

**ILANA MARIN SUPPI**

**TEORES NATURAIS DE COBALTO E MANGANÊS PARA SOLOS DE SANTA  
CATARINA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Mari Lucia Campos.

**LAGES, SC**

**2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com  
auxílio do programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CAV/UDESC

Marin Suppi, Ilana

Teores naturais de cobalto e manganês para solos  
de Santa Catarina / Ilana Marin Suppi. - Lages ,  
2017.

65 p.

Orientadora: Mari Lucia Campos

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência Do Solo, Lages, 2017.

1. Metais Pesados. 2. Valores de Referência de  
Qualidade. 3. Monitoramento Ambiental. I. Campos,  
Mari Lucia. II. Universidade do Estado de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação. III. Título.

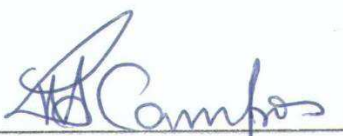
ILANA MARIN SUPPI

**TEORES NATURAIS DE COBALTO E MANGANÊS PARA SOLOS DE  
SANTA CATARINA**

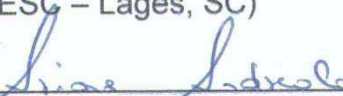
Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo.

**Banca Examinadora**

Orientadora:

  
\_\_\_\_\_  
Dr<sup>a</sup> Mari Lucia Campos  
(UDESC – Lages, SC)

Membro Interno:

  
\_\_\_\_\_  
Dr<sup>a</sup> Ariane Andreola  
(UDESC – Lages, SC)

Membro Externo:

  
\_\_\_\_\_  
Dr<sup>a</sup> Luciana Patricia Rosa Dias  
(IFC – Rio do Sul, SC)

Lages, SC, 10 de fevereiro de 2017.



Este trabalho dedico a Deus, pois a Ele pertence toda honra e glória.  
E ofereço às minhas filhas Isadora e Isabella que são minha grande inspiração.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Primeiramente a Deus, que em todos os momentos esteve presente em minha vida, concedendo-me força e condição para a conclusão do presente trabalho, pois como está escrito em Isaías 40:30-31:

Até os jovens se cansam e ficam exaustos e os moços tropeçam e caem; mas aqueles que esperam no Senhor renovam as suas forças, voam alto como águias; correm e não ficam exaustos, andam e não se cansam.

Às minhas filhas Isadora e Isabella que com seus olhares de amor fazem com que eu me sinta tão importante. Obrigada por serem essas bênçãos maravilhosas.

A meus pais Eunice e Edmilton por me ensinarem, através do exemplo e por confiarem em meu potencial, por estarem sempre presentes em minha vida, incentivando-me e orientando-me.

A meus avós Edy e Valdir, meu irmão Gustavo, minha cunhada Andriele, minha prima Melissa e minha tia Margarita pelo auxílio, atenção e amor.

Ao meu marido Cristiano pela família que construímos e pelo amor que sentimos.

À minha orientadora Prof. Dra. Mari Lucia Campos pela confiança depositada em mim, incentivo, paciência e principalmente pela amizade.

À minha colega e amiga Dreyce por estar incansavelmente me ajudando a conduzir este trabalho.

Ao Prof. Dr. David José Miquelluti pelo suporte com a estatística.

A Universidade do Estado de Santa Catarina pela oportunidade de cursar a graduação e a pós-graduação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de estudo e aos professores pelo conhecimento adquirido.

A FAPESC pela concessão da bolsa para a realização desse trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para esta conquista.

Obrigada!





(...) nada temerei, eu sei que não estou sozinho, o todo poderoso é o meu amigo. Sua voz acalma o mar, faz milagre acontecer, posso crer e descansar em Deus (...)

Igreja Batista Atitude Central da Barra



## RESUMO

SUPPI, I.M. **Teores naturais de cobalto e manganês para solos de Santa Catarina.** 2017. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2017.

A Resolução do CONAMA 420/2009 institui que os órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal estabeleçam os valores de referência de qualidade para elementos que ocorrem naturalmente nos solos e águas subterrâneas, mas que, com a sua concentração aumentada podem representar riscos ambientais. Dentre estas substâncias encontram-se o cobalto (Co) e o manganês (Mn) cujos teores ainda não foram determinados para o estado de Santa Catarina (SC). A determinação de teores naturais de metais em solos é importante para o monitoramento e remediação de áreas contaminadas e como as concentrações variam nos diferentes solos, deve ser considerada a realidade pedológica local. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi a determinação dos teores naturais de Co e Mn em 56 perfis de solos representativos do estado de SC não sujeitos a contaminação antrópica e relacionar os mesmos com o material de origem e os atributos físicos e químicos dos solos. As amostras foram digeridas utilizando o método USEPA 3050 B e a determinação foi por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Os resultados foram submetidos à análise de variância e teste de Scott-Knott a 5% de significância e também avaliados pela correlação de Pearson com atributos físicos e químicos dos solos. Os teores de cobalto e manganês diferiram entre as classes, mas não entre os horizontes. Em geral, solos originários de rochas básicas apresentaram maiores concentrações de ambos os metais, demonstrando a influência das diferentes litologias. Os Latossolos originários de basalto apresentaram menores níveis de Co e Mn que solos mais jovens, como Chernossolos, de mesmo material de origem. Os atributos do solo que se correlacionaram positivamente com os metais estudados foram a relação silte/argila, a soma de bases e a saturação por bases, além de ambos os metais se correlacionaram fortemente entre si. As concentrações naturais de cobalto e manganês em solos catarinenses, em sua maioria, foram superiores às encontradas por outros pesquisadores em diferentes estados brasileiros. Teores naturais de metais determinados neste trabalho podem ser utilizados como base para definição dos valores de referência de qualidade para os solos catarinenses, em atendimento à legislação nacional.

**Palavras-chave:** Metais Pesados. Valores de Referência de Qualidade. Monitoramento Ambiental.



## ABSTRACT

SUPPI, I.M. **Cobalt and Manganese natural contents for soils of Santa Catarina State.** 2017. 65p. Dissertation (Masters in Soil Science) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Postgraduate Program in Soil Science, Lages, 2017.

CONAMA's resolution 420/2009 determines that competent environmental agencies of States and Federal District establish the Quality Reference Values for naturally occurring elements in soils and groundwater, whose increased concentration will might represent environmental risks. Among the substances mentioned are cobalt (Co) and manganese (Mn) and their contents have not been determined at Santa Catarina state (SC) yet. The determination of metal natural levels in soils is relevant for monitoring and remediation of contaminated areas and, since the contents vary in different soils, it should be considered local pedological reality. Therefore, the present work aims at obtaining natural Co and Mn contents in 56 soil representative profiles of Santa Catarina state that are not subject to the anthropic contamination and relate them with source material and the physical and chemical attributes. Soil samples passed through the digestion process, using the USEPA 3050 B method and the determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The results were submitted to variance analysis and Scott-Knott's test at 5% significance level and evaluated by Pearson's correlation with soil physical and chemical attributes. Cobalt and manganese levels differed between their classes, but not their horizons. In general, soils originated from basic rocks presented higher concentrations of both metals, which demonstrated the influence of different lithologies. Oxisols originated from basalt presented lower levels of Co and Mn than young soils, such as Mollisols, which have the same source material. The soil attributes that correlated positively with studied metals were: silt/clay ratio, sum of bases and base saturation, besides that, both metals correlated strongly. Cobalt and manganese natural concentrations in Santa Catarina soils which were, in most cases, higher than those found by other researchers at different Brazilian States. Natural metal contents determined in this work can be used as a basis for the definition of Quality Reference Values for Santa Catarina soils, in accordance with national legislation.

