

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO

CAMILA HUGEN

VALORES DE REFERÊNCIA PARA TEORES DE Cr, Cu, Ni, Pb E Zn
EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA

LAGES – SC

2010

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO

CAMILA HUGEN

VALORES DE REFERÊNCIA PARA TEORES DE Cr, Cu, Ni, Pb E Zn
EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre no Curso de Pós-Graduação em Manejo do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Orientador: Prof. Dr. David José Miquelluti.

LAGES – SC

2010

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária
Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14^a Região
(Biblioteca Setorial do CAV/UDESC)

Hugen, Camila

Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do
Estado de Santa Catarina / Camila Hugen ; orientador: David José
Miquelluti. – Lages, 2011.
70f.

Inclui referências.

Dissertação (mestrado) – Centro de Ciências Agroveterinárias /
UDESC.

1. Solos. 2. Metais pesados. 3. Concentração de base. 4. Valores de
Referência. Técnicas estatísticas. I. Título.

CDD – 631.41

CAMILA HUGEN

**VALORES DE REFERÊNCIA PARA TEORES DE Cr, Cu, Ni, Pb e Zn
EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre no Curso de Pós-Graduação em Manejo do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Aprovado em: / /2010

Homologado em: / /2011

Banca Examinadora:

Orientador/presidente:

Dr. David Jose Miquelluti
(UDESC/Lages - SC)

Dr. Luciano Colpo Gatiboni
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado
em Ciência do Solo e Coordenador do
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Agrárias – UDESC/Lages – SC

Co-orientadora: Dra. Mari Lúcia Campos
(UDESC/Lages – SC)

Membro: Dr. Jaime Antonio Almeida
(UDESC/Lages – SC)

Dr. Cleimon Dias
Diretor Geral do Centro de Ciências
Agroveterinárias – UDESC/Lages - SC

Membro: Dr. Carla Maria Pandolfo
(EPAGRI, Campos Novos – SC)

Lages, Santa Catarina
17 de Dezembro de 2010.

*Dedico para minha avó Maria Luiza Nunes Hugen
(in memoriam), e à lembrança de seu amor e
carinho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir alcançar mais um objetivo de vida.

Um agradecimento especial ao meu orientador, professor Dr. David José Miquelluti, por todo o empenho, sabedoria, compreensão e, acima de tudo, paciência. Gostaria de agradecer sua participação nesse trabalho, com discussões, sugestões e correções, e por sua contribuição ao meu crescimento profissional e pessoal.

Com grande carinho agradeço à professora Dra. Mari Lucia Campos, minha co-orientadora, por seus ensinamentos, interesse, ajuda e amizade ao longo do curso.

Aos coordenadores e professores do Departamento de Solos do Centro de Ciências Agroveterinárias, pela oportunidade de aprendizado e pela confiança em mim depositada. Ao professor Jaime Almeida, pelas suas contribuições ao meu trabalho e disponibilização das amostras e das informações em seu banco de dados.

Agradeço aos meus colegas de curso do Programa de Pós Graduação. Em especial aos meus amigos “enfermeiros”, Catiline, Patricia, Karine, Dayana, Luciane, Gessiane, Elaine, por seu apoio em momentos difíceis de saúde e por sua amizade incondicional. Aos colegas Élen, Antonio, Rodrigo e André que gentilmente cederam suas amostras de solo para análises. Ao meu “irmão” Fábio, pelo companheirismo na execução do projeto. Aos meus amigos Teske e Fabrício, pelos momentos de música.

Às bolsistas Flavia e Tutti, pela ajuda no cumprimento das análises e pela agradável companhia de que desfrutei durante os tempos de laboratório. Agradeço também aos meus amigos Claudia, Marta, Michelle e Ilton, por me incentivarem profissionalmente.

Agradeço ao Crendi, por seu amor, apoio, compreensão e companheirismo.

Agradeço a todos que colaboraram de alguma forma para a realização deste estudo, com suas palavras de apoio, incentivo ou mesmo crítica.

Ao Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina e ao Programa de Pós – Graduação pela oportunidade de realização do Curso.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes. É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto que as cheias as baixam para a terra, sua mãe.

Leonardo Da Vinci

RESUMO

HUGEN, Camila. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina.** 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Manejo do Solo, Lages, 2010.

O monitoramento ambiental de processos de contaminação do solo necessita de indicadores que sirvam como referência para a avaliação dos impactos causados. O levantamento da concentração de base e a proposição de valores de referência para metais pesados no solo são fundamentais para a identificação de áreas contaminadas e monitoramento do solo, e para estabelecer critérios de uso e manejo sustentável, prevenindo riscos ao meio e à saúde humana. Contudo, dada a grande extensão territorial do Brasil, há a necessidade de se estabelecer valores de referência estaduais, considerando que os fatores de formação do solo podem apresentar especificidades locais, e que o uso inadequado de valores genéricos pode resultar em erros de julgamento quanto à concentração anômala de metais no solo. Os metais pesados são liberados no solo, principalmente, através do intemperismo de rochas ricas nestes elementos. Sua especiação, atividade e mobilidade na solução são influenciadas por propriedades como pH, potencial redox, CTC, competição por sítios de adsorção, ligação aniônica, força iônica, composição da solução, área superficial específica, textura, densidade do solo, quantidade de matéria orgânica, composição mineralógica, quantidade e tipo de metais, e características físico-químicas do metal. Nesse sentido, o presente trabalho objetivou caracterizar amostras representativas de solos não antropizados de Santa Catarina, com a finalidade de obter a concentração de base para metais pesados, e relacionar a ocorrência desses elementos à diversidade litológica do Estado, e estabelecer valores de referência de qualidade. Os teores totais de Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn foram extraídos com água régia, com digestão em bloco digestor, e dosagem dos elementos por absorção atômica de alta resolução com atomização em chama (HR-F-AAS) e fonte contínua. Num primeiro momento avaliou-se a concentração de base de Cu e Zn em 58 perfis modais, com o objetivo de verificar a influência do material de origem na ocorrência desses elementos no solo. Os dados foram categorizados utilizando as variáveis teores de Cu e Zn, analisando o efeito de horizontes genéticos A e B, de perfil, e de material de origem. Os resultados obtidos demonstraram que há forte influência da litologia na distribuição desses elementos, sobretudo em relação às rochas ígneas extrusivas básicas de larga ocorrência no Estado de Santa Catarina. Em seguida foram estabelecidos valores de referência e valores máximos permitidos para as concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Foram utilizadas 93 amostras de solo para este segundo estudo. As amostras foram reunidas por similaridade em 8 grupos de solos, a partir da correlação entre os conteúdos de silte e de argila, e pH e valor T entre si, e entre os teores de metais estudados. Os valores de referência foram calculados a partir do quartil superior (*Q5*), correspondente a

75% da distribuição da frequência dos dados. Os valores máximos permitidos para cada grupo de solos formado foram obtidos pela expressão antilog $(m+2s)$, onde m = média e s = desvio padrão dos dados transformados em logaritmo natural. O material de origem mais representativo para o Estado de Santa Catarina é o basalto, seguido do riodacito, e os solos amostrados neste trabalho derivam, majoritariamente, desses materiais. Os teores médios encontrados nos solos catarinenses para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram, em geral, semelhantes ou superiores aos reportados na literatura nacional, o que reflete a influência da natureza geoquímica dos materiais de origem predominantes no Estado.

Palavras-chave: 1 – Solos, 2 – Metais pesados, 3 – Concentração de base, 4 – Valores de referência, 5 – Técnicas estatísticas.

ABSTRACT

HUGEN, Camila. **Reference values to concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soils of the State of Santa Catarina.** 2010. 70 f. Dissertation (Masters in Soil Management) - University of Santa Catarina. Graduate Program in Soil Management, Lages, 2010.

Environmental monitoring of processes of soil contamination requires indicators that serve as reference to the assessment of impacts. Removal of the base concentration and the proposal of reference values to heavy metals in the soil are crucial to the identification of contaminated soil and monitoring, and to establish criteria to sustainable use and management, preventing risks to the environment and human health. However, given the large size of Brazil, there is a need to establish reference state, whereas the factors of soil formation may have specific local conditions, and that the inappropriate use of generic values can lead to misjudgments about the anomalous concentration of metals in the soil. Heavy metals are released into the soil, mainly through the weathering of rocks rich in these elements. Their speciation, mobility and activity in the solution are influenced by properties such as pH, redox potential, cation exchange capacity, competition to adsorption sites, anion binding, ionic strength, solution composition, specific surface area, texture, density, amount of organic matter, mineralogical composition, amount and type of metals, and physicochemical characteristics of the metal. Accordingly, the present study is to characterize representative samples of soil does not anthropogenic Santa Catarina, in order to obtain the concentration of base metals, and relate the occurrence of these elements to the lithological diversity of the state, and establish benchmarks of quality. Total concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn were extracted with aqua regia, with digestion in a digester block, and dosage of elements by atomic absorption with high resolution flame atomization (HR-F-AAS) and continuous source. At first evaluated the baseline concentration of Cu and Zn in 58 modal profiles, in order to verify the influence of original material in the occurrence of these elements in soil. The data variables were categorized using Cu and Zn, analyzing the effect of genetic horizons A and B, profile, and source material. The results showed that there is strong influence of lithology on the distribution of these elements, particularly in relation to basic extrusive igneous rocks of wide occurrence in the State of Santa Catarina. They were then established reference values and maximum limits to concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn. We used 93 soil samples to this second study. The samples were grouped by similarity into 8 groups of soils, from the correlation between the content of silt and clay, and pH and T value among themselves, and between the levels of metals. The reference values were calculated from the upper quartile (QS), representing 75% of the frequency distribution of data. The maximum permitted values to each group of soils formed were obtained by expression antilog ($m + 2s$), where m = mean s = standard deviation of data transformed into natural logarithm. The source material more

representative of the State of Santa Catarina is basalt, followed by rhyodacite, and soils sampled in this study are derived mostly from these materials. The average levels found in Brazilian soils to Cr, Cu, Ni, Pb and Zn were generally similar or higher than those reported in national literature, which reflects the influence of the geochemical nature of source materials prevalent in the state.

Keywords: 1 – Solos, 2 – Heavy metals, 3 – Baseline concentration, 4 – Reference values, 5 – Statistical techniques.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações médias de metais pesados nos principais tipos de rochas ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	22
Tabela 2: Classes de solos e número de perfis representados pelas amostras	25
Tabela 3: Teores de Cu nos solos de diferentes litologias do Estado de Santa Catarina	27
Tabela 4: Teores de Zn nos solos de diferentes litologias do Estado de Santa Catarina	28
Tabela 5: Teores normais de Cu e Zn para solos internacionais e nacionais em comparação com a média geral obtida para as amostras de solos do Estado de Santa Catarina	29
Tabela 6: Teores de Cu para solos do Estado de Santa Catarina nos diferentes perfis em cada material de origem	30
Tabela 7: Teores de Zn para solos do Estado de Santa Catarina nos diferentes perfis em cada material de origem	31
Tabela 8: Valores máximos permitidos para metais pesados em solos do mundo	41
Tabela 9: Caracterização das classes de solo amostradas com base nos teores médios e desvios-padrões de concentração de Cu, Zn, Cr, Ni, e Pb	51
Tabela 10: Matriz de correlação de Pearson para propriedades dos solos avaliados	51
Tabela 11: Matriz de correlação de Pearson para propriedades de solo e para os metais estudados	52
Tabela 12: Extração de componentes principais para o conjunto de variáveis de solos e metais pesados com seus coeficientes fatoriais correspondentes, autovalores e variância acumulada	54

Tabela 13:	Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo em função dos seus teores de argila, silte, pH e valor T (CTC a pH 7,0)	56
Tabela 14:	Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo com base nos teores médios e intervalos de concentração de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para cada grupo	58
Tabela 15:	Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina	60
Tabela 16:	Comparação de valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos catarinenses e solos de outras regiões do Brasil	61
Tabela 17:	Valores máximos permitidos propostos para amostras dentro da faixa de concentração esperada para os solos de cada grupo	62
Tabela 18:	Classificação das amostras nos oito grupos definidos pela análise de agrupamento	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade biológica ..	39
Quadro 2: Definição dos padrões de qualidade do solo e águas subterrâneas considerando as concentrações de metais pesados e outros compostos	43
Quadro 3: Perfis amostrados em Santa Catarina, classes pedológicas, material de origem e localização no estado	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Dinâmica dos metais pesados no solo	23
Figura 2: Distribuição dos perfis modais de solo amostrados no estado de Santa Catarina	26
Figura 3: Mecanismos de destino e transporte de contaminantes	41
Figura 4: Dendrograma das amostras de solo em oito grupos em função dos teores de silte, argila, pH e valor T	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	17
2 CAPÍTULO I: TEORES TOTAIS DE CU E ZN EM 58 PERFIS MODAIS DE SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA DERIVADOS DE DIFERENTES LITOLOGIAS	19
2.1 RESUMO	19
2.2 ABSTRACT	19
2.3 INTRODUÇÃO	20
2.4 GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS	21
2.5 METAIS PESADOS NO SOLO	22
2.6 MATERIAL E MÉTODOS	24
2.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
2.8 CONCLUSÕES	32
2.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
3 CAPÍTULO II: PROPOSIÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA PARA TEORES TOTAIS DE Cr, Cu, Ni, Pb E Zn EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA	36
3.1 RESUMO	19
3.2 ABSTRACT	19
3.3 INTRODUÇÃO	20
3.4 TOXICIDADE DE METAIS PESADOS	21
3.5 VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PESADOS NO SOLO	40

3.6 NORMAS LEGAIS E MONITORAMENTO PARA METAIS PESADOS NO SOLO	42
3.7 ANÁLISE MULTIVARIADA NO ESTUDO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PESADOS NO SOLO	43
3.8 MATERIAL E MÉTODOS	48
3.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.10 CONCLUSÕES	64
3.11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	70

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os metais pesados, como Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, são elementos químicos com densidade acima de 6 g cm^3 , e que, historicamente, vêm sendo associados a processos de contaminação em diferentes sistemas.

No solo, os metais pesados têm origem litogênica, ocorrendo naturalmente como componentes de minerais das rochas. Todavia, o crescimento populacional, o conseqüente aumento do consumo e a exploração de matérias primas, aliados ao desenvolvimento agrícola e industrial desordenado nas últimas décadas, têm gerado uma grande quantidade de resíduos. Muitos desses resíduos podem conter metais pesados. Devido a isso, a contaminação química dos solos, decorrente da disposição inadequada dos mais diversos tipos de resíduos, tem sido apontada como um problema crescente e responsável por sérios danos ecológicos e econômicos.

Alguns desses metais pesados são micronutrientes essenciais para os organismos vivos, outros são poluentes prioritários, sem função biológica alguma (ALLOWAY, 1990; CHEN et al., 1991). Em concentrações acima do normal, qualquer um desses elementos pode causar desequilíbrios ecológicos, devido ao seu caráter tóxico e à capacidade de bioacumulação e concentração ao longo da cadeia alimentar, processo esse chamado de magnificação trófica (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; ROSA; MESSIAS; AMBROZINI, 2003).

O solo é um dos maiores sistemas ambientais, e possui função tampão natural na retenção de metais pesados, desempenhando papel de controlador do transporte desses elementos e outras substâncias para outros compartimentos, como a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Dessa forma, o controle da contaminação no solo é fundamental, e é sempre realizado com base na comparação dos teores de metais pesados encontrados em áreas sob suspeita de contaminação com valores de referência (FADIGAS et al., 2006). O valor de referência é a concentração determinada em solo limpo ou o mais próximo possível de seu estado natural,

servindo para prevenção e monitoramento (CASARINI, 2000; CETESB, 2001; CROCK; SEVERSON; GOUGH, 1992).

Embora o Brasil tenha definido alguns critérios e valores orientadores nacionais de qualidade para o solo quanto à presença de substâncias químicas (CONAMA, 420/09), dado as dimensões do país, e considerando que os processos pedogenéticos podem sofrer especificidades locais, se percebe a necessidade de explorar e estabelecer valores de referência de acordo com as características de cada estado ou região.

Nesse sentido, o presente trabalho objetivou caracterizar a relação entre a concentração de metais pesados no solo e a influência geoquímica das diferentes litologias que compõem o Estado de Santa Catarina em ambientes naturais não antropizados, e estabelecer valores de referência estaduais com o auxílio de técnicas estatísticas que melhor representassem a complexidade da estrutura de dados e que contribuíssem para a interpretação desses resultados.

Para melhor compreensão destes objetivos, a presente dissertação foi dividida em duas partes. A saber:

No Capítulo I são testadas as hipóteses de que a natureza da rocha influencia o comportamento geoquímico de metais pesados no solo, e que, portanto, podem ser utilizados como indicativos do material formador. Para isso, foi avaliado a estrutura de dados de Cu e Zn em 58 perfis modais de solos catarinenses, e apresentados os resultados da investigação da relação entre teores desses metais e diferentes litologias.

No Capítulo II é discutida a importância do estabelecimento de valores de referência para o monitoramento adequado de solos contaminados. Nesse capítulo são propostos valores de referência e valores máximos permitidos de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para 93 amostras de solo do Estado de Santa Catarina, com o auxílio de técnicas estatísticas multivariadas.

