,98
11	11,52	13,16	60,20	20,75	64,85	27,55
12	21,96	22,79	242,50	201,65	59,45	64,08
Média	21,42	38,73	115,85	97,72	30,76	22,51
Agreste						
13	1,60	1,46	26,63	16,45	8,98	3,23
14	3,22	4,15	54,48	41,30	10,40	9,13
15	7,15	7,06	57,33	34,03	11,25	8,88
16	20,66	22,02	252,10	147,48	46,30	31,58
17	7,00	8,34	97,50	101,33	12,68	11,95
18	11,132	6,42	172,73	98,70	14,48	7,23
19	10,41	14,54	264,03	291,98	16,53	16,93
20	24,32	24,52	46,18	37,88	10,10	7,88
21	1,89	2,91	22,25	19,08	7,48	3,63
22	16,71	17,28	30,15	27,08	11,45	7,58
22A	14,84	15,02	324,53	293,75	34,05	23,23
Média	10,81	11,25	122,54	100,82	16,70	11,93
Sertão						
23	5,31	4,82	101,35	55,83	11,05	7,48
24	4,41	5,36	74,33	89,05	9,55	12,15
25	0,84	1,16	<Ld	<Ld	2,38	1,05
26	23,36	29,06	530,75	619,50	34,98	56,30
27	14,96	15,00	283,93	271,88	24,88	25,08
28	0,91	0,88	18,35	<Ld	9,28	5,63
29	16,15	18,62	291,83	268,18	16,68	14,98
30	6,05	11,02	240,10	108,48	9,58	11,65
31	34,34	38,15	497,45	504,00	24,55	22,13
32	36,48	48,08	327,35	47,83	42,00	43,23
33	4,95	6,07	29,40	47,55	4,55	7,83
34	39,48	42,13	311,28	595,25	45,88	44,53
Média	15,60	18,36	225,51	217,30	19,61	21,00
Mediana	11,52	14,54	99,42	83,00	14,35	11,80
Media	16,09	16,24	155,55	139,69	22,52	18,67
Desvio	17,68	13,70	151,52	165,05	17,40	16,48
VP	----	----	----	----	300	
VI(agricola)	----	----	----	----	450	

<Ld = Menor que o limite de detecção para Mn (0,1 µg kg⁻¹); --- Valores não definidos pelo CONAMA (2009)

O Nitossolo Vermelho (Perfil 7) é o solo com maior teor de Fe em ambos os horizontes (94,50; 48,68 g kg⁻¹), devido a presença de basalto na composição do material de origem, porém, provavelmente por este ocorrer em associação com traquito, rocha ácida com menor teor de Fe, o teor deste metal no Perfil é inferior ao observado em solos derivados de basalto em Minas Gerais, que apresentaram valores situados entre 250 a 300 g kg⁻¹ (Caires, 2009). Saldanha et al. (1997), analisando 15 perfis de solo distribuídos por diversas regiões do Brasil, observaram teores médios variando entre 5,6 e 138,5 g kg⁻¹. Burt et al. (2003) reportaram grande amplitude de Fe em solos de referência coletados em toda extensão territorial dos EUA, com valores situados entre 0,003 e 227 g kg⁻¹. Esta grande diferença reflete a diversidade de materiais de origem que compõem estes solos.

4.10 Zinco

Os valores de Zn foram maiores, em média, para os solos da Zona da Mata, com 30,7 e 22,5 mg kg⁻¹ (Quadro 10), para horizontes superficiais e subsuperficiais, respectivamente, seguidos pelo Sertão, com valores de 19,61 e 21,00 mg kg⁻¹, e Agreste 16,70 e 11,93 mg kg⁻¹. Oliveira & Costa (2004), analisando metais pesados em uma topossequencia na região do Triângulo Mineiro, encontraram valores semelhantes para solos originados de gnaiss, arenito e sedimentos e superiores em solos derivados de basalto.