**Keywords:** Heavy Metals. Quality Reference Values. Environmental monitoring.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Geologia do Estado de Santa Catarina.....	40
Figura 2 - Mapa com a localização dos 56 perfis amostrados no estado de SC. ....	41





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atributos físicos e químicos dos 56 perfis de solos estudados .....	44
Tabela 2 - Teores recuperados e certificados de cobalto e manganês para amostra referênci SRM 2709 e LDQM.....	47
Tabela 3 - Teores médios de Co para os 56 perfis de solo analisados.....	49
Tabela 4 - Valores investigação (VI) para diferentes cenários e valor de prevenção (VP) de Co definidos pelo CONAMA (2009).....	52
Tabela 5 - Teores médios de Mn para os 56 perfis de solo analisados .....	53
Tabela 6 - Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de Mn e Co e os atributos do solo .....	56



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Algumas substâncias inorgânicas que podem representar uma ameaça e sua ordem de prioridade.....	29
Quadro 2 - 56 perfis de solo representativos de Santa Catarina, classes de solo, material de origem e município de coleta da amostra .....	42



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
CAV	Centro de Ciências Agroveterinárias
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
Co	Cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Fe	Ferro
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
ICP OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LDQM	Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico
mg kg <sup>-1</sup>	Miligrama por Quilograma
MG	Minas Gerais
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
MT	Mato Grosso
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
PE	Pernambuco
pH	Potencial Hidrogeniônico
RN	Rio Grande do Norte
RO	Rondônia
SB	Soma de Bases
SC	Santa Catarina
SRM	<i>Standard Reference Materials</i>
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

V%	Valor de Saturação de Bases
VI	Valor de Investigação
VO	Valores Orientadores
VP	Valor de Prevenção
VRQ	Valores de Referência de Qualidade
$\mu\text{g L}^{-1}$	Microgramas por Litro





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	27
<b>2</b>	<b>METAIS PESADOS NO SOLO</b> .....	28
2.1	COBALTO.....	31
2.1.1	Físico-química e ocorrência.....	31
2.1.2	Cobalto no solo.....	32
2.1.3	Importância do Co para os seres vivos.....	34
2.2	MANGANÊS .....	34
2.2.1	Físico-química e ocorrência.....	34
2.2.2	Manganês no solo.....	36
2.2.3	Importância do Mn para os seres vivos.....	37
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	38
3.1	OBJETIVO GERAL.....	38
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
<b>4</b>	<b>HIPÓTESES</b> .....	38
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
6.1	COBALTO.....	49
6.2	MANGANÊS .....	53
6.3	CORRELAÇÃO ENTRE OS TEORES DE COBALTO E MANGANÊS E CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS ESTUDADOS .....	56
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	58
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	59



## 1 INTRODUÇÃO

Os solos são componentes básicos dos ecossistemas e de extrema importância aos seres vivos, pois são o principal substrato utilizado pela vegetação para seu desenvolvimento, tem função de regulação da distribuição, escoamento e infiltração de água, sendo fundamental para o desenvolvimento de diferentes ecossistemas, além de ser um espaço para as atividades humanas (LIMA; LIMA; MELO, 2007).

Porém, como na natureza os processos estão interligados, solos contaminados ou degradados podem gerar problemas em recursos hídricos, na biodiversidade e conseqüentemente na qualidade de vida. Por esse motivo, o manejo adequado e a preservação do solo são essenciais.

Atualmente, tem crescido a preocupação com a contaminação dos solos, por metais pesados, tanto que a Resolução 420 de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que estabelece valores orientadores para solo e águas subterrâneas, determina que os órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal estabeleçam os Valores de Referência de Qualidade do Solo (VRQ).

As 20 substâncias inorgânicas listadas, nesta resolução apresentam risco potencial aos animais, plantas e à saúde humana (ATSDR, 2015). Esses elementos ocorrem naturalmente na crosta terrestre e por consequência nos solos, podendo ter sua concentração aumentada pela atividade antrópica. Por este motivo a obtenção de valores naturais desses 20 elementos nos diferentes tipos de solo torna-se essencial para a identificação de áreas contaminadas e o grau de risco que estas oferecem.

Dentre as substâncias elencadas na Resolução CONAMA 420/2009 encontram-se o Cobalto (Co) e o Manganês (Mn) e seus valores de referência ainda não foram determinados para o estado de Santa Catarina (SC).

## 2 METAIS PESADOS NO SOLO

O termo metal pesado é utilizado há muito tempo, mesmo não tendo uma definição unânime regulamentada por uma entidade científica especializada, como a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Porém para este trabalho, será considerada uma das definições mais antigas para esse grupo, que é baseada na densidade da forma elementar, classificando como metal pesado o elemento que possui densidade superior a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ .

Metais pesados estão presentes no solo e podem acumular-se ali por tempo indefinido e sua origem pode ser natural (devido ao material de origem do solo e seu grau de intemperização) ou antropogênica, que é a principal razão do aumento na concentração dos mesmos nos solos (ABREU et al., 2002).

Dentre as fontes antropogênicas pode-se citar: atividades de mineração, industriais, geração de efluentes municipais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; KABATA PENDIAS, 2010) e alguns insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura (CAMPOS et al., 2005).

Alguns metais pesados como cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco são considerados essenciais do ponto de vista biológico, porém, em grandes quantidades podem causar impactos negativos (ALLOWAY, 1995). Já o arsênio, cádmio, mercúrio, chumbo e o cromo hexavalente não possuem funções biológicas (ALLOWAY, 1995).

A ATSDR (2015) traz uma lista (quadro 1), por ordem de prioridade, de poluentes que podem representar uma ameaça potencial mais significativa para a saúde humana devido à sua toxicidade. Esta lista é revista periodicamente visando refletir informações adicionais sobre substâncias perigosas. Não se trata de uma lista de substâncias "mais tóxicas", mas sim a priorização de substâncias com base na sua frequência, toxicidade e potencial de exposição humana. O quadro 1 apresenta algumas substâncias inorgânicas presentes nesta lista, juntamente com sua prioridade.

Quadro 1 - Algumas substâncias inorgânicas que podem representar uma ameaça e sua ordem de prioridade segundo análise de risco (ATSDR, 2015).

<b>Prioridade</b>	<b>Substância</b>
1	Arsênio
2	Chumbo
3	Mercúrio
7	Cádmio
51	Cobalto
57	Níquel
75	Zinco
78	Cromo
118	Cobre
132	Bário
139	Manganês
145	Selênio
179	Alumínio
197	Vanádio
220	Prata
222	Nitrato
240	Antimônio
327	Molibdênio
329	Boro
701	Ferro

Fonte: Adaptado de ATSDR (2015).

As substâncias presentes no quadro 1 são as 20 substâncias inorgânicas que, de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009, devem ter os seus VRQ estabelecidos. Os VRQ são baseados na avaliação dos teores naturais dos elementos nos solos, sem a influência de atividade humana, ou seja, a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo (CONAMA, 2009).

O estabelecimento dos valores de referência de qualidade (VRQ) é importante, pois esses valores poderão ser usados em análises de risco, para estabelecimento de condutas minimizadoras do impacto ambiental, criação de um inventário de áreas

contaminadas, construção de planos de recuperação e monitoramento das mesmas e proteção da população que vive nos arredores de empreendimentos industriais, minerários, entre outros. É importante que se estabeleçam VRQ locais, pois concentrações consideradas normais para solos de certa região podem ser, de forma errônea, consideradas anômalas se comparadas com valores orientadores genéricos (HUGEN, 2010).