2 CAPÍTULO I:

TEORES TOTAIS DE Cu E Zn EM 58 PERFIS MODAIS DE SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA DERIVADOS DE DIFERENTES LITOLOGIAS

2.1 RESUMO

Os metais pesados têm origem no solo, principalmente, por meio do intemperismo de rochas ricas nestes elementos. Objetivou-se neste trabalho avaliar os teores de Cu e Zn em 58 perfis modais das principais classes de solo do Estado de Santa Catarina, coletados em ambientes naturais não antropizados, e derivados de diferentes litologias. Foram utilizadas 111 amostras de solo, considerando horizontes A e B. Os teores de Cu e Zn foram extraídos com água régia e quantificados em absorção atômica. Para a análise dos resultados, os dados foram categorizados utilizando-se como variáveis teores de Cu e Zn, e avaliou-se o efeito de horizonte genético, perfil, e material de origem na distribuição desses metais utilizando técnicas de análise univariada. Os solos amostrados para este trabalho são, na sua maioria, derivados de rochas ígneas básicas, o que reflete a quantidade expressiva de solos derivados desses materiais no estado. Os resultados permitem estabelecer que a concentração de Cu e Zn em solos catarinenses é relacionada à composição geoquímica do material de origem. Assim, estes elementos podem ser usados na indicação da influência dos diferentes litologias. A comparação univariada entre diferentes materiais de formação mostrou-se viável no estudo das relações entre a litologia e o teor de Cu e Zn no solo.

Palavras-chave: 1 – Solos, 2 – Material de origem, 3 – Metais pesados.

2.2 ABSTRACT

The heavy metals come from the ground, mainly through the weathering of rocks rich in these elements. The objective of this study was to evaluate the contents of Cu and Zn in 58 modal profiles of the major soil types of the State of Santa Catarina, collected in natural environments is not anthropogenic, and derived from different lithologies. We used 111 soil

samples, considering the A and B. The Cu and Zn were extracted with aqua regia and quantified by atomic absorption. For the analysis of results, data were categorized using as variables the concentrations of Cu and Zn, and evaluated the effect of genetic horizon, profile, and source material on the distribution of these metals using univariate techniques. The soils sampled for this study are mostly derived from basic igneous rocks, which reflects the significant amount of soil derived from these materials in the state. The results indicate that the concentration of Cu and Zn in Brazilian soils is related to the geochemical composition of the source material. Thus, these elements can be used in indicating the influence of different lithologies. The univariate comparison between different training materials was feasible to study the relationships between lithology and the content of Cu and Zn.

Keywords: 1 – Soils, 2 – Origin material, 3 – Heavy metals.

2.3 INTRODUÇÃO

Os metais pesados são elementos estáveis na natureza, conseqüentemente passíveis de acumulação no solo ou em sistemas biológicos.

Nos últimos anos, a grande maioria dos estudos em torno desses elementos têm se concentrado na avaliação dos efeitos da acumulação nos organismos nos diferentes ecossistemas, principalmente pela adição antrópica ao meio ambiente, a transferência na cadeia alimentar e os meios alternativos de convivência com os problemas gerados pelos excessos ocorridos, principalmente pela destinação inadequada de resíduos (OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1999).

Os teores de metais pesados no solo refletem os teores do material de origem, com exceção dos casos de intensa deposição antrópica. Conseqüentemente, esses elementos podem ser indicativos das diferentes litologias e, em alguns casos, utilizados em estudos sistemáticos e pedogenéticos de solos (BERROW; MITCHELL, 1980; FURLANI; BATAGLIA; VALADARES, 1977; MOURA, 1985; RESENDE; ALLAN; COEY, 1986; JING-SHENG et al., 1993). Vale ressaltar que há uma tendência de variação das concentrações de metais pesados no solo conforme a localização geográfica do material de origem (RESENDE; ALLAN; COEY, 1986; JING-SHENG et al., 1993). Dessa forma, é possível caracterizar a relação entre o material de origem e diferentes classes de solo (OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1999).

O objetivo deste trabalho foi avaliar teores totais de Cu e Zn em 58 perfis modais de solo do Estado de Santa Catarina, provenientes de ambientes naturais não antropizados, visando caracterizar a relação entre a ocorrência de teores desses metais e o material de origem. Para isso, foi investigado a influência dos horizontes genéticos (A e B), a influência do perfil e a influência das diferentes litologias na ocorrência de teores de Cu e Zn, e testado a hipótese de que o material de origem influencia o comportamento geoquímico de metais no solo, e que, portanto, esses elementos podem ser utilizados como indicativos da natureza do material formador do solo.

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica tratando da definição geoquímica de metais pesados e de seu comportamento no solo.

2.4 GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS

O termo “metais pesados” é usado para denominar um grupo heterogêneo de elementos químicos, que englobam metais, metalóides e não-metais como a prata (Ag), o arsênio (As), o boro (B), o cádmio (Cd), o cloro (Cl), o cobalto (Co), o cobre (Cu), o cromo (Cr), o ferro (Fe), o mercúrio (Hg), o molibdênio (Mo), o níquel (Ni), o chumbo (Pb), o selênio (Se), o urânio (U), o vanádio (V) e o zinco (Zn).

Historicamente, os metais pesados vêm sendo associado a processos de contaminação em diferentes sistemas. Uma das acepções mais antigas para esse grupo é baseada na densidade da forma elementar, classificando como “pesado” aquele elemento que possui densidade superior a 6 g cm^{-3} .

Os metais pesados ocorrem naturalmente como constituintes de minerais primários nas rochas ígneas, incorporados por substituição isomórfica na estrutura cristalina (ALLOWAY, 1990).

Por conseguinte, os elementos químicos mais abundantes na cristalização do magma formam os minerais nos quais os metais podem ser acomodados por substituição iônica, em posições intersticiais da rede cristalina, ou como fases minerais no interior do mineral (ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005).

A substituição isomórfica é governada pela carga iônica, raio iônico e eletronegatividade do elemento substituído e do metal pesado que o esteja substituindo. Nas rochas sedimentares, as concentrações de metais pesados dependem da mineralogia e das propriedades adsorptivas do material sedimentar, da matriz e das concentrações dos metais no

agente transportador (ALLOWAY, 1990). A Tabela 1 apresenta as concentrações médias de metais pesados em rochas ígneas e sedimentares.

Tabela 1 – Concentrações médias de metais pesados na crosta terrestre e nos principais tipos de rochas ígneas e sedimentares ($\mu\text{g g}^{-1}$)¹.

Metais	Crosta da Terra	Rochas Ígneas			Rochas Sedimentares		
		Ultramáficas	Máficas	Granito	Calcário	Arenito	Xistos
Ag	0,07	0,06	0,1	0,04	0,12	0,25	0,07
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13
Au	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,0025
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19
Cr	100	2980	200	4	11	35	90
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850
Mo	1,5	0,3	1	2	0,16	0,2	2,6
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23
Sb	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,05	1,5
Se	0,05	0,13	0,05	0,05	0,03	0,01	0,5
Sn	2,2	0,5	1,5	3,5	0,5	0,5	6
Ti	0,6	0,0005	0,08	1,1	0,14	0,36	1,2
U	2,4	0,03	0,43	4,4	2,2	0,45	3,7
V	160	40	250	72	45	20	130
W	1	0,1	0,36	1,5	0,56	1,6	1,9
Zn	75	58	100	52	20	30	120

¹ Fonte: adaptado de Alloway (1990).

Nas rochas, os metais ainda podem ocorrer como elementos-traço dos silicatos e outros minerais das rochas ígneas.

2.5 METAIS PESADOS NO SOLO

O principal fator de formação que influencia a concentração dos elementos na solução do solo é o material de origem. Os teores naturais de metais pesados no solo variam com o grau de intemperismo e a composição química da rocha mãe, e sua distribuição no perfil do solo é dependente da capacidade de retenção dos componentes das diversas camadas em função da diferente composição mineralógica, e da afinidade entre os minerais da fração argila e o metal (BERROW; MITCHELL, 1980; OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998; CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001). Sendo assim, a constituição mineral do solo tem grande influência na sua composição, bem como pode afetar também a composição

da água dos rios e lagos que drenam íons metálicos e pequenos sedimentos (TOREZANI; BERNARDI, 2009).

A presença de metais pesados no solo pode ser litogênica ou antropogênica. Vale ressaltar que as atividades antropogênicas, como as atividades agrícolas e industriais, a mineração, juntamente com o despejo inadequado de resíduos, representam fontes de aumento da quantidade de metais pesados no solo (ALLOWAY, 1990).

A disponibilidade química de um metal pesado é dependente do elemento em questão, das suas propriedades físico-químicas, e das características do meio, e está sujeita às variações de pH, potencial de oxi-redução, presença de cátions competidores, e concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos aos quais o metal pode ser complexado ou adsorvido. A adsorção favorece a permanência do componente na matriz, e, conseqüentemente, reduz a disponibilidade. Quanto maior a quantidade disponível do elemento na solução passível de acesso pelos sistemas biológicos, maior será o potencial tóxico (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; CHASIN; PEDROZO, 2003).

No solo, especificamente, a disponibilidade e/ou contaminação por metais pesados está relacionada aos processos de acúmulo e transporte desses elementos com a fração argila, responsável pelas interações das interfaces sólidas e líquidas (CHAVES, 2008). Esta interação envolve reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, na fase inorgânica e na fase orgânica dos componentes da fração argila (Figura 1) (ALLOWAY, 1990; AMARAL SOBRINHO, 1993).

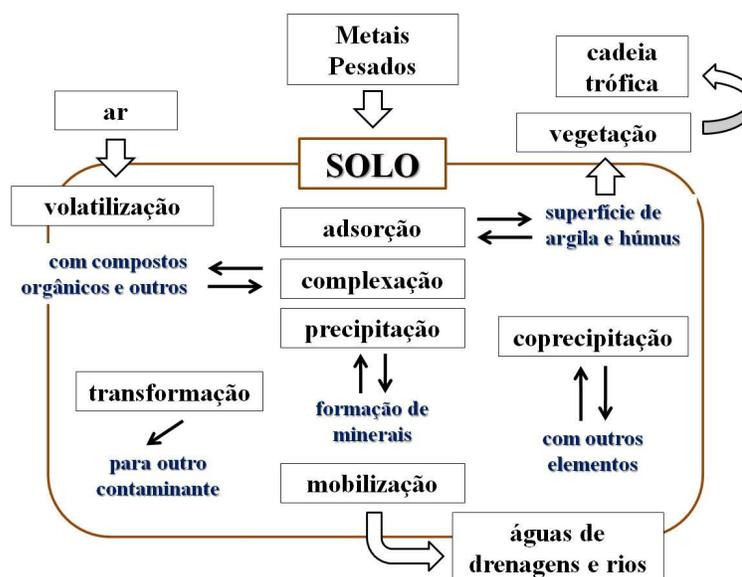


Figura 1 – Dinâmica dos metais pesados no solo (Adaptado de Chaves, 2008).

A atividade e a mobilidade de metais pesados no solo são relativamente baixas, e se devem principalmente à possibilidade de sua interação com a fase sólida em diversos níveis energéticos, e que estabelecem maior ou menor reversibilidade de reações (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; CHAVES, 2008).

A atividade e a mobilidade metais pesados na solução depende de várias propriedades, como o pH do solo, o potencial redox, a CTC, a competição por sítios de adsorção, a ligação aniônica, a força iônica e composição da solução do solo, e características físico-químicas do metal (OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998). A mobilidade, por sua vez, é influenciada pela área superficial específica, pela textura e densidade do solo, pela quantidade de matéria orgânica, pela composição mineralógica, e pela quantidade e tipo de metais presentes (MATOS et al., 1994).

2.6 MATERIAL E MÉTODOS

O Estado de Santa Catarina possui uma área territorial de 95.913 km², o que corresponde a 16,61% da Região Sul e 1,11% da área total do Brasil.

Em virtude do grande número de unidades litoestratigráficas, a referência adotada pela EMBRAPA (2004) para o levantamento de solos é o mapa geológico do Estado de Santa Catarina (1:500.000) elaborado pelo 11º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 1986).

Assim, de leste para oeste é possível observar o afloramento de sedimentos recentes do litoral, em seguida uma faixa de rochas magmáticas e metamórficas mais antigas, logo após a sucessão das rochas sedimentares gondwânicas, e por último, os derrames de lavas básicas, intermediárias e ácidas da Formação Serra Geral (EMBRAPA, 2004).

É importante destacar que a maior parte da área do Estado é ocupada por rochas básicas e intermediárias, o que reflete a riqueza em metais pesados encontrados nos solos originados desses materiais geológicos.

As amostras de solo foram selecionadas das classes de solos mais representativas para o Estado de Santa Catarina. Os solos selecionados nesse estudo são predominantemente de origem ígnea extrusiva, sendo 38% formados de basalto e 17% de riodacito do Cretáceo, 6% de ígneas ultrabásicas, 3% de sedimentos Quaternários, 12% de rochas sedimentares, 10% de rochas metamórficas, 6% de granito e 8 % derivados de outros materiais.

As amostras foram coletadas em áreas sob mínima ou nenhuma atividade antrópica tendo, portanto, a concentração de base dos teores de Cu e Zn. A concentração de base de um determinado metal pesado, utilizada para definir um valor de referência, é a concentração encontrada em um tempo particular, durante um estudo (CETESB, 2001). O tempo da amostragem desse estudo é considerado como sendo o tempo zero para fins de monitoramento, pois qualquer incremento ao teor total do elemento após a determinação da concentração de base será antropogênico e não litogênico ou pedogenético.

Utilizaram-se 111 amostras, considerando horizontes A e B de 58 perfis modais (Figura 2), previamente descritos por Almeida; Torrent; Barrón (2003); Paes Sobrinho (2005); Corrêa (2004); Embrapa (2004); VIII RCC (2008); Almeida; Cararo; Uberti (2009); Bringhenti (2010); Ferreira (2010); Teske (2010).

As classes de solos e o número de perfis coletados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Classes de solos e número de perfis representados pelas amostras.

Solos ¹	Número de perfis
Argissolo	16
Cambissolo	10
Chernossolo	3
Latossolo	4
Neossolo	6
Nitossolo	12
Não classificados	7

¹ Classificação do 1º Nível categórico – Ordens, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (Embrapa, 2006)

As variáveis estudadas constituem-se nos teores totais de Cu e Zn nos horizontes A e B dos solos analisados, sendo considerada a relação entre os teores e o material de origem dos solos estudados.

As análises químicas dos teores totais de Cu e Zn no solo foram todas conduzidas no Departamento de Solos e Recursos Naturais do CAV – UDESC.

Para a abertura das amostras foi utilizado o método Água Régia (HCl+HNO₃) numa proporção de 3:1, protocolo de Ure (1990) modificado por PIERANGELI (1999). A fração terra fina seca ao ar (TFSA) das amostras foi submetida à trituração e homogeneizada em almofariz de ágata até pó fino com dimensões inferiores a 145 µm. Foram utilizadas subamostras de 0,75 g de solo triturado e moído, com digestão em 0,5 mL de H₂O e 7 mL da solução de água régia. As amostras permaneceram por duas horas em bloco digestor, em uma

temperatura de $90 \pm 5^\circ\text{C}$. Após o resfriamento das amostras, foram adicionados 10 mL de H_2O destilada, e procedida a filtragem.

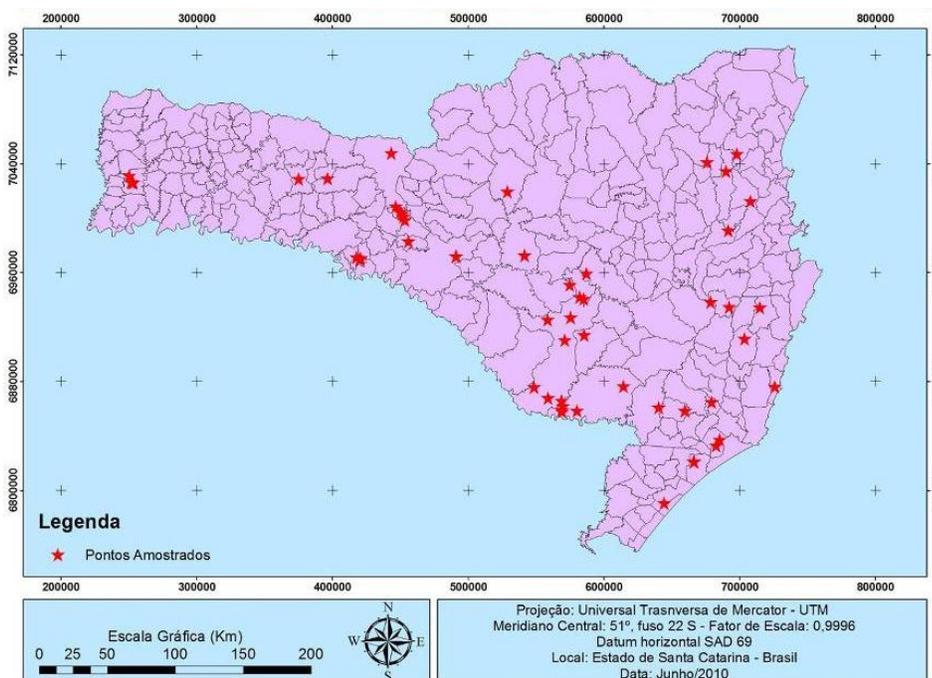


Figura 2 – Distribuição dos perfis modais de solo amostrados no estado de Santa Catarina.

As determinações nas alíquotas foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica. Todas as análises foram conduzidas em duplicata.