A correlação significativa (Quadro 7) estabelecida com a argila, nos dois horizontes (0,65 e 0,74), são indicativas dos baixos teores deste metal em solos de textura arenosa. Por exemplo, o Espodosolo (Perfil 3), com 828 e 811 g kg⁻¹ de areia nos horizontes superficial e subsuperficial, respectivamente, e teor de Zn de 5,25 e 1,38 mg kg⁻¹, respectivamente e o Argissolo Amarelo (Perfil 33), e o Neossolo Quartzarênico (Perfil 25) com teores de areia 837 e 904 g kg⁻¹, em superfície, e 782 e 911 g kg⁻¹, em subsuperfície, com teores de Zn de 4,55; 2,38 e 7,83;1,05 mg kg⁻¹, respectivamente. Todos os solos se encontram muito abaixo do Valor de Prevenção indicado pelo CONAMA (300 mg kg⁻¹), apenas os Perfis de Nitossolo, Organossolo e Gleissolo (7, 11,12) da Zona da Mata possuem valores próximos ao de Valor de Referência de Qualidade

4.11. Correlações entre teores dos metais e atributos dos solos

Correlações significativas ($p < 0,001$) foram estabelecidas entre os teores de Fe e argila em ambos os horizontes ($r = 0,75$ e $r = 0,77$), devido grande parte do elemento encontrar-se concentrado em argilominerais e óxidos de ferro que compõem esta fração. O Fe correlacionou positivamente e com alto nível de significância ($p < 0,001$) com o Cr ($r = 0,84$; $r = 0,82$), indicando a ocorrência associada destes elementos no material de origem (Quadro 7).

O teor de argila foi a característica que melhor se correlacionou ($p < 0,01$ e $p < 0,001$) com os demais metais em ambos os horizontes, exceto Cd em subsuperfície e As em ambos os horizontes. Este fato deve-se a íntima relação desta fração, seja contribuindo para a liberação de metais no sistema solo ou pela afinidade com alguns metais em processos de sorção, que limitam a mobilidade destes no sistema.

O Cu estabeleceu correlação ($p < 0,001$) com o Zn ($r = 0,78$; $r = 0,81$), Co ($r = 0,81$; $r = 0,76$) e Ni ($r = 0,73$; $r = 0,71$) nos horizontes superficiais e subsuperficiais, respectivamente. O Co também estabeleceu estreitas correlações com o Ni ($r = 0,72$; $r = 0,77$) e Mn ($r = 0,79$; $r = 0,92$), indicando a afinidade geoquímica entre estes metais.

O teor de matéria orgânica, no horizonte superficial, correlacionou-se positivamente ($p < 0,001$) com os teores de Zn ($r = 0,55$), Cu ($r = 0,47$), Ba ($r = 0,43$) e Pb ($r = 0,33$), tendência explicada pela afinidade destes elementos com a fração matéria orgânica do solo (Nascimento et al., 2002; Melo et al., 2008, Silva & Vitti, 2008). Alloway (1990) comenta o comportamento do Pb, que em estudos de fracionamento, tende a predominar nas frações orgânicas e residuais, mesma tendência observada para o Zn por Araújo & Nascimento (2005). A ausência de correlação do teor de matéria orgânica com Fe, Mn, Co e Hg ocorre, provavelmente, devido ao fato dos teores totais desses elementos, em solos não contaminados, estarem mais associados a frações minerais, como pode ser observado pela correlação significativa entre esses elementos e o teor de argila dos solos.