A Resolução CONAMA 420/2009 ainda apresenta os seguintes termos:

- Valores Orientadores (VO) os quais são concentrações de substâncias que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea;
- Valor de Prevenção (VP) o qual é a concentração limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais;
- Valor de Investigação (VI) que é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (agrícola, industrial e residencial).

Esses valores de prevenção e investigação foram obtidos a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, em diferentes cenários de uso e ocupação dos solos e considerando diferentes vias de exposição, simulando o risco a que uma população está sujeita, quando exposta a um contaminante de interesse, presente no solo e nas águas subterrâneas. (CETESB, 2001).

A preocupação com a necessidade de controlar a contaminação do ambiente tem levado ao desenvolvimento de novas técnicas analíticas para a determinação da grande variedade de espécies de produtos químicos tóxicos (MANDIWANA; PANICHEV, 2010).

Uma das formas de avaliação dos teores naturais e da variabilidade dos mesmos é utilizando classes de solo representativas da região (BIONDI, 2010).

O ideal é ter um banco de solos de referência, definidos como um conjunto de solos com representativa extensão e para os quais, existe grande quantidade de dados, tendo importância especial para um ou mais usos do solo, ou importância ecológica significativa (USDA, 2015). Além disso, devem ser coletados em local de ausência, quando possível, ou de mínima atividade antrópica e possuir um conjunto de características conhecidas que possibilite a classificação em 3º ou 4º nível categórico (USDA, 2015). Os critérios utilizados para o estabelecimento de solos de

referência também são ideais para a determinação de valores orientadores de qualidade do solo, conforme recomendação do CONAMA (2009).

Quase toda a superfície terrestre foi influenciada pela atividade humana, tornando muito difícil determinar teores em locais com ausência de influência antropogênica (CHEN; MA; HARRIS, 1999; RICE, 1999).

O termo concentração de base (*background*), que é a concentração encontrada em um determinado tempo, durante um estudo ou trabalho, é o mais correto a se utilizar (RICE, 1999; CAMPOS et al., 2013). Considera-se nesse caso o tempo da amostragem como sendo o tempo zero para fins de monitoramento, pois qualquer aumento no teor total do elemento após a determinação da concentração de base será antropogênico (HUGEN, 2010).

O primeiro estado brasileiro a se preocupar com os VRQ foi o Estado de São Paulo, o qual em 2001 publicou um relatório estabelecendo valores orientadores para solos e águas subterrâneas, sendo que, em 2005 a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) reeditou os VRQ de solos e águas subterrâneas (CETESB, 2005).

Em outros estados, os teores naturais de metais pesados também foram determinados: em Minas Gerais (MG) por Caires (2009), em Pernambuco (PE) por Biondi (2010), em Mato Grosso (MT) e Rondônia (RO) por Santos (2011), na Bacia Amazônica por Xavier (2013) e no Rio Grande do Norte (RN) por Costa (2013). Em Santa Catarina já foram determinados os teores naturais de cromo, cobre, chumbo, zinco (HUGEN, 2010), bário, cádmio, níquel (SOUZA, 2015) e para as regiões metropolitana e planalto sul de SC, arsênio (SOUZA, 2015).

## 2.1 COBALTO

### 2.1.1 Físico-química e ocorrência

O cobalto é um metal de transição, cinzento, quebradiço e duro, com propriedades magnéticas semelhantes às de ferro (ferromagnético), seu símbolo é Co, possui Número atômico: 27, massa atômica relativa: 58,93u e densidade: 8,9g cm<sup>-3</sup> (BARCELOUX, 1999a).

Está presente na natureza principalmente na forma de arsenieto, óxidos e sulfuretos. Os minérios que contêm quantidades substanciais de cobalto incluem

cobaltita ( $\text{CoS}_2 \cdot \text{CoAs}_2$ ), linneita ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ), esmaltita ( $\text{CoAs}_2$ ) e eritrita ( $3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) (MERCK INDEX, 1996). Já as principais fontes antropogênicas de cobalto no solo são: a aplicação de lodo contendo cobalto ou fertilizantes fosfatados, o descarte de resíduos e a deposição atmosférica de atividades como mineração, fundição, refino ou combustão (LISON, 2007).

O Co, na crosta terrestre, é altamente concentrado em rochas máficas, até  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ , quando comparados ao seu conteúdo em rochas ígneas ácidas,  $1\text{-}15 \text{ mg kg}^{-1}$  (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007), rochas ultrabásicas contêm cerca de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  de cobalto, enquanto o basalto, que é uma rocha básica  $40\text{-}50 \text{ mg kg}^{-1}$ , podendo chegar próximo a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , o granito, rocha ácida, contém  $1\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$  de Co (BARCELOUX, 1999a).

Nas águas, o Co ocorre em dois estados de oxidação (+2 e +3), sendo que o  $\text{Co}^{3+}$  é muito reativo e rapidamente adsorvido e depositado nos sedimentos de fundo (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). As concentrações de Co nas águas dos rios variam de  $0,02$  a  $0,43 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que a média mundial é  $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$  (GAILLARDET; VIERS; DUPRÉ, 2003).

Nas águas oceânicas, o Co varia de  $0,001$  a  $0,02 \mu\text{g l}^{-1}$  (REIMANN; CARITAT, 1998). A água da região costeira geralmente contém mais cobalto que as águas oceânicas abertas, como resultado do transporte de cobalto dissolvido com substâncias orgânicas naturais nas águas dos rios (BARCELOUX, 1999a)

O Co é amplamente utilizado na produção de ligas metálicas. Vários sais de Co, são utilizados como pigmentos na indústria de vidro e cerâmica, bem como agente secante de tintas e vernizes, já os óxidos de Co são utilizados como catalisadores nas indústrias química e de óleos (ALVES; DELLA ROSA, 2003). O isótopo 60 do Co é artificial e usado na cobaltoterapia para substituir o rádio no tratamento de alguns tipos de câncer, por ser potente fonte de raios gama e na terapêutica, o CoEDTA é utilizado para tratamento da intoxicação por cianeto (Commission of European Communities Industrial Health and Safety, 1987).

### 2.1.2 Cobalto no solo

Os solos com menos de  $3 \text{ mg kg}^{-1}$  de Co tem quantidades insuficientes para atender as necessidades nutricionais dos animais de pastejo e, portanto, são considerados deficientes em cobalto (BARCELOUX, 1999a). Exemplos de solos, que



são frequentemente deficientes em Co são os derivados de areia, arenito, pedra calcária, granito e xisto (BARCELOUX, 1999a).

Os íons divalentes de Co são adsorvidos especificamente pelos constituintes do solo e os processos são fortemente dependentes do pH (FORBES; POSNER; QUIRK, 1976). A mobilidade de Co é bastante alta em meio ácido, média em condições de oxidação e muito baixa em ambientes neutros e alcalinos, bem como em ambientes redutores (REIMANN; CARITAT, 1998). McLaren, Lawson e Swift (1986), em um estudo com ácido húmico, óxidos do solo e montmorilonita, perceberam que a sorção de cobalto com esses materiais aumentou com a elevação do pH.

Atributos como teores de matéria orgânica (MO), teores de óxidos de ferro e alumínio, proporções de argila e silte, podem ser as principais características dos solos responsáveis pela maior associação dos metais pesados, além do material de origem (XAVIER, 2013).