A análise dos resultados foi efetuada em duas etapas, sendo a primeira delas uma descrição geral dos dados, com o objetivo de identificar tendências e pontos discrepantes; e a segunda, a aplicação da análise univariada a partir de um modelo linear hierárquico de efeitos fixos em três níveis com base nos modelos lineares clássicos (LITTEL; FREUND; SPECTOR, 1991). Foram considerados os horizontes no primeiro nível, os perfis no segundo nível e o material de origem no terceiro nível. As comparações foram testadas através dos testes F, Scott-Knott e t de Student. Para este último teste, com o objetivo de minimizar o risco de ocorrência de erro tipo II, os valores de probabilidade foram ajustados por simulação (STEEL; TORRIE; DICKEY, 1997; LITTEL et al., 2006; SAS® - Statistical Analysis System, 2003). Para contemplar as pressuposições teóricas implícitas nos referidos testes houve necessidade de se transformar as variáveis estudadas, somando-se uma unidade aos seus valores e a seguir-se extrair o logaritmo natural (transformação logarítmica), conforme

sugerido pela análise descritiva dos dados. Porém, os resultados são apresentados na escala original destas variáveis.

Todas as análises foram conduzidas usando-se o software SAS® (Statistical Analysis System, 2003). Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5%.

2.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos dos teores de Cu e Zn para as diferentes litologias amostradas, encontram-se, respectivamente, nas tabelas 3 e 4. As concentrações de Cu variaram entre os diferentes materiais formadores (Tabela 3).

Tabela 3 – Teores de Cu em solos derivados de diferentes litologias do Estado de Santa Catarina.

Litologia	Teor médio de Cu ----- mg kg ⁻¹ -----	Grupo¹
Andesito basalto	213,2835	A
Basalto	149,0997	B
Olivina melilitito	48,9689	C
Riodacito	66,9111	C
Horblendito	12,4516	D
Siltito	15,9167	D
Granulito máfico	5,9317	E
Granito e granulito	6,0203	E
Micaxisto	8,312	E
Siltito e arenito	7,4579	E
Argilito e siltito	3,6838	F
Fonolito	3,2114	F
Fonolito porfirítico	3,957	F
Migmatito	3,5118	F
Sienito porfirítico	4,1562	F
Arenito e siltito	2,4349	G
Granito	2,0392	G
Metaarenito	1,9955	G
Sedimentos arenosos	0,2967	H
Concentração média	29,4547	

¹ Letras iguais categorizam o mesmo grupo de materiais de origem de acordo com o teste Scott-Knott (P>0,05).

Os solos derivados de andesito basalto e de basalto apresentaram concentrações médias superiores de Cu em relação às demais litologias (213,2835 mg kg⁻¹ e 149,0997 mg kg⁻¹, respectivamente), seguidos daqueles originados de olivina melilitito (48,9689 mg kg⁻¹) e riodacito (66,9111 mg kg⁻¹). E conforme era esperado, os solos desenvolvidos sobre

sedimentos arenosos apresentaram as menores concentrações médias de Cu ($0,2967 \text{ mg kg}^{-1}$), já que são materiais com predominância da fração areia, na maioria quartzosa, e naturalmente pobres em metais pesados.

Para os solos derivados do fonolito e do fonolito porfirítico as concentrações médias de Cu foram relativamente baixas ($3,2114 \text{ mg kg}^{-1}$ e $3,9570 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente). Considerando a natureza do magma que dá origem à esses materiais era esperado concentração maiores. No entanto, um dos solos derivados de fonolito é um Neossolo, o que pode explicar as baixas concentrações deste elemento.

Outro fator que pode ter contribuído para as baixas concentrações gerais de Cu encontradas nesse estudo, é fato que, conforme McBride (1994), os metais mais eletronegativos tendem a formar ligações covalentes mais intensas com os oxigênios presentes nas superfícies minerais. Para espécies químicas divalentes, as energias das ligações, as quais refletem o seu caráter covalente, decrescem na seguinte ordem: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$. Dentre os metais divalentes, o Cu é o que tem caráter covalente mais forte, e, portanto, o que pode ser retido mais fortemente na matriz do solo, podendo não ser acessado totalmente pelo método de extração.

As concentrações de Zn apresentaram comportamento mais uniforme entre os materiais de origem quando comparado às concentrações de Cu (Tabela 4).

Tabela 4 – Teores de Zn em solos derivados de diferentes litologias do Estado de Santa Catarina.

Litologia	Teor médio de Zn	Grupo ¹
	----- mg kg^{-1} -----	
Andesito basalto	81,5579	A
Basalto	71,5953	A
Olivina melilitito	89,0712	A
Riodacito	85,6	A
Horblendito	68,11	A
Siltito	43,1636	B
Granulito máfico	49,2847	B
Granito e granulito	50,1161	B
Micaxisto	20,6174	C
Siltito e arenito	31,8056	C
Argilito e siltito	23,1673	C
Fonolito	19,2469	C
Fonolito porfirítico	18,3753	C
Migmatito	13,7331	D
Sienito porfirítico	16,5947	D
Arenito e siltito	14,8141	D
Granito	15,6349	D
Metaarenito	11,077	E
Sedimentos arenosos	8,692	E
Concentração média	38,5398	

¹ Letras iguais categorizam o mesmo grupo de materiais de origem de acordo com o teste Scott-Knott ($P > 0,05$).

Para as concentrações médias de Zn, dois materiais se destacam: as rochas ígneas extrusivas básicas da Formação Serra Geral e as rochas ultrabásicas e ultramáficas pertencentes ao Domo Vulcânico de Lages. De fato, os solos derivados desses materiais apresentaram as maiores concentrações médias de Zn, sendo agrupados em um único grupo. Os teores mais altos de Zn foram obtidos nos solos derivados de andesito basalto (89,0712 mg kg⁻¹) e de olivina melilitito (85,600 mg kg⁻¹). Os solos derivados de sedimentos arenosos apresentaram as menores concentrações médias também para o elemento Zn (8,6920 mg kg⁻¹).

Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações médias de Cu e Zn para o conjunto das 111 amostras deste estudo. As concentrações médias gerais estiveram dentro dos intervalos citados como normais para solos do Canadá (McKEAGUE; WOLYNETZ, 1980). Em relação aos teores médios de Cu em solos dos EUA, a média geral dos solos catarinenses foi superior, e em relação aos teores médios de Zn, a média geral deste estudo foi inferior.

Em relação às médias nacionais, as médias catarinenses foram maiores aos valores informados por Fadigas (2002). Embora o autor também utilize o método água régia, deve-se considerar a diversidade de materiais de origem utilizadas. Enquanto para os solos amostrados para este estudo são, predominantemente, derivados de basalto, material naturalmente rico em metais pesados.

Tabela 5 – Teores normais de Cu e Zn para solos internacionais e nacionais em comparação com a média geral obtida para as amostras de solos do Estado de Santa Catarina.

Elemento	Localidade			
	Canadá ¹	EUA ¹	Brasil ²	Santa Catarina ³
	----- concentração em mg kg ⁻¹ -----			
Cu	5–50	25	16	29
Zn	10–200	54	24	39

¹ Faixa e média de teores em solos destes países (McKeague & Wolynetz, 1980).

² Valores obtidos a partir de 256 amostras de solos procedentes de vários estados brasileiros (Fadigas, 2002).

³ Obtidos a partir de 111 amostras de solos procedentes de vários locais do Estado de Santa Catarina.

Quando comparado o efeito do perfil dentro do material basalto (Tabelas 6 e 7), observa-se que os solos pertencentes às encostas basálticas do Estado de Santa Catarina apresentaram as maiores concentrações médias para Cu e Zn, embora para o elemento Zn não tenha havido diferença significativa para o efeito de perfis dentro de basalto, com exceção do perfil 58.

Tabela 6 - Teores de Cu para solos do Estado de Santa Catarina nos diferentes perfis em cada material de origem.

Litologia	Perfil	Classe ¹	Localização	Teor médio de Cu	Grupo ²
Basalto	P1	Nitossolo	Painel	77,8936	B
Basalto	P2	Nitossolo	Lebon Regis	94,3639	B
Basalto	P5	Nitossolo	Campos Novos	91,7678	B
Basalto	P12	Não classificado	Lages	94,7078	B
Basalto	P15	Cambissolo	Bom Jardim	106,1682	B
Basalto	P23	Nitossolo	Lages	118,5578	B
Basalto	P24	Nitossolo	Lages	157,6975	B
Basalto	P34	Latossolo	Faxinal dos Guedes	79,1180	B
Basalto	P35	Latossolo	Campos Novos	117,8664	B
Basalto	P36	Latossolo	Curitibanos	106,6516	B
Basalto	P45	Cambissolo	Descanso	321,3378	A
Basalto	P46	Chernossolo	Descanso	301,7780	A
Basalto	P47	Chernossolo	Descanso	238,4633	A
Basalto	P48	Nitossolo	Descanso	298,8853	A
Basalto	P49	Nitossolo	Ipira	222,0732	A
Basalto	P50	Chernossolo	Ipira	141,0672	B
Basalto	P51	Argissolo	Ipira	126,6765	B
Basalto	P52	Neossolo	Ipira	225,3087	A
Basalto	P55	Nitossolo	Luzerna	159,4047	B
Basalto	P56	Cambissolo	Luzerna	157,9516	B
Basalto	P57	Nitossolo	Luzerna	147,6211	B
Basalto	P58	Não classificado	Erval Velho	223,1914	A
Riodacito	P4	Nitossolo	Ponte Serrada	27,6341	B
Riodacito	P11	Não classificado	Lages	94,2114	A
Riodacito	P20	Cambissolo	Lages	59,4369	A
Riodacito	P21	Cambissolo	Lages	66,4374	A
Riodacito	P22	Cambissolo	Lages	54,5343	A
Riodacito	P25	Cambissolo	Lages	72,8178	A
Riodacito	P26	Cambissolo	Lages	68,0686	A
Riodacito	P43	Neossolo	São Joaquim	38,7337	A
Riodacito	P53	Nitossolo	Luzerna	106,2433	A
Riodacito	P54	Nitossolo	Luzerna	154,7107	A
Granito	P29	Neossolo	Sangão	0,2504	B
Granito	P30	Cambissolo	São Sebastião	4,1510	A
Granito	P31	Argissolo	São Gabriel	3,3579	A
Siltito e arenito	P17	Argissolo	Içara	6,6057	A
Siltito e arenito	P32	Argissolo	Içara	8,3652	A
Siltito e arenito	P37	Argissolo	Içara	7,4926	A
Arenito e siltito	P19	Argissolo	Lauro Müller	1,7665	A
Arenito e siltito	P33	Argissolo	Lauro Müller	3,2644	A
Fonolito	P6	Neossolo	Lages	5,7040	A
Fonolito	P7	Não classificado	Lages	1,6456	A
Granulito máfico	P39	Argissolo	Luis Alves	15,8593	A
Granulito máfico	P42	Argissolo	Blumenau	1,8499	B
Migmatito	P27	Argissolo	Águas Mornas	1,8780	B
Migmatito	P28	Argissolo	São Bonifácio	6,0731	A
Sedimentos arenosos	P16	Neossolo	Imbituba	0,0000	A
Sedimentos arenosos	P18	Neossolo	Araranguá	0,6814	A
Andesito basalto	P3	Nitossolo	Água Doce	213,2835	-
Argilite e siltite	P13	Argissolo	Alfredo Wagner	3,6838	-
Fonolito porfirítico	P10	Não classificado	Lages	3,9570	-
Granito e granulito	P14	Argissolo	Rancho Queimado	6,0203	-
Horblendito	P38	Argissolo	Pomerode	12,4516	-
Metaarenito	P41	Argissolo	Gaspar	1,9955	-
Micaxisto	P40	Argissolo	Botuverá	8,3120	-
Olivina melilitito	P9	Não classificado	Lages	48,9689	-
Siltite	P44	Cambissolo	Otacílio Costa	15,9167	-
Sienito porfirítico	P8	Não classificado	Lages	4,1562	-

¹ Classificação do 1º Nível categórico – Ordens, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (Embrapa, 2006).

² Letras iguais categorizam o mesmo grupo de perfis dentro de cada material de origem de acordo com o teste t (P>0.05).

Nota: Sinal utilizado:

- Perfil único, não se aplica comparação.

Tabela 7 - Teores de Zn para solos do Estado de Santa Catarina nos diferentes perfis em cada material de origem.

Litologia	Perfil	Classe ¹	Localização	Teor médio de Zn	Grupo ²
Basalto	P1	Nitossolo	Painel	42,6586	B
Basalto	P2	Nitossolo	Lebon Regis	52,8876	B
Basalto	P5	Nitossolo	Campos Novos	34,9202	B
Basalto	P12	Não classificado	Lages	53,3313	B
Basalto	P15	Cambissolo	Bom Jardim	53,9267	B
Basalto	P23	Nitossolo	Lages	73,3810	B
Basalto	P24	Nitossolo	Lages	85,2284	B
Basalto	P34	Latossolo	Faxinal dos Guedes	54,7624	B
Basalto	P35	Latossolo	Campos Novos	54,6621	B
Basalto	P36	Latossolo	Curitibanos	45,1917	B
Basalto	P45	Cambissolo	Descanso	105,8045	B
Basalto	P46	Chernossolo	Descanso	76,4862	B
Basalto	P47	Chernossolo	Descanso	94,6122	B
Basalto	P48	Nitossolo	Descanso	94,1353	B
Basalto	P49	Nitossolo	Ipira	83,8258	B
Basalto	P50	Chernossolo	Ipira	95,4476	B
Basalto	P51	Argissolo	Ipira	107,7009	B
Basalto	P52	Neossolo	Ipira	91,5362	B
Basalto	P55	Nitossolo	Luzerna	78,9499	B
Basalto	P56	Cambissolo	Luzerna	93,1793	B
Basalto	P57	Nitossolo	Luzerna	61,8845	B
Basalto	P58	Não classificado	Erval Velho	127,1242	A
Riodacito	P4	Nitossolo	Ponte Serrada	65,6197	B
Riodacito	P11	Não classificado	Lages	56,7140	B
Riodacito	P20	Cambissolo	Lages	31,9668	B
Riodacito	P21	Cambissolo	Lages	51,2479	B
Riodacito	P22	Cambissolo	Lages	43,8131	B
Riodacito	P25	Cambissolo	Lages	59,7642	B
Riodacito	P26	Cambissolo	Lages	41,4701	B
Riodacito	P43	Neossolo	São Joaquim	63,3219	B
Riodacito	P53	Nitossolo	Luzerna	28,2886	B
Riodacito	P54	Nitossolo	Luzerna	83,3606	A
Granito	P29	Neossolo	Sangão	29,8736	A
Granito	P30	Cambissolo	São Sebastião	50,8420	A
Granito	P31	Argissolo	São Gabriel	21,0541	B
Siltito e arenito	P17	Argissolo	Içara	20,1449	A
Siltito e arenito	P32	Argissolo	Içara	23,3614	A
Siltito e arenito	P37	Argissolo	Içara	15,1126	A
Arenito e siltito	P19	Argissolo	Lauro Müller	11,1545	A
Arenito e siltito	P33	Argissolo	Lauro Müller	16,8589	A
Fonolito	P6	Neossolo	Lages	34,9777	A
Fonolito	P7	Não classificado	Lages	53,2119	A
Granulito máfico	P39	Argissolo	Luis Alves	21,2468	A
Granulito máfico	P42	Argissolo	Blumenau	20,0058	A
Migmatito	P27	Argissolo	Águas Mornas	17,0745	B
Migmatito	P28	Argissolo	São Bonifácio	31,3172	A
Sedimentos arenosos	P16	Neossolo	Imbituba	9,0352	A
Sedimentos arenosos	P18	Neossolo	Araranguá	8,3605	A
Andesito basalto	P3	Nitossolo	Água Doce	81,5579	-
Argilito e siltito	P13	Argissolo	Alfredo Wagner	11,0770	-
Fonolito porfirítico	P10	Não classificado	Lages	89,0712	-
Granito e granulito	P14	Argissolo	Rancho Queimado	16,5947	-
Horblandito	P38	Argissolo	Pomerode	49,2847	-
Metaarenito	P41	Argissolo	Gaspar	14,8141	-
Micaxisto	P40	Argissolo	Botuverá	15,6349	-
Olivina melilitito	P9	Não classificado	Lages	85,6000	-
Siltito	P44	Cambissolo	Otacílio Costa	18,3753	-
Sienito porfirítico	P8	Não classificado	Lages	68,1100	-

¹ Classificação do 1º Nível categórico – Ordens, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (Embrapa, 2006).

² Letras iguais categorizam o mesmo grupo de perfis dentro de cada material de origem de acordo com o teste t (P>0.05).

Nota: Sinal utilizado:

- Perfil único, não se aplica comparação.

As diferenças observadas para teores de metais pesados no solo podem ser atribuídas também a fatores geológicos e pedogenéticos (OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998; ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005). Assim, a influência do material rochoso sobre a concentração de metais pesados é determinante da concentração e distribuição no solo.

No caso do Zn, foi observada menor variação de grupos, principalmente para o material basalto, o que denota, nesse caso, maior influência da composição química do material rochoso do que das propriedades das classes de solos.

Mesmo em condições rigorosas de intemperismo durante a pedogênese, a exemplo do que ocorre com solos tropicais, a rocha mãe ainda exerce influência no conteúdo de metais pesados no solo. Essa influência é mais representativa quando o solo tem como material formador rochas básicas, em particular as máficas. Isso porque esse material, devido à origem do magma, é naturalmente mais rico em metais. Rochas sedimentares e ígneas ácidas cristalinas apresentam concentrações bem menores de metais pesados. Dessa forma, pode-se considerar que a relação entre o solo e seu material de origem não é tão expressivo, todavia, não menos importante (OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998).