CONCLUSÕES

1. Os teores de metal nos solos de referência de Pernambuco seguiram a seguinte ordem decrescente: Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, As e Hg, sendo esta ordem, no geral, independente do horizonte considerado.
2. Os resultados indicam que, em geral, o teor natural de metais pesados não pode ser inferido 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. Apenas Cu, Ni e Co puderam ser diretamente relacionados ao material de origem.
3. Correlações altamente significativas foram estabelecidas entre os metais e destes com a fração argila do solo, em ambos os horizontes, exceto Cd em subsuperfície e As em ambos os horizontes, indicando a associação da maioria dos metais a solos mais argilosos.
4. A maioria dos solos apresentou teores de Cu, Co, Ni e Zn menores que solos de outras regiões do país, com litologia mais máfica, o que corrobora que os teores destes elementos são mais diretamente relacionados aos minerais ferro-magnesianos.
5. Observou-se teores de Cr, Ba e Hg superiores aos Valores de Prevenção e de Investigação estabelecidos pelo CONAMA (2009), corroborando a necessidade de um maior conhecimento das diversidades regionais para a elaboração de normas nacionais.
6. Foram observados teores de Cd elevados em alguns horizontes superficiais da Zona da Mata, havendo uma provável contribuição de atividades humanas, especialmente pelo fato de que os valores nos horizontes subsuperficiais são baixos e não relacionados aos teores em superfície.
7. Teores naturais de metais determinados nos solos podem ser utilizados como base para definição dos Valores Referência de Qualidade para os solos de Pernambuco, de acordo com o preconizado pela legislação nacional

LITERATURA CITADA

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

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. *Tópicos de Ciência do Solo*, vol.4. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. P.1-42

ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. Ed. Blackie Academic & Professional. New York, John Wiley & Sons, 1990. 1-39 p.

ARAÚJO, J. C. T. & NASCIMENTO, C. W. A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. *R. Bras. Ci. Solo*, vol. 29, p977-985, 2005

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 *The Science of the Total Environment* vol 264, p. 127-139, 2001

BURAK, D. L.; *Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos na Região de Unaí, Paracatu e Vazante, MG; Viçosa-MG, 2008. 173p*

BURT, R., WILSON, M.A.; MAYS, M. D.; LEE, C. W. Major and trace elements of selected pedons in the USA. *J. Environ. Qual.* Vol.32, p. 2109-2121, 2003.

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

CÂMARA DOS DEPUTADOS (Acessado em Janeiro de 2010)
<http://www2.camara.gov.br/processo legislativo>

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

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

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 2005. Decisão da Diretoria n° 195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 4p

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, (Série Relatórios Ambientais). 2001. 73p.

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

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

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

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente (Acessado em Dez de 2009)
<http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.", Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>>(Acessado em Jan 2010)

CORRÊA, M. M, 2010 Mineralogia dos Solos de Referência do Estado de Pernambuco (Dados não publicados)

CUNHA, F. G. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná., 2003, 186p. (Tese de Doutorado) Unicamp, Campinas

CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. Soil Sci. Soc. Am. J., vol 51, p.153-158, 1987.

DAVIES, B. E. LEAD IN ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. Ed Blackie Academic & Professional. New York, John Wiley & Sons. p.177-196, 1990.

DUFFUS, J. HEAVY METALS”—A MEANINGLESS TERM? Prepared for publication by. Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, p.793–807, 2002.

FADIGAS, F. S. ; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. ; ANJOS, L. H. C. Estimation of reference values for Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Brazilian soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 37, p. 945-959, 2006.

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

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

FIGUEIREDO, B. R.; BORBA, R. P.; ANGÉLICA, R. S.; Arsênio no Brasil e exposição humana. Geologia médica no Brasil. p.64-70. Disponível em <http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med10.pdf> Acessado em agosto de 2009.

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 (Impresso), v. 33, p. 1899-1907, 2009.

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

GOMES, S. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A. ; BIONDI, C. M.; ACCIOLY, A. M. A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em argissolo tratado com lodo de esgoto. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 36, n. 06, p. 1689-1695, 2006.

GONÇALVES, V. C.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P.; CARVALHO, S. A.; SANTOS NETO, O. A. Biodisponibilidade de Cádmio em Fertilizantes Fosfatados R. Bras. Ci. Solo, Viçosa, v.32, Número Especial p.2871-2875, 2008,

GRAZIA, C. A. ; PESTANA, M. H. D. . Contaminação por mercúrio antrópico em solos e sedimentos de corrente de Lavras do Sul, Rs, Brasil. In: Silva, R. C. (Org.). *Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, v. , p. 140-147, 2006.