Hidróxidos de Fe (ferro) e Mn são de grande importância. Óxidos de Fe tem forte afinidade para a adsorção seletiva de Co, o que é bem refletido na distribuição do Co em perfis de solo que mostra uma estreita relação entre os níveis de Fe e Co, em um horizonte específico do solo (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Nódulos de ferro podem acumular até 300 mg kg<sup>-1</sup> de Co e concreções de Fe-Mn contêm Co no intervalo de 70-390 mg kg<sup>-1</sup> (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Lange et al. (2014) perceberam que solos com menor teor de Mn apresentam maior mobilidade de Co, já que o cobalto possui afinidade particular com os óxidos de manganês, uma vez que é adsorvido na superfície destes.

Os metais pesados tendem a se complexar com a matéria orgânica, o que pode diminuir ou aumentar a mobilidade no perfil do solo, dependendo do tipo de complexo ou quelado formado, de tal modo que a distribuição de alguns dos metais pesados no perfil do solo tende a seguir o modelo de distribuição da matéria orgânica, como ocorre com o cobre e o cobalto (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015). Lange et.al (2016) notaram, em seu trabalho, que o fornecimento de matéria orgânica aumentou a mobilidade de Co no solo.

### 2.1.3 Importância do Co para os seres vivos

O Co é um elemento essencial em animais, necessário para a formação de vitamina B12 (hidroxicobalamina), a qual catalisa reações como a síntese de metionina, o metabolismo das purinas e folatos (BARCELOUX, 1999a). A deficiência de Co pode causar anemia e anorexia em seres humanos, já os animais ruminantes podem ter seu crescimento normal prejudicado ao consumirem gramíneas cultivadas em solos com baixo teor de cobalto (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

De fato, o efeito dos compostos de cobalto na formação dos corpúsculos vermelhos de sangue, tem sido comprovado de várias maneiras, entretanto, sua administração em excessos se torna tóxica aos humanos, podendo causar aumento das células vermelhas do sangue, cardiomiopatia, hipotireoidismo, bócio, falha pancreática, hiperplasia da medula óssea, alguns tipos de câncer e deficiência de ferro e cobre, além disso, a inalação em excesso pode causar inflamação respiratória e pneumoconiose (REIMANN; CARITAT, 1998; PLUMLEE; ZIEGEL, 2003).

Para a população em geral, a alimentação representa a principal fonte de exposição ao Co. Já trabalhadores de indústrias, dependendo da atividade que realizam, poderão ter como principais vias de exposição a respiratória e a dérmica, uma vez que podem se expor ao pó do metal puro e/ou a poeiras contendo óxidos ou sais de Co (ALVES; DELLA ROSA, 2003).

Para plantas leguminosas como a soja, o Co é absorvido pelas raízes como  $\text{Co}^{2+}$  e é essencial para a fixação do  $\text{N}_2$ , participando da síntese de cobamida e da leghemoglobina nos nódulos e, portanto, sua carência pode ocasionar deficiência de nitrogênio e consequente clorose total, seguida de necrose nas folhas mais velhas (SFREDO; OLIVEIRA, 2010).

O excesso de Co diminui a absorção de ferro, portanto os sintomas de toxicidade de cobalto são semelhantes aos de deficiência de ferro, ou seja, folhas cloróticas na parte superior e atrofiamento das plantas (SFREDO; OLIVEIRA, 2010).

## 2.2 MANGANÊS

### 2.2.1 Físico-química e ocorrência

O manganês tem como símbolo Mn, número atômico: 25, massa atômica relativa: 54,94u e densidade:  $7,47\text{g cm}^{-3}$ , é um dos metais pesados mais abundantes

na litosfera e ocorre naturalmente, compreende cerca de 0,1% da crosta terrestre. É o décimo segundo elemento e o quinto metal mais abundante, não existe na natureza como forma elementar, mas principalmente na forma de óxidos, carbonatos, silicatos e em minerais. (ATSDR, 2012).

A sua concentração em rochas varia de 350 a 2000 mg kg<sup>-1</sup>, em torno de 400 mg kg<sup>-1</sup> nas rochas graníticas e 1600 mg kg<sup>-1</sup> em rochas ultrabásicas, seus teores mais elevados são encontradas em rochas máficas, estando fortemente associado com Fe em processos geoquímicos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; SINGH, 2005).

Embora o Mn ocorra em solos predominantemente como óxidos amorfos e hidróxidos, alguns minerais cristalinos como a Pirolusita ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>), Manganita ( $\gamma$ -MnOOH), Haumanita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Lioforita (provável de ocorrer em solos ácidos e neutros) e Birnessita (aparentemente associada a solos alcalinos), (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007) também está presente na maioria dos minérios de ferro no qual sua concentração varia de 50 a 350 g kg<sup>-1</sup> (SINGH, 2005).

As principais fontes antropogênicas de Mn ao meio ambiente são as descargas de águas residuais municipais, lodo de esgoto, a mineração e o processamento de minerais, as emissões provenientes da produção de ligas de aço e ferro, a combustão de combustíveis fósseis e em menor proporção, de aditivos de combustível (HOWE; MALCOLM; DOBSON, 2004).

O Mn existe na forma inorgânica e orgânica. Além de ser um ingrediente essencial no aço, o Mn inorgânico é usado na produção de pilhas secas, fogos de artifício, na indústria química, na indústria de couro e têxtil, como fertilizante, em cosméticos e em determinadas tintas, já o Mn orgânico é encontrado em fungicidas e aditivos de óleo combustível. (ATSDR, 2012).

A concentração média de Mn na água do mar é de cerca de 2 µg L<sup>-1</sup> e na água doce varia de 1 a 200 µg L<sup>-1</sup>, mas geralmente, a contribuição da água potável para a ingestão diária total deste elemento é pequena em comparação com os alimentos (BARCELOUX, 1999b). A USEPA (2004) recomenda que a concentração máxima de Mn na água potável seja 50 µg L<sup>-1</sup>, para evitar cor e sabor indesejáveis.

Alguns compostos de Mn são facilmente solúveis em água, fazendo com que a exposição humana também possa ocorrer pela ingestão de água contaminada, no entanto, o Mn na água de superfície pode oxidar ou adsorver as partículas de sedimento e precipitar (ŠARIC; LUCCHINI, 2007).

### 2.2.2 Manganês no solo

Os ciclos do Mn no solo envolvem as formas divalente, trivalente e tetravalente do metal, havendo um equilíbrio dinâmico entre elas. O Mn participa de diversas reações nos solos, incluindo oxidação e redução, precipitação, troca iônica, adsorção específica e sua distribuição entre solução e fase sólida está fortemente relacionada com o pH e as características dos ligantes e da superfície (NORVELL, 1988).

Quanto maior o pH, menor é a concentração de Mn na solução do solo, pois há o aumento da adsorção específica e precipitação desse metal (ERNANI, 2008). Em solos com baixa provisão de oxigênio, ocorrem reações de redução de Mn, aumentando a sua concentração na solução do solo (ERNANI, 2008). Portanto, em solos com baixo pH e/ou baixa disponibilidade de oxigênio, o Mn estará mais propenso à lixiviação.

A solubilidade do manganês é geralmente baixa em solo com alto teor de matéria orgânica e pH superior a 6,0, pois com alto pH o Mn forma complexos com a matéria orgânica (McBRIDE, 1994).