Pesquisadores têm observado variações nos teores de metais pesados não só entre classes de solo diferentes como também entre solos pertencentes a uma mesma classe (MOURA, 1985; AMARAL SOBRINHO et al., 1992; FADIGAS et al., 2006; PAYE, 2008). De fato, considerando que as condições de formação podem apresentar peculiaridades locais, essas variações podem ser atribuídas às propriedades químicas e físicas, não apenas da classe do solo, mas de cada perfil de solo.

Assim, os processos pedogenéticos, que expressam o grau de intemperismo de formação, podem ser determinantes para a variação não só das características em solos mais desenvolvidos, bem como dos teores de metais pesados (PAYE, 2008).

2.8 CONCLUSÕES

Os teores Cu e Zn são indicativos do material de origem, podendo ser usados na determinação da influência de diferentes litologias.

Os teores de Cu apresentam maior variação tanto para o fator material de origem, quanto para o fator perfil.

Os teores de Zn relacionaram-se diretamente com as características do material de origem, principalmente para o fator perfil dentro de material de origem.

A comparação entre materiais de formação mostrou-se um procedimento bastante promissor no estudo das relações entre o material de origem, o perfil e o teor de Cu e Zn.

2.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. *Tópicos Ciências do Solo*, 4: 1 – 42, 2005.

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

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfato em latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:985-1002, 2003.

ALMEIDA, J.A.; CARARO, D.C.; UBERTI, A.A.A. Genesis of the sombric horizon in ultisols (red argisols) in southern Santa Catarina, Brazil. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:405-416, 2009.

AMARAL SOBRINHO, N M. B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho-amarelo. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: UFV, 1993. 163p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *R. Bras. Ci. Solo*, 16: 271-276, 1992.

BERROW, M. L.; MITCHELL, R. L. Location of trace elements in soil profiles: total and extractable content of individual horizons. *Trans. R. Soc. Edinburger*, 71:103-121, 1980.

BRINGHENTI, I. Mineralogia e gênese dos solos das serras litorâneas do norte catarinense. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2010. 111p.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos no Solo. *In: FERREIRA, M.E. et al (ed). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. CNPq, FAPESP, POTAFOS, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Série Relatórios Ambientais. CASARINI, DOROTHY C.P. et al., São Paulo: CETESB, 2001. 73 p. + ap.

CHASIN, A.A.M.; PEDROZO, M.F.M. O estudo da toxicologia. *In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. As bases toxicológicas da ecotoxicologia*. São Carlos – SP: Rima Ed., 2003. 340p.

CHAVES, E.V. Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*. Tese (Doutorado). Manaus: UFAM, 2008. 100 p.

CORRÊA, J. Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2004. 92p.

DNPM – 11º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral. Mapa geológico do Estado de Santa Catarina. AWDZIEJ, J.; PORCHER, C.A.; SILVA, L.C. da. Florianópolis: DNPM/CRM-SECTME/SC, 1986. Mapa color. 90 cm x 120 cm. Escala 1:500.000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2006. 306 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Solos do Estado de Santa Catarina. Boletim técnico N. 46. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2004. 745p.

FADIGAS, F.S. Estimativa das concentrações naturais (pseudo total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Seropédica, UFRRJ, 2002. 116p.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. do; 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, N. 3, 10: 699-705. Campina Grande: DEAg/UFCG, 2006.

FERREIRA, É.R.N.C. Caracterização física e química de solos desenvolvidos de rochas alcalinas e ultrabásicas do Domo de Lages, SC. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2010. (dados não publicados)

FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.A.; VALADARES, J.M.A. Cobalto em solos do Estado de São Paulo. R. Bras. Ci. Solo, 1: 65-67, 1977.

JING-SHENG, C.; BAO-SHAN, D.; MAO, P.; XUE-JUN, W.; SHUI-QUAN, Z.; QUN, HE. Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from granite, basalt and limestone of Eastern China. Pedosphere, Beijing, N.1, 3: 45-55, 1993.

LITTEL, R.C.; FREUND, R.J.; SPECTOR, P.C. SAS System for Linear Models 3 ed. SAS Institute Inc. Cary, NC, USA, 1991. 329 p.

LITTEL, R.C.; MILLIKEN, G.A.; STROUP, W.W.; WOLFINGER, R.D.; SCHABENBERGER, O. SAS® for Mixed Models, 2 ed. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA, 2006. 834 p.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford, 1994. 406p.

McKEAGUE, J.A.; WOLYNETZ, M.S. Background levels of minor elements in some Canadian soils. Geoderma, 24: 299-307, 1980.

MOURA, C.V.A. Aplicação de tratamento estatístico multivariante em dados geoquímicos de solo no mapeamento geológico na província de carajás (alvo 2 – corpo 4). Revista Brasileira de Geociências, N. 3, 15: 241-248, 1985.

OLIVEIRA, T.S. de; COSTA, L.M. da; CRUZ, C.D. Importância dos Metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. *Revista Ceres*, N. 45, 260: 359-371, 1998.

OLIVEIRA, T.S. de; COSTA, L.M. da; CRUZ, C.D.; HORN, H.A. Metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitossequência do triângulo mineiro, Estado de Minas Gerais. *Pesq. agropec. bras.*, N. 8, 34: 1451-1465, Brasília, 1999.

PAES SOBRINHO, J.B. Mineralogia da fração argila de solos das Serras do Leste Catarinense. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2005.

PAYE, H.S. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: UFV, 2008.

PIERANGELI, M.A.P. Chumbo em Latossolos Brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras. Lavras: UFLA, 1999. 108p.

RESENDE, M.; ALLAN, J.; COEY, J.M.D. The magnetic soils of Brazil. *Earth Planetary Science Letters*, 78: 322-326, 1986.

SAS Institute Inc® 2003. SAS Ver. 9.1 . 3. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC.

STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H.; DICKEY, D.A. Principles and procedures of statistics – a biomerical approach. 3 ed. New York, USA: McGraw-Hill, 1997. 666 p.

TESKE, R. Relações solo – litologia numa sequência de solos desenvolvidos de rochas efusivas no planalto de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2010. 123p.

TOREZANI, Y. L. da S.; BERNARDI, J. V. E. Estudo espacial e multivariado da média regional das concentrações de elementos-traço. PIBIC – UNIR, 2009. Disponível em: <http://www.unir.br/html/pesquisa/Pibic_XIV/pibic2006/arquivos/Areas/Exatas%20e%20da%20Terra/html/ynhana%20Leal%20da%20Silva%20Torezani.htm>. Acesso em: Jan. 2010.

VIII RCC - REUNIÃO NACIONAL DE CORRELAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS (SANTA CATARINA). Novembro de 2008. 199 p.

3 CAPÍTULO II: PROPOSIÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA PARA TEORES TOTAIS DE Cr, Cu, Ni, Pb E Zn EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA

3.1 RESUMO

A avaliação da contaminação de uma área por metais pesados é realizada a partir do estudo comparativo dos teores totais de metais pesados encontrados no solo com suspeita de contaminação com valores de referência de qualidade. O presente estudo teve como objetivo estabelecer valores de referência e valores máximos permitidos de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para solos do Estado de Santa Catarina. Para isso, é proposto o agrupamentos de 94 amostras de solo, obtidas em áreas sem entrada antropogênica, a partir dos teores de silte, argila, pH e valor T. As concentrações propostas como valores de referência e valores máximo em solos catarinenses reuniram as amostras de solo por similaridade em 8 grupos. Os valores de referência para cada grupo foram calculados a partir do quartil superior (QS) dos dados, e os valores máximos foram obtidos pela expressão $\text{antilog}(m+2s)$, onde m = média e s = desvio padrão dos dados transformados em logaritmo natural. As concentrações médias encontradas no Estado de Santa Catarina para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram, em geral, superiores ou semelhantes ao reportado na literatura nacional, o que reflete a influência das litologias predominantes no estado como material de origem. Os resultados obtidos permitem estabelecer que o uso de técnicas multivariadas para construção de grupos de solos se mostrou uma ferramenta adequada para a obtenção de valores de referência utilizando as variáveis teor de argila, teor de silte, pH e valor T.

Palavras-chave: 1 – Valores de referência, 2 – Metais pesados, 3 – Análise multivariada.

3.2 ABSTRACT

The heavy metals come from the ground in soil, mainly through the weathering of rocks rich in these elements. The objective of this study was to evaluate the contents of Cu and Zn in 58 modal profiles of the major soil types of the State of Santa Catarina, collected in natural environments is not anthropogenic, and derived from different lithologies. We used 111 samples of soil, considering the A and B. The Cu and Zn were extracted with aqua regia and quantified by atomic absorption. The data were categorized using as variables the concentrations of Cu and Zn, and evaluated the effect of genetic horizon, profile, and source material on the distribution of these metals using univariate techniques. The soils sampled to this study are mostly derived from basic igneous rocks, which reflects the significant amount of soil derived from these materials in the state. The results indicate that the concentration of Cu and Zn in Brazilian soils is related to the geochemical composition of the source material. Thus, these elements can be used in indicating the influence of different lithologies. The univariate comparison between different training materials was feasible to study the relationships between lithology and the content of Cu and Zn.

Keywords: 1 – Reference values, 2 – Heavy metals, 3 – Multivariate analysis.

3.3 INTRODUÇÃO

Considerando as necessidades tecnológicas da sociedade moderna, e seu padrão consumista de desenvolvimento, resultando em alta geração de resíduos, a contaminação do solo por metais pesados se apresenta como um problema mundial.

A avaliação preliminar de um local contaminado é o primeiro passo para o gerenciamento adequado de áreas degradadas (BORGES JÚNIOR, 2008), e é realizada sempre com base em valores de referência (CETESB, 2001).

O estabelecimento de valores de referência auxilia no monitoramento de solos contaminados por comparação dos valores obtidos ao de referência, e desempenha papel fundamental na regulação e controle de processos de contaminação. Contudo, valores de referência devem ser utilizados de forma criteriosa e em concordância com as especificidades ambientais regionais.

Diante disso, o presente trabalho objetivou estabelecer valores de referência e valores máximos permitidos de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para solos do Estado de Santa Catarina, com o auxílio de técnicas estatísticas multivariadas que melhor representassem a estrutura de dados, visando a interpretação adequada desses resultados para usos posteriores.

3.4 TOXICIDADE DE METAIS PESADOS

Há uma tendência em assumir que todos os metais pesados sejam altamente tóxicos ou apresentem propriedades ecotóxicas (CHAVES, 2008). Essa tendência se deve ao fato de que metais pesados são elementos relativamente estáveis e persistentes no ambiente, além de serem não-degradáveis, teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos (ALLOWAY, 1990; CHEN et al., 1991). A resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por exemplo, especifica uma série de efeitos possíveis que esses elementos podem causar.

No solo, metais pesados se acumulam frequentemente na camada superior, podendo tornar-se assim, mais acessíveis às raízes das plantas e microorganismos e, portanto, passíveis de absorção (TOREZANI; BERNARDI, 2009).

Alguns dos metais pesados, como As, Cd^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} não possuem função biológica alguma. Outros metais, como B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se e Zn são micronutrientes essenciais para os seres vivos, ou seja, embora sejam requeridos em pequena quantidade são fundamentais ao desempenho de diversas funções (ALLOWAY, 1990; McBRIDE, 1994; CHEN et al., 1991). Desses, o Cu^{2+} , o Fe^{2+} , o Mn^{2+} e o Zn^{2+} são micronutrientes essenciais para plantas, porém, em excesso são tóxicos, assim como os metais não essenciais. Outro micronutriente essencial ao metabolismo das plantas é o Ni, pois tem um importante papel na assimilação do nitrogênio (N), uma vez que interfere na atividade e estrutura da urease das plantas (DUARTE; DELGADO; CAÇADOR, 2007). Vale ressaltar que o excesso de metais no ambiente resulta, na maioria das vezes, de atividades antrópicas.

É importante considerar que, devido à tendência de acúmulo em solos e sedimentos, e à capacidade de bioacumulação e biomagnificação, em concentrações acima do normal, metais pesados, mesmo que sejam micronutrientes, podem alcançar níveis tóxicos e causar efeitos deletérios, comprometendo a qualidade de sistemas ambientais e o equilíbrio ecológico (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; McBRIDE, 1994; ROSA; MESSIAS; AMBROZINI, 2003).

Se um metal pesado pode representar uma ameaça ao equilíbrio da cadeia alimentar, então é necessário avaliar seus teores disponíveis ou solúveis, e investigar se pode estar ocorrendo mobilidade e/ou absorção pelas plantas e organismos. Dessa forma, o conhecimento da composição elementar total desse elemento no solo tem pouca aplicabilidade por si só, todavia, ele é de fundamental importância tanto para fins de comparação em estudos de contaminação quanto em estudos pedológicos (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

A toxicidade dos metais pesados depende de vários fatores: a dose ou o tempo de exposição, forma físico-química do metal, e via de absorção e administração (CHAVES, 2008). Do mesmo modo, a toxicidade também depende das espécies químicas com que os metais se apresentam ao meio, que podem ser potencialmente, ou mesmo efetivamente, nocivas (OLIVER, 1997).

O caráter tóxico se acentua conforme a interação com o organismo, que pode ser sumarizado em três estágios: a) estágio de entrada e absorção; b) estágio no organismo, onde ocorrem transporte, a distribuição, acumulação, biotransformação e efeito; e, c) estágio de saída do organismo (DINARDI et al., 2003). Nesses estágios os elementos encontram-se em formas químicas e físicas diferentes, tendo em vista que as características anatômicas e as propriedades fisiológicas do sistema devem ser apropriadas para as interações que podem ocorrer entre metal/organismos vivos (CHAVES, 2008). Dessa forma, os metais pesados podem ser classificados de acordo com sua toxicidade em níveis desde não críticos até muito tóxicos (Quadro 1).

Quadro 1 – Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade biológica.

Toxidade	Elementos
Não crítico	sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), carbono (C), fósforo (P), ferro (Fe), enxofre (S), cloro (Cl), bromo (Br), flúor (F), lítio (Li), rubídio (Rb), estrôncio (Sr), silício (Si)
Tóxico	titânio (Ti), háfnio (Hf), zircônio (Zr), tungstênio (W), nióbio (Nb), tântalo (Ta), rênio (Re), gálio (Ga), lantânio (La), ósmio (Os), ródio (Rh), irídio (Ir), rutênio (Ru), bário (Ba), alumínio (Al)
Muito tóxico	berílio (Be), cobalto (Co), níquel (Ni), zinco (Zn), cobre (Cu), estanho (Sn), arsênio (As), selênio (Se), telúrio (Te), paládio (Pd), prata (Ag), cádmio (Cd), platina (Pt), ouro (Au), mercúrio (Hg), tálio (Tl), chumbo (Pb), bismuto (Bi)

Fonte: Adaptado de Chaves (2008).

Os mecanismos de destino e transporte ambiental de determinado contaminante devem-se, basicamente, à volatilização, à erosão, à deposição seca e úmida, à lixiviação, à ressuspensão e depósito em sedimentos, e à bioacumulação (Figura 3). E, como consequência da ação desses mecanismos, os principais processos de transformação são as reações de hidrólise e fotólise, oxidação e redução, e biodegradação (CHASIN; PEDROZO, 2003).

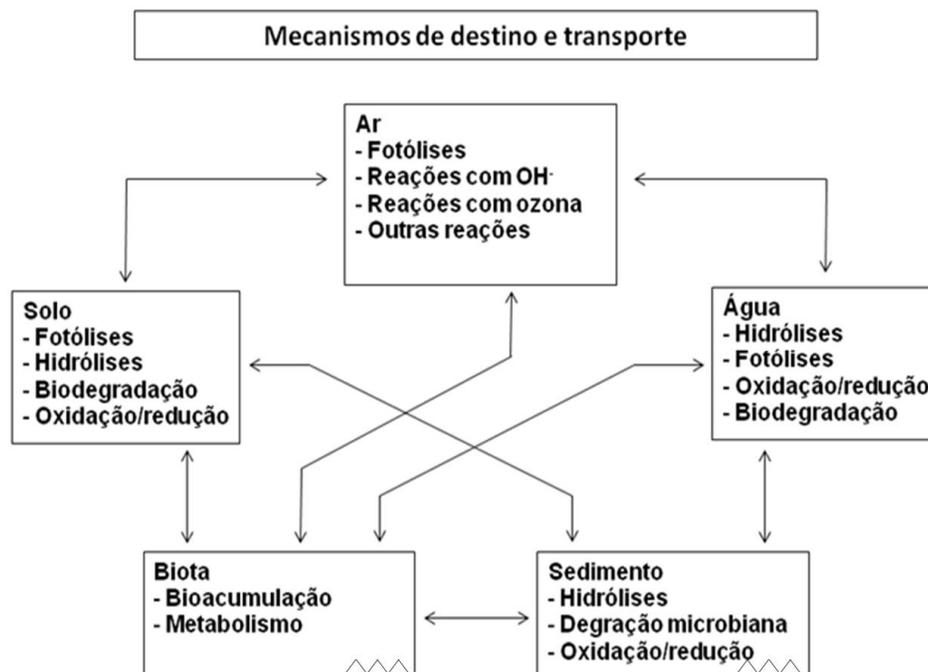


Figura 3 – Mecanismos de destino e transporte de contaminantes. Fonte: USEPA, 1996.

A disponibilidade química de uma substância, ou seja, a concentração no ambiente passível de interação com sistemas biológicos, depende dos mecanismos de destino e transporte, sendo que estes devem ser considerados numa avaliação de risco da exposição para determinado contaminante (CHASIN; PEDROZO, 2003).