GUILHERME.L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P.; Alleoni.L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. *Tópicos de Ciência do Solo*, vol.4. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 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*, vol 44, p.135-142, 2006

HACON, S.; BARROCAS, P. R. G.; VASCONCELLOS, A. C. S.; BARCELLOS, C.; WASSERMAN, J. C.; CAMPOS, R. C.; RIBEIRO, C.; AZEVEDO-CARLONI, F. B. Uma revisão das pesquisas sobre contaminação por mercúrio na Amazônia com ênfase no território brasileiro. *Cad. Saúde Pública*. vol.24, n.7, p. 1479-1492, 2008.

HADLICH, G.M.; CELINO, J.J.; UCHA, J.M.; SANTIAGO J.S. Geoquímica de Metais Traços em Apicuns (Planícies Hipersalinas) do Campo de Produção de Petróleo Dom João, São Francisco do Conde, Bahia.. In: Sociedade Brasileira de Geoquímica, Congresso Brasileiro de Geoquímica, 11, Atibaia, Anais, Vol 1, p.1-3. CD-Rom. 2007.

IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Acessado em Dez de 2009) <http://www.ibama.gov.br/patrimonio/>

ISO- International Organisation for Standardisation. Soil quality: Guidance on the determination of background values. ISO 19258: 2005

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants – 3^a ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001. 315p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A B. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag , Berlin, 2007, 549 p

LACERDA, L. D.; SANTOS, A. F.; MARINS, R. V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. Quim. Nova, 30: 366-369, 2007

LAVADO, R. L. S.; ZUBILLAGA, M. S.; ALVAREZ, R.; TABOADA, M. A. Baseline levels of potentially toxic elements in Pampas soils. Soil & Sediment Contamination, vol.13, p 329–339, 2004

MAGALHÃES, N. C.; DURÃO JUNIOR, W. A.; SILVA, J. B. B.; WINDMÖLLER, C. C.; Estudo de volatilização do Hg mediante o preparo de amostras de solo.32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Disponível em <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T2365-1.pdf>>

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

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background – can we calculate it? *Environ. Geo.*, vol. 39, p. 990-1000, 2000.

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

MENDES, A. M. S. ; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A. ; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in soil amended with phosphorus fertilizers. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 63, n. 04, p. 328-332, 2006.

MICÓ, C.; PERIS, M.; RECATALÁ, L.; SÁNCHEZ, J. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region *Science of The Total Environment* V. 378, nº1-2, p. 13-17, 2007

MILANEZ , B. Co-incineração de resíduos industriais em fornos de cimento: Problemas e desafios. IX ENGEMA - ENCONTRO NACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE, Curitiba, 2007. Disponível em <<http://pgamb.up.edu.br/arquivos/engema/pdf/PAP0152.pdf>>. (Acessado em Nov 2009)

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, , R. L. F.; NEVES, J. C. L. MELÍCIO, A. C. F. D. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, vol.26, p.599-606, 2002.

NASCIMENTO, C. W. A. ; BARROS, D. A. S.; MELO, É. E. C. ; OLIVEIRA, A. B.. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A.; OLIVEIRA, A. B.; RIBEIRO, M. R.; MELO E. E. C. Distribution and Availability of Zinc and Copper in Benchmark Soils of

Pernambuco State, Brazil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Vol 37, p.109–125, 2006

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

OLIVEIRA, A. B. & NASCIMENTO, C. W. A. Formas de manganês e ferro em solos de referência de Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo*, vol. 30, p.99-110, 2006

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. *Scientia Agricola*, vol.58, p. 581-593, 2001

OLIVEIRA, M. L. J. Comportamento geoquímico do mercúrio (Hg) em solos de manguezais do Estado de São Paulo. 2006. 70 p, (Dissertação), USP, São Paulo.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L.M.; CRUZ, C.D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. *Revista Ceres*, v.45 n° 260 p. 359-371, 1998.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA; L. M.. Metais pesados em solos de uma topolitossequencia do Triângulo Mineiro. *R. Bras. Ci. Solo*, vol. 28, p.785-796, 2004.

PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. *Pesq. And. CNPS*, vol. 4, p. 1-14, 1997.

PÉREZ-SIRVENT, C.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M. J.; GARCÍA-LORENZO, M. L.; MOLINA, J.; TUDELA, M.L. Geochemical background levels of zinc, cadmium and mercury in anthropically influenced soils located in a semi-arid zone (SE, Spain) *Geoderma* vol.148, p. 307–317, 2009.

PESTANA, M. H.; LECHLER, D. P.; FORMOSO, M. L. L.; MILLER, J. Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaquã River Basin, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* Vol 13, n 6, p. 537-547, 2000.

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

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. Soil and Environmental Quality. P.331-361, 2005

RANGEL, O. J. P.; SILVA, C. A., BETTIOL, W.; DYNIA, JOSÉ FLÁVIO. Efeito de aplicações de lodos de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. *R. Bras. Ci. Solo*, vol.30, p583-594, 2006

RIBEIRO, M.R. Caracterização e classificação dos solos de referência do estado de pernambuco; Universidade Federal Rural de Pernambuco. Impresso: Recife, Pernambuco, Brasil. 1999

SALDANHA, M. F. C.; PÉREZ, D. V.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J. C.; VAITSMAN, D. S. Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros. *Pesquisa em andamento EMBRAPA-CNPS*, n.1, p.1-10, 1997. Disponível em <www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesquisaand_011997.pdf>. (Acessado em Jan 2010)

SANTI, A. M. M. & SEVÁ FILHO, A. O. Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento; casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações In: II ENCONTRO NACIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA EM AMBIENTE E SOCIEDADE, Campinas, ANPPAS p. 1-18, 2004.

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* vol. 118, p. 87–99, 2000

SILVA, M. L. S.& VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, p.1385-1391, 2008

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O. ; QUEIROZ, T. F. N. ; DIAS, L. E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:189-196, 2004

SPARKS, D. L *Environmental soil chemistry*, Academic Press. New York. 2003. 352p.

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

TENG, Y.; SHIJUN, N.; WANG, J.; NIU, L. Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. *Environ Geol* vol. 57, p.1649–1660, 2009.

TENG, Y.; SHIJUN, N.; XIANGUO, T.; CHENGJIANG, Z.; YUXIAO, M. Geochemical Baseline and Trace Metal Pollution of Soil in Panzhihua Mining Area. *Chinese Journal of Geochemistry*. Vol. 21 No. 3:274-281, 2002

TIGHE, M.; P; LOCKWOOD.; S., WILSON; LISLE, L. Comparison of Digestion Methods for ICP-OES Analysis of a Wide Range of Analytes in Heavy Metal Contaminated Soil Samples with Specific Reference to Arsenic and Antimony. *Comm. in Soil Sci. and Plant Anal.* Vol. 35, Nos. 9 - 10, p. 1369–1385, 2004

USDA- United States Department of Agriculture. Disponível em <www.soils.usda.gov/technical/handbook/contents/part630.html>. (Acessado em Jan 2010)

USEPA -United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> acessado em 14 de fevereiro de 2010

VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: 1: cobre total. *Bragantia*, Campinas, v.34, n.1, p.125-132, 1975a.

VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. de. Manganês em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, Campinas, v. 7, n. 2, p. 123-130,1983

VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, Campinas, v. 34,n.1, p. 133-139, 1975b.

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

VIEIRA, J. L. F.; PASSARELLI, M. M. Determinação de mercúrio total em amostras de água, sedimento e sólidos em suspensão de corpos aquáticos por espectrofotometria de absorção atômica com gerador de vapor a frio. *Revista de Saúde Pública*, vol 30, n ° 3, p.256-260, 1996.

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

WHO (World Health Organization). Barium. *Environmental Health Criteria* 107, Geneva.1990. 148p

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