Durante o intemperismo, o Mn é oxidado e pode ser mobilizado, os óxidos de Mn são reprecipitados e concentrados em formas de minerais de Mn secundários, muitas vezes em formas de concreções e nódulos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Outros processos envolvendo Mn no solo incluem a redução direta de óxidos de manganês particulados em ambientes aeróbios por produtos orgânicos, com ou sem luz ultravioleta e drenagem ácida (HOWE; MALCOLM; DOBSON, 2004).

A variação de conteúdo de Mn de superfície solos está associada positivamente com teores de argila. No entanto, os níveis de Mn mais elevados são frequentemente encontrados em solos derivados de rochas máficas, em solos ricos em ferro e/ou matéria orgânica e em solos de regiões áridas ou regiões climáticas semi-áridas. (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Nos solos brasileiros o teor de manganês varia entre 10 a 4000 mg kg<sup>-1</sup> (MALAVOLTA, 1980).

Solos com concentrações de Mn abaixo de 500 mg kg<sup>-1</sup> estão associados a baixos níveis deste metal na vegetação (MARTINS; LIMA, 2001).

### 2.2.3 Importância do Mn para os seres vivos

O Mn é um elemento essencial aos seres vivos, sendo necessário para a formação óssea e de cartilagem, ajuda na manutenção de mitocôndrias e produção de glicose, desempenha papel fundamental na cicatrização de feridas, além de ser cofator de grande variedade de enzimas. (ATSDR, 2012).

Em um estudo realizado por Friedman et.al (1986), onde foram avaliados homens que se alimentaram com uma dieta deficiente em Mn, a maioria deles, ao final do período de análise reclamaram de prurido nas pernas, cotovelos e tórax, erupção cutânea no tronco e virilha, além de apresentarem alterações bioquímicas como: diminuição do colesterol plasmático, aumento do cálcio, fósforo, fosfatase alcalina no soro e diminuição do hematócrito, porém sem se desviar dos valores normais.

Efeitos adversos podem resultar tanto pela deficiência quanto da superexposição a esse elemento. A exposição aguda ao manganês pode levar a manganismo, distúrbios neurológicos, psicológicos e pneumonite e a ingestão em excesso pode levar a cirrose hepática (PLUMLEE; ZIEGLER, 2003).

Apesar de o Mn ser liberado antropicamente para o ar em emissões industriais, queima de combustíveis fósseis e erupções vulcânicas (ATSDR, 2012), a população em geral é exposta ao metal principalmente através da ingestão de alimentos. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que adultos consomem entre 0,7 e 10,9 mg de manganês por dia na dieta, com entradas mais altas para os vegetarianos que podem consumir uma maior proporção de nozes, leguminosas e grãos ricos neste elemento (WHO, 2004).

Plantas com deficiência de Mn apresentam crescimento lento e baixa resistência a doenças e geada. Os sintomas da falta desse elemento são: primeiramente clorose em folhas mais jovens e posteriormente manchas necróticas, avermelhadas e acastanhadas nas folhas e escurecimento das raízes. Os cultivares mais sensíveis à deficiência de Mn são aveia e ervilha. (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O excesso de manganês prejudica principalmente as atividades de algumas enzimas, hormônios e a síntese de aminoácidos. Entre as plantas cultivadas, os cereais, as leguminosas e as batatas são os mais sensíveis ao excesso de Mn no solo (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Determinar os teores naturais de Co e Mn em 56 perfis de solos representativos de SC, para que possam ser estabelecidos os respectivos VRQ para o estado.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Obter os teores de Co e Mn observando os diferentes materiais de origem e classes de solo;

Correlacionar os valores de Co e Mn com atributos físicos e químicos dos solos;

Comparar os resultados desse estudo com valores já estabelecidos para solos de outros estados brasileiros.

### **4 HIPÓTESES**

Os solos jovens derivados de rochas máficas apresentam os maiores teores de Co e Mn;

Há correlação significativa entre os teores naturais de Co e Mn e os atributos físicos e químicos dos solos.

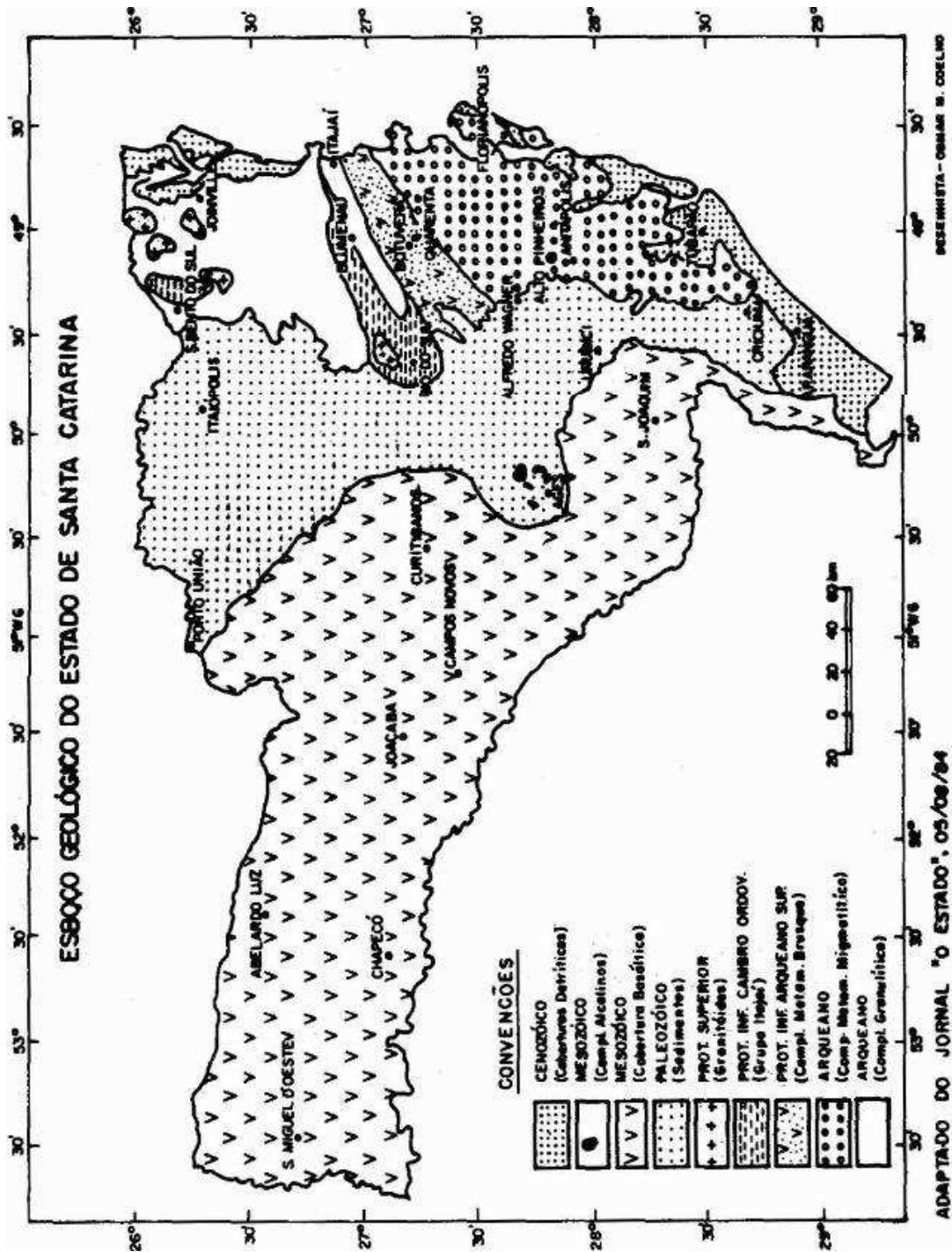
## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

O estado de Santa Catarina está localizado na região sul do Brasil, possui 95,4 mil km<sup>2</sup>, correspondente a 1,1% da área total brasileira e apresenta grande diversidade geológica, com sedimentos recentes, uma faixa de rochas magmáticas e metamórficas mais antigas, sucessão das rochas sedimentares gondwânicas e derrames de lavas básicas, intermediárias e ácidas (SCHEIBE, 1986a).