3.5 VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PESADOS NO SOLO

Quando comparado aos outros compartimentos ambientais, o solo apresenta características únicas, atuando como um “dreno” para contaminantes, além de apresentar uma

função tampão natural que controla o transporte de elementos e outras substâncias tóxicas para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O controle da entrada de metais pesados nos solos de uma região é realizado a partir da comparação dos teores de metais encontrados com valores de referência desses elementos, o que permite avaliar a extensão da contaminação da área (FADIGAS et al., 2006). Valores de referência de metais pesados em solos são obtidos a partir de amostras coletadas em áreas reconhecidamente sem entrada intencional (CASARINI, 2000; CROCK; SEVERSON; GOUGH, 1992).

Conforme definida pela CETESB (2001), uma área é considerada contaminada se as concentrações de metais pesados estiverem acima de certo limite considerado “natural”, indica risco potencial à saúde pública. Esse valor é definido a partir da concentração de base da área, que é a concentração encontrada em um tempo particular, durante um estudo, sendo mais apropriada para definir o termo valor de referência do que a concentração natural.

A determinação de concentrações naturais, ou seja, em regiões sem nenhuma influência antropogênica, é praticamente impossível (CHEN et al., 1991), considerando que os processos biogeoquímicos são sistêmicos (ROSA; MESSIAS; AMBROZINI, 2003) e que a atividade humana já afetou, direta ou indiretamente, praticamente toda a superfície da terra (RICE, 1999). Dessa forma, utilizam-se valores máximos permitidos de metais pesados para solos que, se ultrapassados, indicariam um possível incremento das concentrações consideradas “naturais”.

Kabata-Pendias e Pendias (2001) apresentam os valores máximos permitidos para alguns metais para solos da Áustria, da Polônia, da Alemanha, e dos Estados Unidos (Tabela 8). O valor máximo permitido é a concentração que não deve ser ultrapassada.

Tabela 8 – Valores máximos permitidos para metais pesados em solos do mundo.

Elemento	Áustria 1977	Polônia 1977-1993	Alemanha 1992	EUA 1988	EUA 1993
	----- mg kg ⁻¹ -----				
As	50	30	-	14	-
Cd	5	1-3	1,5	1,6	20
Cr	100	50-80	100	120	1.500
Cu	100	30-70	60	100	750
Hg	5	5	1	0,5	8
Ni	100	30-75	50	32	210
Pb	100	70-150	100	60	150
Zn	300	100-300	200	220	1.400

Fonte: Kabata-Pendias e Pendias, 2001.

Nota: Sinal convencional utilizado:

- Dado numérico igual a zero não resultante de arredondamento.

A resolução 420/09 do CONAMA dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade nacionais do solo quanto à presença de substâncias químicas, e estabelece diretrizes para o monitoramento de locais contaminadas em decorrência de atividades antrópicas. No entanto, a mesma resolução recomenda que cada estado pode estabelecer valores de referência, para cada tipo de substância, ou para cada tipo de solo. O valor de referência deve ser estabelecido utilizando o tratamento estatístico aplicável.

Antes de o Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelecer esses critérios e valores orientadores, alguns trabalhos já propunham concentrações de base de metais pesados para classes de solos brasileiras (FADIGAS et al., 2002; CAMPOS et al., 2003). Da mesma forma, alguns autores também estudaram valores de referência a nível estadual (SOUZA et al., 1996; CASARINI, 2000; PAYE, 2008; PELOZATO, 2008; CAIRES, 2009).

3.6 NORMAS LEGAIS E MONITORAMENTO PARA METAIS PESADOS NO SOLO

A preocupação com a questão ambiental foi crescente no Brasil na última década. Aumentaram também as pesquisas para o estabelecimento de critérios de qualidade que sirvam como referência para a fiscalização legal e para o monitoramento adequado de atividades desenvolvidas sobre o solo.

A obtenção da concentração de base para as concentrações de metais pesados no solo é fundamental para o estabelecimento de critérios de uso e manejo adequados (FADIGAS, 2002). O desenvolvimento de políticas e de legislação que direcionem a pesquisa e o estabelecimento de critérios de qualidade é a base para o controle da contaminação do solo.

A definição de critérios de qualidade do solo e de águas subterrâneas, segundo a CETESB (2001), pode ser apontada em três níveis (Quadro 2).

A resolução 420 do CONAMA, regulamentada em 2009, define alguns critérios e valores orientadores para metais no solo. No entanto, é importante considerar que, num país de dimensões continentais como o Brasil, critérios de qualidade não podem ser generalizados, e que o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas necessita de valores orientadores regionais. Isso se justifica pelo fato de que os atributos do solo, independentemente do material de origem ou da classe pedológica, podem apresentar peculiaridades ambientais locais, o que se reflete na necessidade do estabelecimento de critérios de qualidade estaduais.

Quadro 2 – Definição de valores de qualidade do solo para concentrações de metais pesados e outras substâncias tóxicas.

Nível	Definição
Valor de referência	Indica o nível de qualidade, ou seja, a concentração considerada normal para solos sem entrada antropogênica de metais.
Valor de alerta	Esse valor tem caráter preventivo ao de intervenção, e indica possível alteração da concentração considerada normal no solo. Quando excedido necessita de monitoramento e identificação das fontes de contaminação.
Valor de Intervenção	Refere-se ao limite de contaminação acima do qual há risco de efeito deletério à saúde humana, com necessidade de investigação detalhada e adoção de medidas emergenciais. A partir desse limite deve-se restringir o acesso à área contaminada.

Fonte: CETESB, 2001.

As legislações e normas internacionais apresentam tendências próprias dentro de cada país, e os critérios e procedimentos adotados são discrepantes de um país para outro (CETESB, 2001). Dessa forma, é importante considerar também, além do estabelecimento de valores estaduais e/ou regionais a necessidade de uma padronização da técnica de análise para a elaboração de critérios de qualidade para solos.

3.7 ANÁLISE MULTIVARIADA NO ESTUDO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PESADOS NO SOLO

Estudos envolvendo a determinação e o comportamento de metais pesados no solo têm sido realizados por diferentes técnicas estatísticas (FADIGAS, 2002), utilizando desde a apresentação de análise exploratória (CAIRES et al., 2007), até as técnicas de análise multivariada. Estas últimas têm se mostrado bastante promissoras por considerarem a estrutura de correlação entre as variáveis (MANLY, 2008) e, portanto, representarem melhor o comportamento dos dados referentes aos metais no solo.

Alguns trabalhos têm utilizado a análise de agrupamentos (MOURA, 1985; OLIVEIRA et al., 1998; FADIGAS, 2002; FADIGAS et. al., 2002; FADIGAS et. al., 2006; PAYE, 2008), a análise de componentes principais (FADIGAS, 2002; FADIGAS ET. AL., 2002; FADIGAS ET. AL., 2006; PAYE, 2008), e a análise discriminante (MOURA, 1985;

OLIVEIRA et al., 1998; FADIGAS, 2002; FADIGAS ET. AL., 2002; FADIGAS ET. AL., 2006; PAYE, 2008).

A utilização de análises multivariadas baseia-se na suposição da existência de uma distribuição de probabilidade multivariada geradora dos dados. Todo vetor aleatório \mathbf{x} p -variado tem seus valores gerados por um mecanismo probabilístico (ANDERSON, 2003) e, a admissão da distribuição de probabilidades do vetor \mathbf{x} possibilita a proposição de testes estatísticos e a estimação de parâmetros desta distribuição. Dentre as várias distribuições de probabilidades multivariadas, a mais freqüentemente usada é a normal p -variada (MINGOTI, 2005). Muitos dos métodos inferenciais utilizados atualmente requerem a suposição de que os dados analisados sigam essa distribuição.

A densidade normal multivariada é uma generalização da densidade normal univariada para $p \geq 2$ dimensões (JOHNSON; WICHERN, 2002). A função densidade normal univariada, com média μ e variância σ^2 , é dada por:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-[(x-\mu)/\sigma]^2/2} \quad -\infty < x < \infty \quad (1)$$

No termo,

$$\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2 = (x-\mu)(\sigma^2)^{-1}(x-\mu) \quad (2)$$

o expoente da função densidade normal univariada mede o quadrado da distância de x até μ em unidades de desvio padrão. Isto pode ser generalizado para um vetor $\mathbf{x}_{p \times 1}$ das observações sobre p variáveis, como

$$(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})' \boldsymbol{\Sigma}^{-1} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}) \quad (3)$$

O vetor $\boldsymbol{\mu}_{p \times 1}$ representa o valor esperado do vetor aleatório $\mathbf{X} = (X_1, X_2 \dots X_p)'$, e a matriz $\boldsymbol{\Sigma}_{p \times p}$ é a matriz de variância-covariância de \mathbf{X} . Assume-se que a matriz simétrica $\boldsymbol{\Sigma}$ é positiva definida, de modo que a expressão (3) é o quadrado da distância generalizada de \mathbf{x} até $\boldsymbol{\mu}$. Assim, a densidade normal p -variada para o vetor aleatório \mathbf{X} tem a forma,

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{p/2} |\boldsymbol{\Sigma}|^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{x}-\boldsymbol{\mu})' \boldsymbol{\Sigma}^{-1} (\mathbf{x}-\boldsymbol{\mu})}, \text{ onde } -\infty < x_i < \infty ; i = 1, 2, \dots, p \quad (4)$$

Denota-se a densidade normal de dimensão p , por $N_p(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\Sigma})$.

A quantidade $(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})' \boldsymbol{\Sigma}^{-1} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})$ é denominada de distância padronizada ou distância estatística e constitui-se na distância generalizada de Mahalanobis (1936) do vetor \mathbf{x} ao vetor de médias $\boldsymbol{\mu}$. A distribuição normal multivariada, portanto, é

completamente especificada pelo vetor de médias μ e pela matriz de variância e covariâncias Σ .

Quando a suposição de normalidade multivariada não é válida, como no caso de uma distribuição assimétrica de uma ou mais das variáveis estudadas, pode ser feita uma transformação de escala apropriada. Para dados que, mesmo após a transformação, não sigam a distribuição normal, pode-se utilizar algum método não paramétrico (MADEJO et al., 2009).

Paye (2008), trabalhando com dados geoquímicos em solos, avaliou a normalidade pelo teste de Jarque-Bera. Os elementos Fe, Ti e V apresentaram distribuição normal; para Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn os dados tiveram que ser transformados, e destes, As e Pb não puderam ser ajustados em virtude de a maioria das amostras apresentarem teores totais abaixo do limite de quantificação.

Tendo disponíveis as informações sobre médias, variâncias e covariâncias populacionais, ou seus valores estimados a partir de amostras, ou ainda a simples distância métrica, pode-se medir a similaridade ou dissimilaridade entre objetos, através do uso de um coeficiente de distância.

Essa similaridade ou dissimilaridade entre duas amostras, pode ser definida como uma função da distância entre os dois pontos representativos das amostras no espaço n -dimensional (SILVA, 2008).

De acordo com Manly (2008), em 1953 Penrose propôs a seguinte medida para a distância entre duas populações, i e j :

$$P_{ij} = \sum_{k=1}^p (\mu_{ki} - \mu_{kj})^2 / (pV_k) \quad (13)$$

em que μ_{ki} e μ_{kj} são as médias da variável X_k na i -ésima e j -ésima população, respectivamente, V_k é a variância de X_k nas duas populações, suposta constante e p é o número de variáveis consideradas.

No entanto, esta medida não considera as correlações entre as p variáveis. Este fato traduz-se numa desvantagem, pois no caso de duas variáveis medirem o mesmo atributo e, portanto, serem altamente correlacionadas, elas ainda contribuem individualmente com a mesma quantidade para as distâncias populacionais, como uma terceira variável que não é relacionada com todas as outras variáveis. Nesse caso, a distância de Mahalanobis, por considerar as correlações entre variáveis, é a mais indicada.

Outra forma de se medir a similaridade entre dois objetos é através da distância euclidiana. Esta medida, no caso de apenas duas variáveis, pode ser vista como uma aplicação

do teorema de Pitágoras. Embora a distância euclidiana possa distorcer a estimativa da distância geométrica entre dois objetos num espaço multidimensional quando são consideradas muitas variáveis (CRUZ; REGAZZI, 2001), essa é a medida que vem sendo mais comumente utilizada para calcular a distância entre dois pontos a e b no espaço n dimensional, principalmente em casos em que não se pode utilizar a distância de Mahalanobis.

De maneira geral, os métodos multivariados são utilizados com o objetivo de simplificar ou facilitar a interpretação do fenômeno estudado. Possibilitam a classificação “a priori” de objetos similares em grupos, a discriminação dos objetos de acordo com grupos previamente existentes na população, a investigação das relações de dependência entre as variáveis, e a comparação de populações ou validação de suposições através de testes de hipóteses (MINGOTI, 2005).

A investigação das relações de dependência, classificação e a discriminação podem ser obtidas através da análise fatorial (*factorial analysis*), análise de agrupamentos (*cluster analysis*) e da análise discriminante (*discriminant analysis*), respectivamente (SILVA, 2008).

A análise fatorial tem por objetivo descrever a estrutura de dependência de um conjunto de variáveis através da criação de fatores, que são variáveis artificiais que supostamente medem aspectos comuns. Trata-se de uma técnica estatística que, a partir da matriz de correlações ou de covariâncias das variáveis originais, permite a criação de um conjunto menor de variáveis (fatores). Também permite saber o quanto cada fator está associado a cada variável e o quanto o conjunto de fatores explica da variabilidade total dos dados originais (BARROSO; ARTES, 2003).

Análise de agrupamentos é como são denominadas uma série de procedimentos utilizados na identificação de padrões de comportamento através da formação de grupos homogêneos de objetos (MINGOTI, 2005).

A técnica análise de agrupamentos liga os objetos por seu grau de semelhança e o objetivo principal é a identificação de grupos de objetos que apresentem comportamentos similares (SILVA, 2008). Utiliza, principalmente, métodos hierárquicos de aglomeração a partir de uma matriz de similaridade entre objetos. O algoritmo inicia reunindo os objetos mais próximos, com maior similaridade, e prossegue até a formação de um único grupo composto por todos os objetos analisados. Pode ser conduzida com base na distância euclidiana, distância de Mahalanobis ou qualquer outro índice de distância e resulta na formação de estratos homogêneos em relação aos atributos medidos. É representada através

de um diagrama de árvore (dendrograma), no qual menores distâncias entre objetos indicam maior grau de similaridade entre eles (MOITA NETO; MOITA, 1998).

A formação de agrupamentos no processo de análise de metais pesados no solo pode facilitar a visualização da distribuição desses elementos numa área, em termos estruturais, a qual poderá ser aplicada no estabelecimento de valores de referência.

Fadigas et al. (2006) apresentaram valores de referência e limites de tolerância para teores naturais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em grupos de solos formados com base nos teores de silte, argila, Mn, Fe e CTC. Aos dados havia sido aplicada transformação logarítmica e padronização, antes de serem submetidos à técnica de análise de agrupamentos. Como medida de similaridade foi adotada a distância euclidiana.

A análise discriminante é utilizada para diferenciar grupos distintos e/ou classificar objetos (MINGOTI, 2005). Comparativamente à análise de agrupamento, esta técnica é considerada diferente porque se refere a um número restrito de grupos ou classes homogêneas conhecidos, em que o objetivo principal é alocar uma nova observação em um dos grupos (SCHEEREN et al., 2000).

Na análise discriminante, os principais objetivos são:

- a) Encontrar funções (combinações lineares) das variáveis originais para avaliar o quanto é possível separar dois ou mais grupos de indivíduos;
- b) determinar funções (combinações lineares) que possibilitem classificar diferentes indivíduos em um dos grupos previamente definidos (MANLY, 2008).

Os dados para a análise discriminante não necessitam ser padronizados e o resultado também não é afetado pelo escalonamento das variáveis individuais.

A aplicação da análise discriminante para variáveis métricas é baseada na distância generalizada de Mahalanobis. Os vetores das médias amostrais podem ser considerados como estimativas dos verdadeiros vetores de médias dos grupos, possibilitando o cálculo das distâncias de Mahalanobis dos casos individuais aos centros dos grupos, e permitindo a alocação de cada indivíduo ao grupo ao qual ele está mais próximo (MANLY, 2008). A porcentagem de alocações corretas é uma indicação de quão bem podem ser separados grupos, com base nas variáveis medidas.

Fadigas et al. (2006) utilizaram a análise discriminante para avaliar o grau de acerto na alocação das amostras nos grupos de solos, previamente definidos pela aplicação da técnica de análise de agrupamentos e obter as funções que possibilitassem a classificação de novas amostras dentro desses mesmos grupos. Nesta etapa as amostras foram classificadas a partir da distância generalizada de Mahalanobis.

3.8 MATERIAL E MÉTODOS

As avaliações foram realizadas em perfis modais das classes mais representativas para cada região do Estado de Santa Catarina, na sua maioria Argissolos, Nitossolos e Cambissolos. Com o objetivo de obter concentrações de metais próximas aos valores naturalmente encontrados foram selecionados solos de áreas sujeitas à mínima atividade antrópica ou sob vegetação natural nativa.

Foram obtidas 93 amostras, provenientes dos horizontes A e B de 48 perfis modais previamente descritos e classificados (Quadro 3). Os perfis foram descritos por Almeida; Torrent; Barrón (2003); Paes Sobrinho (2005); Corrêa (2004); Embrapa (2004); VIII RCC (2008); Almeida; Cararo; Uberti (2009); Bringhenti (2010) e Teske (2010).