Afloram em Santa Catarina as seguintes rochas: migmatitos e granulitos do Arqueano; granitóides, rochas metassedimentares e metamórficas de idade proterozóica; rochas sedimentares gondwânicas paleozóicas da Bacia do Paraná; rochas basálticas, intermediárias e ácidas mesozóicas representadas pelo Planalto da Serra Geral; rochas alcalinas do final do Mesozóico e início do Terciário e os sedimentos de idade cenozóica que compreendem a Planície Costeira (Figura 1) (SCHEIBE, 1986a; SILVA; BORTOLUZZI, 1987).

Para a pesquisa foram utilizadas 107 amostras de um banco de solos do Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), considerando horizontes A e B de 56 perfis provenientes das regiões: Oeste, Encostas Basálticas, Vale do Itajaí, Serra e Região Sul de SC, selecionados pela representatividade e distribuição dentro do estado, de maneira a formar um conjunto heterogêneo quanto aos atributos químicos, físicos e mineralógicos e em áreas não sujeitas à contaminação antropogênica (Quadro 2 e Figura 2). Os perfis foram previamente descritos e classificados por Almeida; Torrent; Barrón (2003); Corrêa (2004); Paes Sobrinho (2005); Almeida; Cararo; Uberti (2009); Bringhenti (2010); Teske (2010), Costa (2012); Lunardi Neto (2012) e Ferreira (2013) (Tabela 1).

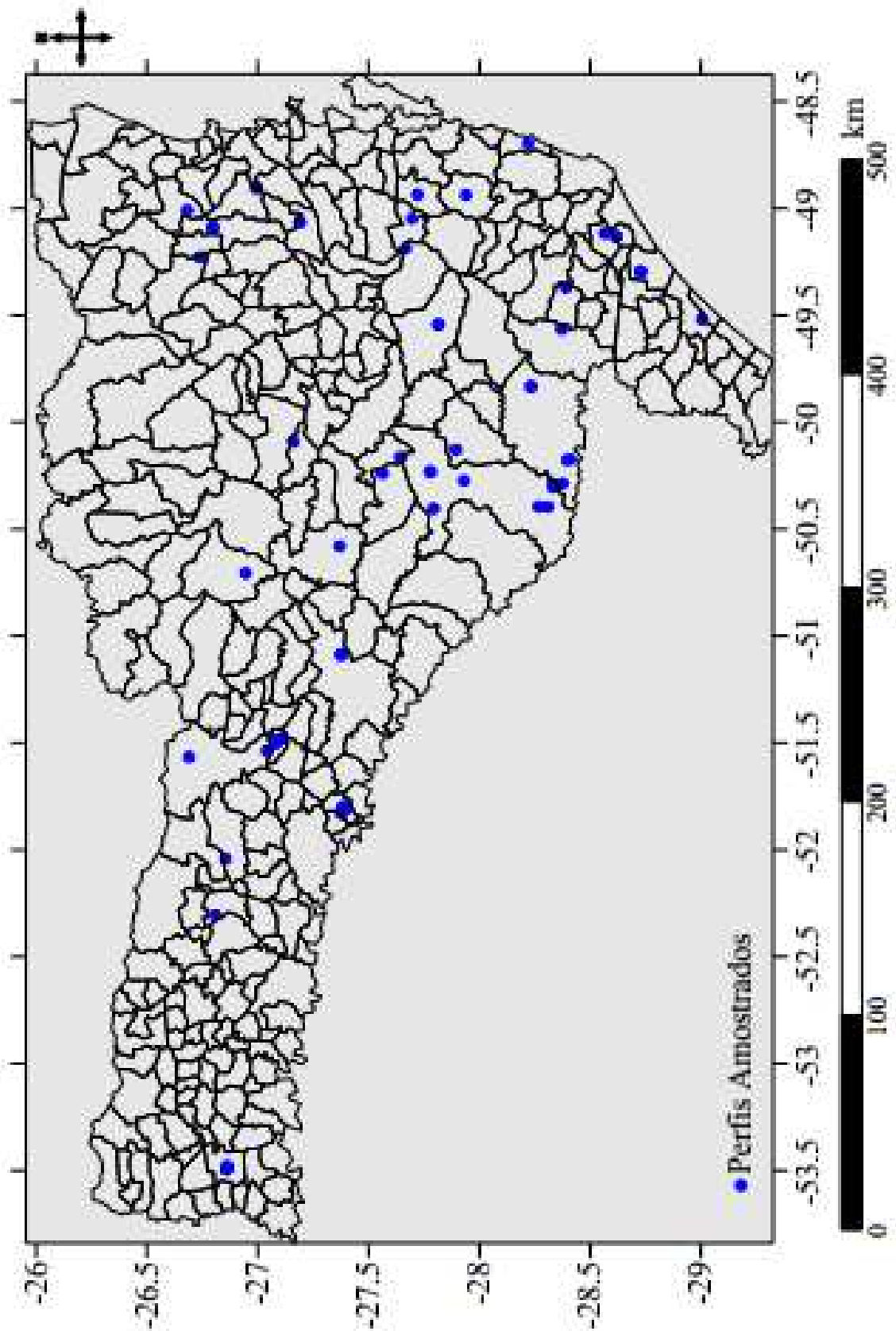
Figura 1 - Geologia do Estado de Santa Catarina



Fonte: SCHEIBE, 1986a.



Figura 2 - Mapa com a localização dos 56 perfis amostrados no estado de SC.



Fonte: SOUZA, 2015.

Quadro 2 – 56 perfis de solo representativos de Santa Catarina, classes de solo, material de origem e município de coleta da amostra (Continua).

<b>Material de Origem</b>	<b>Perfil</b>	<b>Classe de Solo</b>	<b>Município</b>
Andesito basalto	NBDIST	Nitossolo Bruno Distroférico típico	Água Doce
Arenito e siltito	AVADLL	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Lauro Müller
Arenito e siltito	AVADLLL	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Lauro Müller
Argilitos e siltitos	ABAAHNS	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico húmico nitossólico (sômbrico)	Alfredo Wagner
Basalto	CHEAFTD	Chernossolo Argilúvico Férrico típico	Descanso
Basalto	CHEAFTI	Chernossolo Argilúvico Férrico típico	Ipira
Basalto	NLECHE	Neossolo Litólico Eutrófico chernossólico	Ipira
Basalto	AAET	Argissolo Amarelo Eutrófico típico	Ipira
Basalto	NVDT	Nitossolo Vermelho Distroférico típico	Lages
Basalto	NVAT	Nitossolo Vermelho Alítico típico	Lages
Basalto	NVECHE	Nitossolo Vermelho Eutrófico chernossólico	Descanso
Basalto	CHAPETL	Cambissolo Háptico Eutrófico típico	Luzerna
Basalto	CHAPETD	Cambissolo Háptico Eutrófico típico	Descanso
Basalto	CHEHFT	Chernossolo Háptico Férrico típico	Descanso
Basalto	NVETI	Nitossolo Vermelho Eutrófico típico	Ipira
Basalto	NVETL	Nitossolo Vermelho Eutrófico típico	Luzerna
Basalto	CHUMDOS	Cambissolo Húmico Distrófico organossólico (sômbrico)	Bom Jardim da Serra
Basalto	NBDT	Nitossolo Bruno Distrófico típico	Painel
Basalto	CHUMDTB	Cambissolo Húmico Distrófico típico	Lages
Basalto	NHAPDTB	Nitossolo Háptico Distrófico típico	Luzerna
Basalto	LBVF	Latossolo Bruno Vermelho férrico	Campos Novos
Basalto	LVF	Latossolo Vermelho Distroférico húmico	Faxinal dos Guedes
Basalto	LBRU	Latossolo Bruno	Curitibanos
Basalto	LVDHLR	Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico	Campos Novos
Basalto	NBDR	Nitossolo Bruno Distrófico rúbrico	Lebon Regis

Quadro 2 – 56 perfis de solo representativos de Santa Catarina, classes de solo, material de origem e município de coleta da amostra (Continuação).