As variáveis analisadas constituem-se nos teores de Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, argila, silte, areia, C orgânico (C_{org}), pH (em água) e valor T.

Os teores totais dos metais foram extraídos com Água Régia ($HCl+HNO_3$), protocolo de Ure (1990) modificado por PIERANGELI (1999). Os procedimentos analíticos foram conduzidos no Departamento de Solos e Recursos Naturais do CAV – UDESC, e as determinações foram feitas por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com atomização em chama (HR-F-AAS) e fonte contínua.

Os resultados das análises do teor de C_{org} , acidez ativa (pH em água), valor T, bem como as análises granulométricas (conteúdos de areia, silte e argila) foram obtidos dos autores Almeida; Torrent; Barrón (2003); Paes Sobrinho (2005); Corrêa (2004); Embrapa (2004); VIII RCC (2008); Almeida; Cararo; Uberti (2009); Bringhenti (2010) e Teske (2010).

A análise dos resultados foi efetuada em duas etapas: primeiro uma descrição geral dos dados, com o objetivo de identificar tendências e pontos discrepantes; e segundo, a aplicação de técnicas de sintetização da estrutura de variabilidade dos dados.

Os resultados obtidos foram avaliados por meio da análise de correlação de Pearson, análise fatorial, análise de agrupamento e análise discriminante, utilizando o software SAS® (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 2003).

Para a análise fatorial e para a análise de agrupamento os dados foram padronizados (média = 0 e variância = 1), para evitar a interferência das diferentes unidades de medida nos cálculos.

Quadro 3 – Perfis amostrados em Santa Catarina, classes pedológicas, material de origem e localização no estado.

Perfil	Classe de solo	Litologia	Localização
P1	Nitossolo Bruno Distrófico típico	Basalto	Painel
P2	Nitossolo Bruno Distrófico rúbrico	Basalto	Lebon Regis
P3	Nitossolo Bruno Distroférico típico	Andesito basalto	Água Doce
P4	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbrico	Riodacito	Ponte Serrada
P5	Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico	Basalto	Campos Novos
P6	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico húmico nitossólico (sômbrico)	Argilitos e siltitos	Alfredo Wagner
P7	Argissolo Vermelho-Amarelo (sômbrico)	Granito e granulito	Rancho Queimado
P8	Cambissolo Húmico Distrófico organossólico (sômbrico)	Basalto	Bom Jardim da Serra
P9	Argissolo Vermelho Distrófico (sômbrico)	Siltito e arenito	Içara
P10	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Arenito e siltito	Lauro Muller
P11	Cambissolo Háptico Alítico típico	Riodacito	Lages
P12	Cambissolo Háptico Alumínico úmbrico	Riodacito	Lages
P13	Cambissolo Húmico Distrófico típico	Riodacito	Lages
P14	Nitossolo Vermelho Distroférico típico	Basalto	Lages
P15	Nitossolo Vermelho Alítico típico	Basalto	Lages
P16	Cambissolo Háptico Alítico típico	Riodacito	Lages
P17	Cambissolo Háptico Alítico típico	Riodacito	Lages
P18	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Migmatito	Águas Mornas
P19	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Migmatito	São Bonifácio
P20	Neossolo Regolítico Eutrófico típico	Granito	Sangão
P21	Cambissolo Háptico Distrófico típico	Granito	São Sebastião
P22	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	Granito	São Gabriel
P23	Argissolo Vermelho Distrófico (sômbrico)	Siltito e arenito	Içara
P24	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Arenito e siltito	Lauro Muller
P25	Latossolo Vermelho férrico	Basalto	Faxinal dos Guedes
P26	Latossolo Bruno Vermelho férrico	Basalto	Campos Novos
P27	Latossolo Bruno	Basalto	Curitibanos
P28	Argissolo Vermelho Distrófico (sômbrico)	Siltito e arenito	Içara
P29	Argissolo Amarelo Distrófico típico	Horblendito	Pomerode
P30	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico típico	Granulito máfico	Luis Alves
P31	Argissolo Amarelo Alítico típico	Micaxisto	Botuverá
P32	Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico	Metaarenito	Gaspar
P33	Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico	Granulito máfico	Blumenau
P34	Neossolo Litólico Alítico húmico	Riodacito	São Joaquim
P35	Cambissolo hístico	Siltito	Otacílio Costa
P36	Cambissolo Háptico Eutrófico típico	Basalto	Descanso
P37	Chernossolo Argilúvico Férrico típico	Basalto	Descanso
P38	Chernossolo Háptico Férrico típico	Basalto	Descanso
P39	Nitossolo Vermelho Eutrófico chernossólico	Basalto	Descanso
P40	Nitossolo Vermelho Eutrófico típico	Basalto	Ipira
P41	Chernossolo Argilúvico Férrico típico	Basalto	Ipira
P42	Argissolo Amarelo Eutrófico típico	Basalto	Ipira
P43	Neossolo Litólico Eutrófico chernossólico	Basalto	Ipira
P44	Nitossolo Háptico Distrófico típico	Riodacito	Luzerna
P45	Nitossolo Bruno Estruturada álica (nitossolo)	Riodacito	Luzerna
P46	Nitossolo Háptico Distrófico típico	Basalto	Luzerna
P47	Cambissolo Háptico Eutrófico típico	Basalto	Luzerna
P48	Nitossolo Vermelho Eutrófico típico	Basalto	Luzerna

Na análise de agrupamento foram utilizadas as variáveis, teor de argila, de silte, de areia e de carbono orgânico, pH e valor T e como medida de similaridade a distância euclidiana entre os perfis. Como algoritmo de aglomeração foi adotado o método hierárquico

de Ward (minimização da soma de quadrados (SQ) dentro dos grupos de maneira a formar grupos mais homogêneos em cada etapa de aglomeração).

A seguir foi utilizada a análise discriminante, para avaliar a classificação resultante da análise de agrupamento e o grau de acerto na alocação das amostras nos grupos. A análise discriminante foi procedida com base na distância de Mahalanobis e adotando-se níveis de probabilidade a priori proporcionais ao tamanho de cada grupo. Para atenderem-se às pressuposições da referida análise, aos dados dos teores dos metais foi adicionada a constante um e a seguir aplicada a função logaritmo natural (transformação logarítmica), conforme sugerida pela análise descritiva dos dados.

As concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn consideradas normais no solo, e propostas como valores de referência de qualidade, foram calculadas adotando-se o quartil superior (Q_3), correspondente a 75% da distribuição da frequência acumulada (CASARINI, 2000; CETESB, 2001). Os valores máximos permitidos foram obtidos pela expressão $VM = \text{antilog}(m + 2s)$, onde VM = valor máximo, m a média e s o desvio padrão dos valores em logaritmo natural (FADIGAS, 2002; FADIGAS et al., 2006).

Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5%.

3.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As atividades antrópicas, como as atividades agrícolas, industriais, e o despejo de resíduos, representam fontes de aumento da quantidade de metais no solo (ALLOWAY, 1990). No entanto, sua distribuição sob condições naturais nas diferentes classes pedológicas é aleatória (PAYE, 2008), e influenciada pela natureza geoquímica do material de origem, conforme discutido no Capítulo I, e pela intensidade de atuação dos fatores de formação e pelas características físicas e químicas do solo.

As estatísticas descritivas (média e desvio padrão) dos teores de metais das diferentes classes de solos são apresentadas na Tabela 9.

O principal fator que influencia a concentração natural de metais pesados na solução do solo é o material de origem. A atividade química, bem como a lixiviação de metais no perfil, dependem de várias propriedades, como textura, densidade, mineralogia, pH, potencial redox, CTC, competição por sítios de adsorção, ligação aniônica, força iônica e composição da solução do solo (OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998).

Tabela 9 – Caracterização das classes de solo amostradas com base nos teores médios e desvios-padrões de concentração de Cu, Zn, Cr, Ni, e Pb.

Classe (n) ¹	Metais Pesados									
	Cu		Zn		Cr		Ni		Pb	
	<i>m</i> ²	<i>s</i> ³	<i>m</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>s</i>
Argissolo	13,9	±30,0	25,8	±24,4	62,1	±146,6	11,9	±26,1	7,5	±8,1
Cambissolo	95,0	±88,0	53,9	±28,7	49,3	±72,7	18,4	±26,2	12,9	±8,1
Chernossolo	227,5	±73,7	90,8	±19,4	397,7	±110,3	81,2	±10,9	7,6	±3,7
Latossolo	113,7	±38,2	56,8	±18,4	58,6	±29,2	15,2	±6,6	14,3	±8,0
Neossolo	53,1	±97,7	42,3	±38,6	37,2	±54,9	8,3	±14,9	11,5	±10,0
Nitossolo	148,6	±77,0	69,3	±27,9	98,2	±93,5	33,7	±25,0	9,8	±4,2

¹ Classificação do 1º Nível categórico – Ordem, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (Embrapa, 2006).

² Média aritmética.

³ Desvio padrão.

A partir disso, procurou-se construir grupos de solos com as amostras selecionadas nesse estudo com base nas propriedades de solos e no material de origem, de modo que valores de referência pudessem ser estimados para cada grupo.

A seleção dos atributos que melhor correlacionassem os solos derivados das diferentes litologias considerou os resultados obtidos na matriz de correlação de Pearson (*r* a 0,05 de probabilidade) e na análise fatorial.

A correlação para as propriedades dos solos estudados é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Matriz de correlação de Pearson¹ para propriedades dos solos avaliados.

	argila	silte	areia	C _{org}	pH	valor T
argila	1,00000	-0,21980 0,0343	-0,82871 <,0001	-0,17413 0,0951	-0,21516 0,0383	-0,82945 <,0001
silte		1,00000	-0,36384 0,0003	0,38811 0,0001	0,38812 0,0001	-0,36259 0,0004
areia			1,00000	0,05636 0,5915	-0,01722 0,8699	0,99999 <,0001
C _{org}				1,00000	0,08758 0,4038	-0,05608 0,5934
pH					1,00000	-0,01397 0,8943
valor T						1,00000

¹ *r* a 0,05 de probabilidade.

O teor de silte foi o único atributo que se correlacionou significativamente com todas as demais propriedades. O conteúdo de argila teve baixa correlação significativa e negativa com o silte (-0,22*) e com o pH (-0,22*), e alta correlação significativa e negativa com areia (-0,83**), e valor T (-0,83**), o que era esperado. Para a areia se obteve correlação significativa e positiva com o valor T (0,99**), e significativa e inversa com a argila (-0,83**) e com o silte (-0,36**).

O pH teve baixa correlação com o conteúdo de argila (-0,22*) e o conteúdo de silte (0,39**). Os valores das correlações entre Corg e a maioria dos outros atributos analisados não foram significativos, correlacionou-se apenas com o silte (0,38**). O valor T correlacionou-se com a argila, com o silte e com a areia.

A correlação para os teores de Cu, Zn, Cr, Ni e Pb e as para propriedades dos solos estudados é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Matriz de correlação de Pearson¹ para propriedades de solo e para os metais estudados.

	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Argila	-0,19120 0,0664	0,19049 0,0674	-0,10443 0,3191	0,12268 0,2414	0,10976 0,2949
Silte	0,46778 <,0001	0,42417 <,0001	0,48896 <,0001	-0,01764 0,8667	0,46007 <,0001
Areia	-0,08571 0,4140	-0,42506 <,0001	-0,18069 0,0831	-0,10707 0,3070	-0,36861 0,0003
C	0,23135 0,0257	0,21282 0,0405	0,17782 0,0881	0,04223 0,6877	0,29048 0,0047
pH	0,70165 <,0001	0,56323 <,0001	0,76029 <,0001	-0,25802 0,0125	0,58682 <,0001
valor T	-0,08344 0,4265	-0,42325 <,0001	-0,17822 0,0874	-0,10792 0,3032	-0,36672 0,0003

¹ r a 0,05 de probabilidade.

O conteúdo de argila não apresentou correlação significativa com nenhum dos elementos pesquisados.

A fração silte teve correlação significativa e positiva com Cr (0,47**), Cu (0,42**), Ni(0,49**) e Zn(0,46**), não se correlacionando apenas com o Pb. De acordo com Lima (1984), é possível haver associação entre a fração silte e metais, em particular nos óxidos de Manganês e Ferro, e principalmente em solos pouco intemperizados. Quando o processo de

dispersão do solo durante a análise granulométrica foi ineficiente, isso pode resultar em resíduos de partículas de argilominerais e óxidos nesta fração.

A areia correlacionou-se significativa e inversamente com Cu (0,43**) e Zn (-0,37**).

Os valores das correlações entre Corg em relação aos metais Ni e Pb não foram significativos mas correlacionou positivamente com Cr, Cu e Zn. Em geral, não tem sido observada na literatura, correlação significativa entre os teores totais de metais pesados e o teor de matéria orgânica do solo (FURLANI; BATAGLIA; VALADARES, 1977).

O atributo pH correlacionou-se em relação a todos os metais pesados Cr (0,70**), Cu (0,56**), Ni (0,76**), Pb (-0,26*) e Zn (0,59**). Furlani; Bataglia e Valadares (1977) e Fadigas (2002) não observaram correlação significativa entre o pH do solo e os teores totais de metais pesados. Vale ressaltar que neste estudo foi considerado o pH em água, enquanto os autores utilizaram o pH em SMP.

O elemento Pb apresentou correlação significativa somente com atributo pH (-0,26*). O Pb pode estar associado à estrutura cristalina dos silicatos, que não são dissolvidos facilmente com a abertura das amostras pela água régia (ALLOWAY, 1990; FADIGAS, 2002).

O valor T apresentou correlação somente para Cu (-0,42**) e Zn (-0,37**).

A análise fatorial permitiu reforçar o exame das correlações entre as variáveis de solo e identificar aquelas que pouco contribuíam para a variação geral, auxiliando assim na seleção dos atributos do solo para construção de grupos (Tabela 12).

Para extração dos componentes foram considerados a percentagem da variância total acumulada pelos componentes e o autovalor do componente, de acordo com o critério de Kaiser (que não deve ser inferior a 1).

Os dados padronizados das onze variáveis (teores de metais pesados e atributos do solo) foram submetidos à análise fatorial com base nos componentes principais, a exemplo da metodologia sugerida por Maiz et al. (2000), extraindo-se três fatores: Fator 1, Fator 2 e Fator 3, que corresponderam a 40,31%, 25,49% e 11,05%, respectivamente, da variação total das variáveis analisadas.

A carga fatorial (coeficientes das variáveis em cada fator) indica a intensidade da relação entre a variável e o componente. Quanto maior a carga fatorial da variável, melhor esta variável é explicada pelo componente em questão (JOHNSON; WICHERN, 2002).

Tabela 12 - Extração de componentes principais para o conjunto de variáveis de solos e metais pesados com seus coeficientes fatoriais correspondentes, autovalores e variância acumulada¹.

Variáveis e Metais	COMPONENTES			R ²
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	
	----- Coeficientes fatoriais (autovalores) -----			
Argila	-0,16	-0,94	-0,17	0,94
Silte	0,57	-0,10	0,55	0,63
Areia	-0,17	0,96	-0,15	0,97
C _{org}	0,22	0,11	0,77	0,66
pH	0,87	0,13	-0,15	0,80
Valor T	-0,17	0,96	-0,15	0,97
Cu	0,78	-0,35	0,08	0,74
Zn	0,76	-0,28	0,24	0,71
Cr	0,86	0,09	0,09	0,76
Ni	0,94	-0,03	-0,01	0,89
Pb	-0,27	-0,16	0,54	0,39
<i>Autovalor</i>	<i>4,43</i>	<i>2,80</i>	<i>1,22</i>	-
<i>% da variância total</i>	<i>40,31</i>	<i>25,49</i>	<i>11,05</i>	-
<i>% acumulada</i>	<i>40,31</i>	<i>65,8</i>	<i>76,85</i>	-

¹ Eixos fatoriais rotacionados pelo método varimax.

A análise das cargas das variáveis nos componentes e os valores do coeficiente de determinação múltiplos (R²) indicam que as variáveis silte e C_{org} poderiam ser excluídos da análise nas etapas seguintes. Todavia, considerando-se os resultados da análise de correlação de Pearson, resolveu-se manter o teor de silte e excluir-se apenas a variável C_{org}. Em relação ao baixo grau de correlação entre o C_{org} e as propriedades e os metais, um fator que pode influenciar é o fato de considerarem-se os horizontes A e B conjuntamente. Além disso, sua concentração é variável no tempo, haja vista que compostos orgânicos são facilmente mineralizáveis em solos tropicais (FADIGAS, 2002).

As cargas fatoriais das variáveis argila e areia foram altas no Fator 2 e variaram no sentido inverso. Este fato era esperado, uma vez que as mesmas são inversa e altamente correlacionadas. Contudo, esse comportamento pode resultar em problemas nos cálculos durante as etapas posteriores, por essa razão foi mantida apenas a variável teor de argila.

Dessa forma, as amostras foram classificadas com base no seu grau de semelhança, em grupos baseados na contribuição conjunta das variáveis, argila, silte, pH e valor T. O dendrograma resultante da análise de agrupamento pode ser visualizado na Figura 4. Foram formados oito grupos (Grupo 1, Grupo 2, Grupo 3, Grupo 4, Grupo 5, Grupo 6, Grupo 7 e Grupo 8), de acordo com a similaridade das amostras.

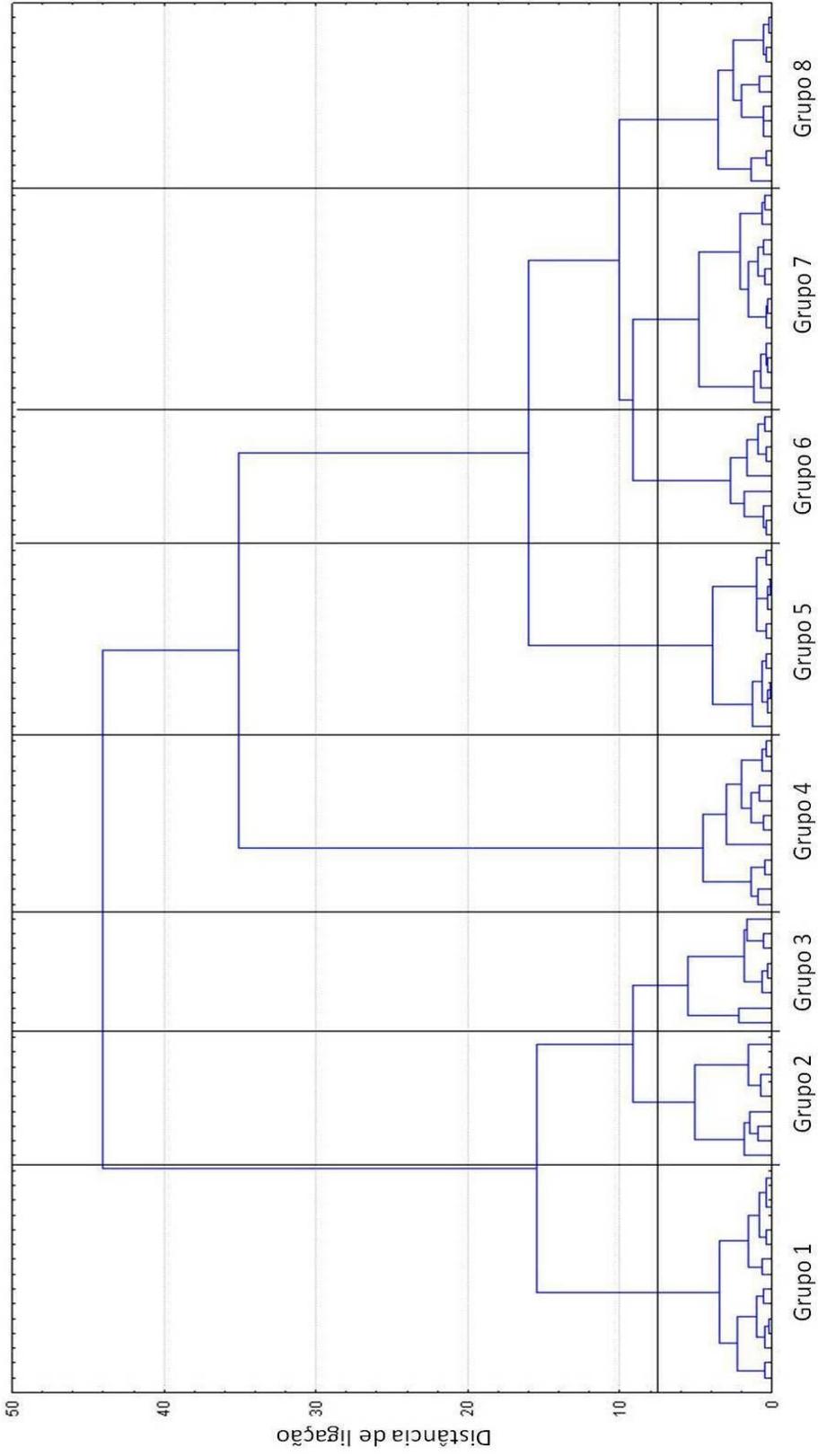


Figura 4 – Dendrograma das amostras de solo em oito grupos em função dos teores de silte, argila, pH e valor T.

As delimitações foram estabelecidas com base na análise visual do dendrograma, na qual foram avaliados os pontos de alta mudança de nível (MOURA, 1985; CRUZ; REGAZZI, 2001) e nos valores da estatística pseudo-F (SAS® - Statistical Analysis System, 2003).

Observa-se que na composição dos grupos constam tanto amostras do horizonte A, quanto de amostras do horizonte B, em proporções variadas, dos diferentes materiais de origem do solo. Este fato indica a correlação da idéia de utilizar os atributos do solo que apresentam relação com os teores de metais pesados na formação dos grupos, sem considerar o horizonte a qual cada amostra pertence. Classes pedológicas diferentes podem ter algumas propriedades em comum (EMBRAPA, 2006). Dessa forma, amostras provenientes de horizontes A ou B de um mesmo solo podem ser alocadas em grupos distintos. As estatísticas descritivas (médias e desvios padrões) das variáveis selecionadas e consideradas na análise de agrupamento são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo em função dos seus teores de argila, silte, pH e valor T (CTC a pH 7,0).

Grupo	Número de amostras	Variáveis de Solo							
		argila		silte		pH		Valor T	
		----- g kg ⁻¹ -----				(água)		m mol _c kg ⁻¹	
		<i>m</i> ¹	<i>s</i> ²	<i>m</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>S</i>
1	15	515,4	±65,3	138,1	±31,1	4,6	±0,2	351,1	±64,6
2	9	270,6	±61,9	120,9	±44,3	4,6	±0,5	613,1	±52,3
3	8	353,1	±120,1	227,1	±48,9	5,4	±0,6	425,1	±103,5
4	12	387,2	±88,5	411,7	±66,3	5,8	±0,3	206,9	±90,2
5	13	781,3	±35,1	173,5	±32,1	4,8	±0,3	50,0	±30,3
6	9	446,8	±51,8	302,2	±66,2	4,5	±0,2	255,5	±49,7
7	15	635,9	±30,9	269,5	±43,1	4,4	±0,3	98,9	±37,2
8	12	608,2	±76,7	223,6	±55,7	5,1	±0,2	173,4	±53,9

¹ Média aritmética.

² Desvio padrão.

Analisando-se os dados da Tabela 13 verifica-se que cada grupo é definido por um conjunto de características, que se analisados conjuntamente permitem estabelecer diferenças entre os grupos.

O Grupo 1 apresenta características intermediárias. Foram reunidos por similaridade nesse grupo a maioria dos Argissolos, principalmente o horizonte B, derivados de silito-arenito, migmatito, arenito-silito, micaxisto, metaarenito, granulito máfico, Cambissolo

derivado de granito, horizonte A de Cambissolo derivado de basalto, e horizonte A de Nitossolo derivado de riodacito.

Os menores teores de argila e silte são observados pelos solos alocados no Grupo 2. Em contrapartida, esse grupo apresenta o maior valor T. É importante lembrar que, de acordo com a matriz de correlação de Pearson, o valor T correlacionou-se inversamente e fortemente com a argila (-0,83**), e inversamente com o silte (-0,36**), o que explica a CTC alta desse grupo. No Grupo 2 estão selecionados horizontes A de Argissolos derivados de sedimentares, metamórficas de sedimentares, granito e granulito máfico.

No Grupo 3 são observados majoritariamente solos típicos, reunindo horizonte A e O de Cambissolo Húmico derivado de basalto, e principalmente Argissolos, horizonte B de Argissolo derivado de basalto, horizonte A e B de Argissolo Amarelo formado sobre horblendito, e horizonte A de Argissolo derivado de granulito máfico e de micaxisto.

Os maiores teores de silte e maior pH são observados no Grupo 4. Esse grupo apresenta solos relativamente férteis, Chernossolos e Nitossolos derivados de basalto.

O Grupo 5 apresenta os solos mais argilosos, mas devido à relação inversa entre a argila e CTC, apresenta também o menor valor T. É composto por amostras de solo derivados de basalto – horizonte B de Nitossolo rúbico, Latossolo úmbrico, horizonte B de Nitossolo típico, Latossolo férrico, Latossolo Bruno e horizonte B de Nitossolo chernossólico de basalto, e amostras de solos formados sobre riodacito – horizonte B de Nitossolo rúbico, horizonte B de Cambissolo e Nitossolo típico.

O Grupo 6, semelhantemente ao Grupo 1, também apresenta características relativamente intermediárias. Nesse grupo são agrupados Argissolos derivados de argilitos e siltitos, granito e granulito, migmatito e granito, Neossolo húmico derivado de riodacito e Cambissolo hístico derivado de silito.

No Grupo 7 estão reunidos Nitossolos derivados de basalto, a maioria dos Cambissolos, derivados de riodacito, e horizonte A de Latossolo de basalto. Esse grupo apresenta o menor pH, e teores relativamente elevados de argila e silte, mas baixo valor T.

O Grupo 8 apresenta solos na maioria Distróficos, englobando Nitossolos derivados de basalto, andesito basalto e riodacito, horizonte B de Cambissolo organossólico e Cambissolo Háplico derivados de basalto, e horizonte B de Argissolo Alítico formado de granulito máfico. As características observadas para o Grupo 8 são relativamente intermediárias.

Os atributos de solos, argila, silte, pH e valor T, utilizados para proceder a separação de grupos, possuem relação com a concentração dos metais pesados no solo, possibilitando a

obtenção e comparação da concentração de base de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para uma ampla faixa de solos catarinenses.

Para cada grupo de solo formado, foram calculadas as médias aritméticas e o intervalo correspondente ao antilog ($m \pm s$), onde m é a média e s o desvio padrão das concentrações de metais pesados no solo (Tabela 14).

É importante considerar que a concentração de metais pesados pode variar dentro da mesma classe de solo devido às características de solos (AMARAL SOBRINHO, 1993; FADIGAS 2002). Pode-se identificar claramente que, os grupos de solos que agruparam classes derivadas de rochas ígneas básicas, como o basalto e o andesito basalto, ou mesmo de rochas ígneas intermediárias, como o riodacito, apresentaram as maiores concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. De fato, solos derivados desses materiais apresentam naturalmente concentrações mais elevadas de metais pesados (ALLOWAY, 1990; OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998).

Tabela 14 - Caracterização dos grupos formados pelas amostras de solo com base nos teores médios e desvios de concentração de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para cada grupo.

Grupo	Metais Pesados									
	Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	m^1	s^2	m	s	m	s	m	s	m	s
1	22,8	1,3	7,9	2,6	2,9	1,5	8,8	1,5	25,1	0,9
2	18,4	0,8	2,6	0,7	1,6	0,05	4,6	1,9	17,1	0,5
3	71,1	0,7	35,1	2,6	21,8	1,9	3,4	1,1	45,1	0,9
4	245,5	1,5	195,4	0,4	67,6	0,5	7,9	0,5	86,8	0,3
5	42,5	1,2	98,8	0,7	10,5	1,8	9,5	1,2	49,2	0,5
6	27,8	0,9	8,3	1,1	2,3	1,1	9,3	1,0	20,9	0,7
7	16,0	1,7	82,9	0,5	5,3	1,9	12,7	0,3	48,2	0,5
8	93,7	1,4	132,2	1,5	32,9	1,5	6,7	0,7	70,5	0,6

¹ Média aritmética.

² Desvio padrão.

O Grupo 4, constituído por Chernossolos e Nitossolos derivados de basalto, apresentou os maiores teores de metais, com exceção do Pb. Isso provavelmente se deve à classes desse grupo, naturalmente ricas em elementos, como os Chernossolos, e à natureza geoquímica do basalto, material rico em metais.

A maior concentração de Pb foi observada no Grupo 7. Esse grupo também apresentou teores relativamente altos de Cu. É constituído de Cambissolos e Latossolos, com pH baixo

(4,4), e teores relativamente elevados de argila e silte ($635,9 \pm 30,9$, e $269,5 \pm 43,1$ g kg⁻¹, respectivamente). Mediante condições de formação do solo de intemperismo intenso, como é o caso de Latossolos, e considerando que metais pesados são relativamente estáveis, esses elementos podem sofrer acúmulo residual. Nesse caso, é importante considerar que o Cu tem forte caráter covalente, e o Pb é fortemente associado à estrutura cristalina dos minerais, o que pode explicar um possível acúmulo residual e as altas concentrações de ambos no Grupo 7 em relação aos outros metais.

O Grupo 2 apresentou as menores concentrações de Cu, Ni e Zn. Esse comportamento se deve, provavelmente, seleção de solos formados sobre materiais, na sua maioria, pobres em metais, como as rochas sedimentares, as rochas metamórficas de sedimentares, o granito e o granulito máfico.

O Grupo 3 apresenta os menores teores de Pb. Os resultados encontrados para os valores de Pb corroboram com os observados por Fadigas (2002), geralmente dados para esse elemento apresentam maior variação entre grupos de classes de solo ou material de origem. As menores concentrações de Cr são observadas no Grupo 7.

O agrupamento das amostras segundo os teores de argila, silte, o pH e o valor T, possibilitou conhecer a distribuição das concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em diferentes níveis. Esta consideração é melhor observada na Tabela 15, onde são apresentados os valores de referência propostos para solos do Estado de Santa Catarina.

Para estimar o valor de referência, adotou-se como base o valor correspondente ao quartil superior (QS), correspondente a 75% da distribuição de frequências dos dados de cada grupo formado.

Os valores médios do quartil superior (QSm) encontrados nesse estudo diferem, na sua maioria, dos valores citados na literatura nacional, e foram semelhantes ou superiores aos valores obtidos para outras regiões do Brasil (Tabela 16).

É importante ressaltar que a adoção do QS (75%) da distribuição para construção dos valores de referência tem sido utilizada por diversos autores (CASARINI, 2000; CETESB, 2001; FADIGAS, 2002; PAYE, 2008; CAIRES, 2009).

Os valores de referência para o Estado de São Paulo foram estabelecidos com base na mediana dos dados de 13 tipos diferentes de solos. Os solos utilizados pela CETESB (2001) incluíam classes de solo como Latossolo, Argissolo, Nitossolo, Gleissolo, Neossolo, Cambissolo, Espodossolo e Organossolo, derivados de rochas efusivas básicas, sedimentos argilosos, sedimentos argilo-arenosos, basalto, calcário, sedimentar pelítica, argilito, folheto,

sedimentos, sedimentos arenosos e sedimentos orgânicos. Para extração dos teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn as amostras foram digeridas com Água Régia.

Tabela 15 - Valores de referência¹ para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina.

Grupo	Elemento				
	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	----- Concentração no solo ² (mg kg ⁻¹) -----				
1	44,8	12,7	1,6	18,3	47,8
2	28,2	4,7	1,6	8,8	20,4
3	89,7	113,6	50,7	6,3	71,0
4	394,9	253,7	89,2	10,8	108,2
5	67,2	114,2	18,9	13,4	56,3
6	34,4	15,5	1,6	13,0	21,0
7	46,5	106,3	20,2	16,6	67,6
8	193,3	266,0	68,8	11,1	95,8
<i>QS m³</i>	<i>112,4</i>	<i>110,8</i>	<i>31,6</i>	<i>12,3</i>	<i>61,0</i>

¹ Concentração considerada como normal para os solos pertencentes a cada grupo, e que correspondem ao valor do quartil superior (75%) da distribuição de frequências dos dados amostrais em cada grupo.

² Quartil superior médio entre grupos.

³ Quartil superior médio geral para os grupos.

Os teores de metais obtidos por Fadigas (2002) para solos de diferentes regiões brasileiras foram obtidos também por extração com Água Régia. O autor obteve valores de referência para diferentes classes de solo, na maioria compostas por Latossolos e Argissolos, encontrando valores bastante semelhantes à literatura internacional. Contudo, não são citados os materiais de origem por utilizar amostras da coleção da Embrapa Solos (RJ).

Os valores de referência para o Estado do espírito Santo foram estabelecidos utilizando o método 3052 da Environmental Protection Agency (USEPA). Os solos desse estado apresentaram concentrações semelhantes ou inferiores aos reportados para outras regiões do Brasil e do mundo. Esses resultados podem ser explicados, em parte, pelo material de origem predominante dos solos utilizados por Paye (2008), metaarenito, areia, argila e sedimentos eólicos, e argilito arenoso e arenito conglomerado.

Para os valores de referência para solos do Estado de Minas Gerais, Caires (2009) utilizou o método USEPA 3051A. O autor utilizou Argissolos, Cambissolos e Latossolos. Os teores encontrados por esse autor ficaram próximos aos obtidos na literatura internacional. Os

solos utilizados eram derivados de diferentes materiais, como o argilito/siltito, sedimentos argilosos, metamórficas e ígneas, como o basalto.

Tabela 16 – Comparação de valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos catarinenses e solos de outras regiões do Brasil.

Elemento	São Paulo (CETESB, 2001)	Solos brasileiros (FADIGAS, 2002)	Espírito Santo (PAYE, 2008)	Minas Gerais (CAIRES, 2009)	Santa Catarina ¹
----- Concentração no solo (mg kg ⁻¹) ¹ -----					
Cr	40	41	54	114	112
Cu	35	25	6	30	111
Ni	13	17	9	35	32
Pb	17	20	< 5	7	12
Zn	60	30	30	13	61

¹ Valores de referência obtidos nesse estudo a partir de 94 amostras de solos catarinenses

² Concentração média de valores de referência dos metais citados para solos de regiões brasileiras, e que correspondem ao valor do quartil superior (75%).

Os solos avaliados nesse estudo são, na grande maioria, derivados de rochas ígneas extrusivas, principalmente básicas. As rochas básicas representam uma porção expressiva da composição geológica do Estado de Santa Catarina, o que de certa forma pode ter influenciado as concentrações de metais obtidas.

As concentrações correspondentes ao quartil superior podem ser consideradas como valores normais para solos com características similares às dos seis grupos, e, portanto, são propostos como valores de referência para concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina.