<b>Material de Origem</b>	<b>Perfil</b>	<b>Classe de Solo</b>	<b>Município</b>
Fonolito	CHAP	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico	Lages
Fonolito	NEOSL	Neossolo Regolítico Húmico típico	Lages
Fonolito porfirítico	CHALUT	Cambissolo Háplico Alumínico típico	Lages
Granito	NRET	Neossolo Regolítico Eutrófico típico	Sangão
Granito	CHAPDT	Cambissolo Háplico Distrófico típico	Treze de Maio
Granito	AVADT	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	Sangão
Granito e Granulito	AVAS	Argissolo Amarelo Distrófico típico	Rancho Queimado
Granulito máfico	AVAATL	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico típico	Luiz Alves
Granulito máfico	AVAATB	Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico	Blumenau
Horblendito	AADT	Argissolo Amarelo Distrófico típico	Pomerode
Metaarenito	AVAATG	Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico	Gaspar
Micaxisto	AAAT	Argissolo Amarelo Alítico típico	Botuverá
Migmatito	AVADLA	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Águas Mornas
Migmatito	AVADLS	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	São Bonifácio
Olivina melilitito	CHEHOT	Chernossolo Háplico Órtico típico	Palmeira
Riodacito	CHALUU	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico	Lages
Riodacito	CHUMDTR	Cambissolo Húmico Distrófico típico	Lages
Riodacito	NHAPDTR	Nitossolo Háplico Distrófico típico	Luzerna
Riodacito	NLAH	Neossolo Litólico Álico húmico	São Joaquim
Riodacito	CHAPALI	Cambissolo Háplico Alítico típico	Lages
Riodacito	NBDHLR	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbico	Ponte Serrada
Riodacito	CHALUUU	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico	Lages
Riodacito	CHAPALII	Cambissolo Háplico Alítico típico	Lages
Riodacito	CHAPALIL	Cambissolo Háplico Alítico típico	Lages

Quadro 2 – 56 perfis de solo representativos de Santa Catarina, classes de solo, material de origem e município de coleta da amostra (Conclusão).

<b>Material de Origem</b>	<b>Perfil</b>	<b>Classe de Solo</b>	<b>Município</b>
Sedimentos arenosos	NEOSI	Neossolo Quartzarênico Órtico típico	Imbituba
Sedimentos arenosos	NEQUART	Neossolo Quartzarênico Órtico típico	Araranguá
Sienito porfirítico	CHAPAT	Cambissolo Húmico Alúminico típico	Lages
Siltito	CHIST	Cambissolo hístico	Otacílio Costa
Siltito e arenito	AVDS	Argissolo Vermelho Distrófico (sômbrico)	Içara
Siltito e arenito	AVDSS	Argissolo Vermelho Distrófico (sômbrico)	Içara
Siltito e arenito	AVDSI	Argissolo Vermelho Distrófico (sômbrico)	Içara

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Tabela 1 - Atributos físicos e químicos dos 56 perfis de solos estudados (Continua).

<b>Perfil</b>	<b>Relação Silte/Argila</b>	<b>Areia (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH (água)</b>	<b>SB (cmolc kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>V (%)</b>
NBDIST	0,48	151	5,16	2,26	20,99
AVADLL	0,28	490	4,72	1,1	25,19
AVADLLL	0,28	490	4,72	1,1	25,19
ABAAHNS	0,60	286	4,6	0,75	4,53
NBDT	0,35	104	5,18	1,24	10,69
NBDR	0,36	30	4,89	2,12	12,31
LVDHLR	0,22	13	4,75	0,94	7,33
CHUMDTB	0,37	165	5,08	1,06	13,25
CHUMDOS	0,66	327	5,1	0,75	6,31
NVDT	0,33	148	4,6	5,65	31,61
NVAT	0,16	122	4,9	6,4	40,24
LVF	0,36	73	4,8	4,1	23,36
LBVF	0,22	17	4,75	0,9	7,07
LBRU	0,21	28	4,8	0,55	5,41

Tabela 1 - Atributos físicos e químicos dos 56 perfis de solos estudados (Continuação).

<b>Perfil</b>	<b>Relação Silte/Argila</b>	<b>Areia (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH (água)</b>	<b>SB (cmolc kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>V (%)</b>
CHAPETD	0,39	221	5,03	8,3	65,11
CHEAFTD	0,88	219	5,74	27,16	91,82
CHEHFT	1,00	310	6,21	27,82	92,77
NVECHE	0,30	123	5,48	12,18	82,59
NVETI	0,96	110	5,75	12,84	76,29
CHEAFTI	1,22	228	5,94	21,15	87,33
AAET	0,66	225	6,43	18,37	91,95
NLECHE	2,07	140	5,5	19,15	82,61
NHAPDTB	0,48	58	4,74	4,4	31,73
CHAPETL	0,47	355	5,05	5,64	41,02
NVETL	0,88	145	5,45	6,14	63,02
NEOSL	0,25	300	4,77	4,31	28,2
CHAP	0,50	205	4,63	1,92	13,8
CHALUT	0,43	200	4,63	1,09	11,03
NRET	1,34	625	4,08	1,44	58,3
CHAPDT	0,33	438	4,71	0,49	11,04
AVADT	0,42	408	4,52	0,37	12,85
AVAS	0,93	210	4,5	0,65	8,33
AVAATL	0,43	325	4,91	3,94	28,06
AVAATB	0,37	437	4,29	3,56	26,59
AADT	0,57	493	5,65	2,51	28,75
AVAATG	0,19	393	4,04	2,21	18,98
AAAT	0,51	412	4,74	5,38	36,49
AVADLA	0,35	344	4,61	0,41	10,73
AVADLS	0,50	325	4,79	1,06	17,14
CHEHOT	1,65	365	6,37	8,06	62,50

Tabela 1 - Atributos físicos e químicos dos 56 perfis de solos estudados (Conclusão).