O valor de referência indica a concentração de uma substância que o solo naturalmente apresentaria em áreas não impactadas antropogenicamente. Este valor objetiva, principalmente, servir de base para o julgamento quanto à qualidade do solo. Além disso, o valor de referência auxilia no estabelecimento de valores máximos permitidos (CETESB, 2001).

Para os solos catarinenses avaliados, foram encontradas concentrações de metais naturalmente elevadas. Isso reflete claramente a importância de se estabelecer valores de referência locais, pois concentrações consideradas normais para uma determinada região podem ser erroneamente consideradas anômalas se comparadas com valores orientadores genéricos.

Os elementos como Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ocorrem naturalmente no solo, e seus teores podem variar de acordo com a geoquímica do material de origem ou com os fatores de formação. Todavia, os teores considerados normais no solo podem sofrer incremento resultante de atividades antropogênicas (CETESB, 2001).

Dessa forma, o estabelecimento do valor máximo permitido, concomitante ao valor de referência, é fundamental para o controle de incremento por entrada antropogênica de metais no solo.

As concentrações superiores ao valor máximo permitido indicam que uma amostra de solo não apresenta mais a concentração considerada normal para aquele solo, nem o valor máximo que seria possível encontrar naquelas condições ou de acordo com aquelas características de solo, como material de origem, textura, composição mineralógica ou atributos físico-químicos (FADIGAS, 2002).

A seguir são apresentados os valores máximos permitidos, concentração máxima admitida como esperada, para teores totais de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos catarinenses (Tabela 17).

Tabela 17 – Valores máximos permitidos propostos para amostras dentro da faixa de concentração esperada para os solos de cada grupo.

Grupo	Elemento				
	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	----- Concentração no solo ¹ (mg kg ⁻¹) -----				
1	127,4	115,1	22,8	60,3	91,9
2	59,6	9,0	1,9	46,5	37,3
3	197,5	469,1	190,9	17,8	165,2
4	1484,4	373,2	157,7	18,8	149,9
5	216,1	277,2	90,6	49,8	113,8
6	106,0	39,7	13,8	42,2	59,4
7	125,8	176,1	53,3	23,3	115,9
8	559,5	841,6	218,8	22,5	180,9

¹ antilog ($m + 2s$), sendo m a média e s o desvio padrão dos dados transformados em logaritmo natural.

Os valores máximos permitidos foram calculados com os dados de concentração dos metais para cada grupo de solo, e correspondem ao valor antilog ($m + 2s$), onde m é média e s o desvio dos dados transformados em logaritmo natural. Teores superiores ao valor máximo

indicariam que uma amostra de solo não apresenta mais a concentração normal nem o valor máximo possível para amostras semelhantes às do grupo ao qual se enquadra, segundo semelhanças entre os teores de argila, silte, pH e valor T.

De acordo com Fadigas (2002), o cálculo da expressão dos limites superior e inferior vem sendo utilizado amplamente para a exposição de concentrações consideradas normais de metais pesados em solos. Entretanto, a interpretação da contaminação por metais no solo necessita fundamentalmente do limite superior, que é o valor máximo.

O resultado proveniente do agrupamento foi submetido à Análise Discriminante para avaliar o grau de acerto na distribuição das amostras nos grupos. A exemplo do procedimento sugerido por alguns autores (MOURA, 1985; OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998), a discriminação foi baseada no material de origem, adaptando a metodologia proposta por Fadigas (2002). Até porque, de acordo com os resultados apresentados no Capítulo I deste trabalho, a distribuição de teores de metais está relacionada principalmente às características do material de origem.

A Análise Discriminante é usada para interpretar grupos previamente conhecidos, definidos por agrupamento e ordenação, baseado em variáveis de discriminação (FADIGAS, 2002).

Assim, foi obtida uma matriz de classificação para as amostras em cada grupo e a percentagem de acertos em relação à classificação conseguida na análise de agrupamento (Tabela 18).

Verificou-se que, em geral, 73% das amostras foram classificadas adequadamente dentro dos grupos de solo. O Grupo 1 tem um total de 15 amostras de solos, dessas 40% foram agrupadas corretamente. Das amostras classificadas inadequadamente no Grupo 1, 5 amostras pertencem ao Grupo 2, 2 amostras deveriam estar no Grupo 6, e as outras 2 amostras nos Grupos 7 e 8.

Para o Grupo 2 obteve-se o melhor grau de acerto na alocação das amostras, com 100% de acerto no agrupamento.

No Grupo 3, apenas 3 amostras foram classificadas erroneamente, e deveriam estar arranjadas nos Grupos 1, 4 e 8. O Grupo 4 obteve grau de acerto satisfatório, com apenas 1 amostra que deveria ser classificada no Grupo 8. Para o Grupo 8 obteve-se 74% de acerto, com apenas 3 amostras deslocadas que deveriam estar nos Grupos 4, 6 e 7.

O Grupo 6 apresentou 5 amostras classificadas corretamente das 9 amostras totais, sendo que 3 das demais amostras deveriam ter sido enquadradas no Grupo 1, e a outra amostra no Grupo 5. No Grupo 5, das 13 amostras totais, 9 foram alocadas corretamente, e as

outras 4 deveriam ser classificadas no Grupo 7. Para o Grupo 7 foi observado 87 de acerto na classificação das amostras, com apenas 2 amostras agrupadas erroneamente e que deveriam estar nos Grupos 5 e 8.

Tabela 18 – Classificação das amostras nos oito grupos definidos pela análise de agrupamento.

Grupo	Total de amostras ¹	Casos classificados corretamente ²	% de acerto ³
1	15	6	40
2	9	9	100
3	8	5	63
4	12	11	92
5	13	9	69
6	9	5	56
7	15	13	87
8	12	9	74
<i>Acerto geral</i>	<i>93</i>	<i>67</i>	<i>73</i>

¹ Número de amostras alocadas em cada grupo de solo, de acordo com a análise de agrupamento.

² Número de casos classificados corretamente dentro de cada grupo, de acordo com a análise discriminante.

³ Percentagens médias de acertos para cada grupo.

A proporção de acertos foi relativamente alta, com 67 amostras classificadas corretamente dentro dos grupos de solo. Deste modo, pode-se considerar que a formação dos grupos possui consistência para a validação dos valores obtidos para a concentração normal dos metais pesados nos diferentes grupos formados. Para confirmar o poder de discriminação quanto aos teores de metais pesados em relação aos diferentes grupos constituídos na análise de agrupamento também foi procedida uma análise de variância multivariada. Houve significância dos valores da estatística F ($p < 0,01$) e lambda de Wilks ($p < 0,01$), indicando que o grau de discriminação entre os grupos formados é válido.

3.10 CONCLUSÕES

Os valores de referência propostos a partir dos teores totais de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cada grupo, e avaliados como o teor que o solo teria naturalmente, podem ser comparados aos valores obtidos pela análise de uma nova amostra.

As concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn definidas em cada grupo podem ser utilizadas para a avaliação comparativa de concentrações anômalas desses elementos em áreas suspeitas de contaminação. Esses solos devem possuir características similares às deste trabalho.

As técnicas multivariadas se mostraram viáveis para este tipo de pesquisa. Todavia devem ser utilizadas conjuntamente. As funções de classificação são uma ferramenta adequada para a categorização de outras amostras nos grupos estabelecidos. Essa metodologia pode ser utilizada para outros metais pesados.

3.11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfato em latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. R. Bras. Ci. Solo, 27:985-1002, 2003.

ALMEIDA, J.A.; CARARO, D.C.; UBERTI, A.A.A. Genesis of the sombric horizon in ultisols (red argisols) in southern Santa Catarina, Brazil. R. Bras. Ci. Solo, 33:405-416, 2009.

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

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. R. Bras. Ci. Solo, 16: 271-276, 1992.

AMARAL SOBRINHO, N M. B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho-amarelo. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: UFV, 1993. 163p.

ANDERSON, T. W. An introduction to multivariate analysis. 3 ed. New York: John Wiley, 2003. 752 p.

BARROSO, L. P.; ARTES, R. Análise Multivariada. Lavras – MG. X SEAGRO/XLVIII RBRAS, 2003. 151p.

BORGES JÚNIOR, M.; MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.G. R.; DUSSIN, T.M.; ABRAHÃO, W.A.P. Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante – MG. R. Bras. Ci. Solo, 32: 2883-2893, 2008.

BRINGHENTI, I. Mineralogia e gênese dos solos das serras litorâneas do norte catarinense. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2010. 111p.

CAIRES, S. M.; FONTES, M. P. F.; FERNANDES, R. B. A.; KER, J. C.; SILVA, A. N.; AMARAL, C. D. Teores Naturais de Metais pesados dos Argissolos e Latossolos do Norte do

Estado de Minas Gerais. In: XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Anais. Gramado, 2007.

CAIRES, S. M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: UFV, 2009. 321 p.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos no Solo. In: FERREIRA, M.E. et al (ed). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. CNPq, FAPESP, POTAFOS, 2001.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. Communications in soil science and plant analysis, N. 3 e 4, 34: 547-557, 2003.

CASARINI, D. C. P. Proposta de valores de referência de qualidade e intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. In: Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas, 2, 2000, São Paulo. Anais. São Paulo: CETESB, 2000. 165p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Série Relatórios Ambientais. CASARINI, DOROTHY C.P. et al., São Paulo: CETESB, 2001. 73 p. + ap.

CHAVES, E.V. Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*. Tese (Doutorado). Manaus: UFAM, 2008. 100 p.

CHASIN, A.A.M.; PEDROZO, M.F.M. O estudo da toxicologia. In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. As bases toxicológicas da ecotoxicologia. São Carlos – SP: Rima Ed., 2003. 340p.

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

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: Ago. 2010.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: Nov. 2010.

CORRÊA, J. Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2004. 92p.

CROCK, J.G.; SEVERSON, R.C.; GOUGH, L.P. Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge, Water, Air, and Soil Pollution, Netherlands. N. 3 e 4, 63: 253-271, 1992.

CRUZ, C.D.; REGAZZI, A.J. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa: UFV, 2001. 390p.

DINARDI, L.A.; FORMAGI, M.V.; CASSIANA M.R.; BRITO, N. N.; SOBRINHO, D. G.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Fitorremediação. III Fórum de Estudo Contábeis 2003. Rio Claro: Faculdades Integradas Claretianas, 2003.

DUARTE, B.; DELGADO, M.; CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. Technical Note. *Chemosphere*, 10.1016, 2007.

DNPM – 11º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral. Mapa geológico do Estado de Santa Catarina. AWDZIEJ, J.; PORCHER, C.A.; SILVA, L.C. da. Florianópolis: DNPM/CRM-SECTME/SC, 1986. Mapa color. 90 cm x 120 cm. Escala 1:500.000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2006. 306 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Solos do Estado de Santa Catarina. Boletim técnico N. 46. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2004. 745p.

FADIGAS, F.S. Estimativa das concentrações naturais (pseudo total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Seropédica, UFRRJ, 2002. 116p.

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

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. do; 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*, N. 3, 10: 699-705. Campina Grande: DEAg/UFCG, 2006.

FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.A.; VALADARES, J.M.A. Cobalto em solos do Estado de São Paulo. *R. Bras. Ci. Solo*, 1: 65-67, 1977.

JING-SHENG, C.; BAO-SHAN, D.; MAO, P.; XUE-JUN, W.; SHUI-QUAN, Z.; QUN, HE. Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from granite, basalt and limestone of Eastern China. *Pedosphere*, Beijing, N.1, 3: 45-55, 1993.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D.W. Applied multivariate statistical analysis. 5 ed. New Jersey, USA: Prentice Hall, 2002. 767 p.

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

LIMA, P. C. Micromorfologia de horizontes B de Latossolos do Sudeste e Sul do Brasil. *In*: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Investigações

coligadas em Latossolos do Sudeste e Sul do Brasil. Rio de Janeiro: EMBRAPA/SNCLS, 1984. p. 168-188.

MADEJÓ, E.; MADEJÓ, P.; BURGOS, P.; MORA, A.P.; CABRERA, F. Trace elements, pH and organic matter evolution in contaminated soils under assisted natural remediation: a 4-year field study. *Journal of Hazardous Materials*, N. 162, 931–938. IRNAS-CSIC, Sevilla, Spain, 2009.

MAHALANOBIS, P.C. On the generalized distance in statistics. *Proceedings of the National Institute of Sciences of India*, 12: 49-55, 1936.

MAIZ, I.; ESNAOLA, M.V.; MILLÁN, E. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, 110: 3-9, 2000.

MANLY, B.J.F. *Métodos estatísticos multivariados – uma introdução*. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 229p.

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

McKEAGUE, J.A.; WOLYNETZ, M.S. Background levels of minor elements in some Canadian soils. *Geoderma*, 24: 299-307, 1980.

MINGOTI, S.A. *Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada*. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 297 p.

MOITA NETO, J.M. ; MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Revista Química Nova*, 4: 21, 1998.

MOURA, C.V.A. Aplicação de tratamento estatístico multivariante em dados geoquímicos de solo no mapeamento geológico na província de carajás (alvo 2 – corpo 4). *Revista Brasileira de Geociências*, N. 3, 15: 241-248, 1985.

OLIVEIRA, T.S. de; COSTA, L.M. da; CRUZ, C.D. Importância dos Metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. *Revista Ceres*, N. 45, 260: 359-371, 1998.

OLIVEIRA, T.S. de; COSTA, L.M. da; CRUZ, C.D.; HORN, H.A. Metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitossequência do triângulo mineiro, Estado de Minas Gerais. *Pesq. agropec. bras.*, N. 8, 34: 1451-1465, Brasília, 1999.

OLIVER, M.A. Soils and human health: a review. *European J. Soil Sci.*, 48: 573-592, 1997.

PAES SOBRINHO, J.B. *Mineralogia da fração argila de solos das Serras do Leste Catarinense*. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2005.

PAYE, H.S. *Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: UFV, 2008.

PELOZATO, M. Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco em solos de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Agroveterinárias. Lages: UDESC, 2008. 70 p.

PIERANGELI, M.A.P. Chumbo em Latossolos Brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras. Lavras: UFLA, 1999. 108p.

RESENDE, M.; ALLAN, J.; COEY, J.M.D. The magnetic soils of Brazil. *Earth Planetary Science Letters*, 78: 322-326, 1986.

RICE, K.C. Trace-element concentrations in streambed sediment across the conterminous United States. *Environmental Science Technology*, 33: 2499-2504, 1999.

ROSA, R. da S., MESSIAS, R.A., AMBROZINI, B. *In*: REZENDE, M.O.O. Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável. São Carlos: Instituto de Química/USP, 2003.

SAS Institute Inc® 2003. SAS Ver. 9.1 . 3. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC.

SCHEEREN, L.W.; GEHRARDT, E.J.; FINGER, C.A.G.; LONGHI, S.J.; SCHNEIDER, P.R. Agrupamento de unidades amostrais de *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Ktze. em função de variáveis do solo, da serrapilheira e das acículas, na região de Canela, RS. *Ciência Florestal*, Santa Maria, N. 2, 10: 39-57, 2000.

SILVA, L. M. da. Classificação de áreas de reflorestamento misto usando Análise Multivariada, em Cotriguaçu – MT. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Mato Grosso. Cuiabá: UFMT, 2008.

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

TESKE, R. Relações solo – litologia numa sequência de solos desenvolvidos de rochas efusivas no planalto de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2010. 123p.

TOREZANI, Y. L. da S.; BERNARDI, J. V. E. Estudo espacial e multivariado da média regional das concentrações de elementos-traço. PIBIC – UNIR, 2009. Disponível em: <http://www.unir.br/html/pesquisa/Pibic_XIV/pibic2006/arquivos/Areas/Exatas%20e%20da%20Terra/html/ynhana%20Leal%20da%20Silva%20Torezani.htm>. Acesso em: Jan. 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Soil screening guidance: User's guide – EPA 450/R-96/018. Washington, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996.

VIII RCC - REUNIÃO NACIONAL DE CORRELAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS (SANTA CATARINA). Novembro de 2008. 199 p.

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn nos solos de Santa Catarina são relativamente altas e influenciadas, principalmente, pela geologia do Estado.

As concentrações obtidas para metais pesados no Estado de Santa Catarina foram, na sua maioria, superiores aos obtidos para outras regiões do Brasil, apresentando especificidades distintas, o que denota a importância da proposição de valores de referência locais.

Os valores de referência e os valores máximos permitidos para a concentração de Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn propostos nesse trabalho, podem ser considerados como o teor natural em solos catarinenses e podem portanto, serem comparados a valores obtidos para a detecção de anormalidade na concentração desses elementos no solo.

A combinação de técnicas multivariadas de classificação para a estimativa dos teores de metais pesados do solo se mostrou uma ferramenta adequada para a identificação das variáveis responsáveis na variação geral dos resultados e a obtenção dos valores de referência utilizando as variáveis teor de argila, silte, pH e valor T.

É possível avaliar a concentração original de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que um solo teria em condições naturais utilizando as funções de classificação propostas, desde que esse solo possua características similares com um dos grupos obtidos nesse trabalho. O conhecimento dos teores de metais pesados no solo considerando teores de argila, silte, pH, e valor T é aplicável em diagnósticos ambientais, podendo auxiliar no monitoramento de solos contaminados.

A adoção de valores de referência para grupos de solos tem a vantagem de representar convenientemente as situações anômalas. Assim, os valores de referência para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos de Santa Catarina podem ser verificados considerando-se grupos de solos mais homogêneos e utilizados para a avaliação de áreas com suspeita de contaminação.