<b>Perfil</b>	<b>Relação Silte/Argila</b>	<b>Areia (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH (água)</b>	<b>SB (cmolc kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>V (%)</b>
NBDHLR	0,31	74	4,85	3,95	26,36
CHALUU	0,43	145	4,84	4,68	26,95
CHAPALI	0,30	106	4,14	1	6,27
CHALUUU	0,42	82	3,95	1,5	6,76
CHUMDTR	0,37	118	3,95	0,95	9,14
CHAPALII	0,43	85	4,45	1,65	5,38
CHAPALIL	0,48	104	4,48	1,55	10,48
NLAH	0,69	195	4,25	1,90	6,07
NHAPDTR	0,28	64	4,75	1,60	17,12
NEOSI	0,67	930	6,21	-	-
NEQUART	0,97	935	4,35	-	-
CHAPAT	0,48	150	4,4	1,89	12,45
CHIST	0,58	261	4,27	0,30	1,63
AVDS	0,30	478	4,88	1,32	27,6
AVDSS	0,30	478	4,88	1,32	27,6
AVDSI	0,26	585	4,65	1,40	29,3

Fonte: Os atributos físicos e químicos apresentados nesta tabela foram obtidos por Almeida et al. (2003); Corrêa (2004); Paes Sobrinho (2005); Almeida et al. (2009); Bringhamti (2010); Teske (2010); Costa (2012); Lunardi Neto (2012) e Ferreira (2013).

As amostras de solo foram moídas em gral de ágata e tamisadas em peneira 145 mm. A abertura das amostras ocorreu no Laboratório de Levantamento e Análise Ambiental no CAV, utilizando-se o método *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) 3050B (USEPA, 1996).

A digestão ocorreu em bloco digestor utilizando-se de 1g de cada amostra de solo, com adições sequências de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 65% P.A. e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 130 vol P.A. Os extratos foram filtrados, usando-se papel filtro quantitativo e armazenados em tubos Falcon.

Todas as digestões foram feitas em duplicata e em cada bateria foi incluída uma amostra referência Standard Reference Materials (SRM) 2709 A, San Joaquin

Soil, certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) e uma amostra em branco para cálculo do Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQM).

O LDQM foi calculado segundo a equação  $LDQM = Fd \times (M \pm t \times s)$  (APHA, 2005), onde  $Fd$  é o fator de diluição das amostras,  $M$  é a média das provas em branco,  $t$  é o valor t-Student para um intervalo de confiança de 99%, em função do número de graus de liberdade de medições repetidas e  $s$  é o desvio padrão das provas em branco.

Os teores de Co e Mn foram determinados por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Os parâmetros operacionais do equipamento foram os recomendados pelo fabricante.

As taxas de recuperação da amostra referência SRM 2709 para Co e Mn obtidos após abertura pelo método 3050 B e quantificação em ICP OES são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Teores recuperados e certificados de cobalto e manganês para amostra referência SRM 2709 e LDQM.

Elemento	Teor recuperado <sup>1</sup>	Teor Certificado <sup>2</sup>	Recuperação <sup>3</sup>	LDQM
	----- mg kg <sup>-1</sup>	-----	%	mg kg <sup>-1</sup>
Co	8,29	12,8 ± 0,2	65	1,83
Mn	409,4	529 ± 18	77	1,94

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

<sup>1</sup> Teores obtidos após abertura da amostra referência SEM 2709 pelo método USEPA 3050B e quantificação ICP OES;

<sup>2</sup> Teores certificados NIST SRM 2709;

<sup>3</sup> Cálculo da porcentagem de recuperação obtido pelo cálculo: %recuperada = [(teor certificado \* 100) / teor recuperado]

As análises estatísticas foram conduzidas utilizando-se o programa SAS. Os resultados foram submetidos à análise de variância e teste de Scott-Knott, a partir da transformação logarítmica dos valores de Co e Mn. Para todos os testes, foi considerado o nível de 5% de significância. Os teores de Co e Mn encontrados

também foram avaliados pela correlação de Pearson, utilizando-se as variáveis areia, relação silte/argila, pH (potencial Hidrogeniônico), soma de bases (SB) e valor de saturação de bases (V%).



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 COBALTO

Os teores de Co encontrados para os diferentes solos encontram-se na tabela 3. Foi verificada diferença significativa entre as classes de solo, não sendo observada variação significativa entre horizontes e nem na interação classe de solo versus horizonte.

Tabela 3 - Teores médios de Co para os 56 perfis de solo analisados (Continua).

Grupo	Material de Origem	Perfil	Teores de Co (mg kg <sup>-1</sup> )
A	Basalto	CHEAFTI	135,68 a
	Basalto	CHEAFTD	99,59 a
	Basalto	NLECHE	93,98 a
	Basalto	AAET	85,37 a
	Basalto	NVDT	83,48 a
	Basalto	NVAT	82,02 a
	Basalto	NVETI	75,91 a
	Olivina melilitito	CHEHOT	71,70 a
	Basalto	CHAPETD	69,16 a
	Andesito basalto	NBDIST	64,72 a
	Basalto	NVECHE	64,26 a
	Basalto	CHEHFT	57,73 a
	Basalto	CHAPETL	57,09 a
B	Basalto	NVETL	34,59 b
	Basalto	CHUMDOS	29,75 b
	Basalto	NBDT	29,48 b
	Basalto	CHUMDTB	29,26 b
	Basalto	NBDR	27,73 b
	Riodacito	CHALUU	24,61 b
	Basalto	NHAPDTB	23,91 b
	Riodacito	CHAPALII	23,34 b
	Horblendito	AADT	23,05 b
C	Riodacito	NBDHLR	18,80 c
	Basalto	LBVF	15,69 c
	Riodacito	CHAPALIL	15,20 c
	Riodacito	NHAPDTR	14,20 c
	Riodacito	NLAH	13,58 c
	Basalto	LVF	13,25 c
	Riodacito	CHAPALI	13,06 c

Tabela 3 - Teores médios de Co para os 56 perfis de solo analisados (Conclusão).

Grupo	Material de Origem	Perfil	Teores de Co (mg kg <sup>-1</sup> )
C	Riodacito	CHUMDTR	12,93 c
	Granulitomáfico	AVAATL	12,23 c
	Basalto	LBRU	11,79 c
	Arenito e siltito	AVADLLL	11,51 c
	Migmatito	AVADLS	10,78 c
	Basalto	LVDHLR	9,92 c
	Fonolito	NEOSL	9,33 c
	Granito	NRET	9,08 c
	Argilitos e siltitos	ABAAHNS	9,06 c
	Sienitoporfiritico	CHAPAT	8,80 c
	Riodacito	CHALUUU	8,72 c
	Fonolitoporfiritico	CHALUT	8,58 c
	Siltito e arenito	AVDSI	8,31 c
	Siltito e arenito	AVDSS	8,27 c
	Granito	CHAPDT	7,79 c
	Arenito e siltito	AVADLL	7,77 c
	Siltito	CHIST	7,77 c
	Micaxisto	AAAT	7,70 c
	Migmatito	AVADLA	7,51 c
	Granito	AVADT	7,49 c
	Siltito e arenito	AVDS	7,27 c
	Granulitomáfico	AVAATB	6,85 c
	Fonolito	CHAP	6,55 c
	Metaarenito	AVAATG	6,45 c
	Granito e granulito	AVAS	4,90 c
	Sedimentos arenosos	NEOSI	4,49 c
	Sedimentos arenosos	NEQUART	4,82 c

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Nota: Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si.

Para Co houve a formação de três grupos. O grupo A com médias superiores a 57,09 mg kg<sup>-1</sup>, o grupo B com médias entre 34,59 e 23,05 mg kg<sup>-1</sup> e o grupo C com médias inferiores a 18,80 mg kg<sup>-1</sup>.

Os solos do grupo A são derivados dos materiais de origem basalto (135,68 mg kg<sup>-1</sup> a 57,09 mg kg<sup>-1</sup> de Co), andesito basalto (64,72 mg kg<sup>-1</sup> de Co) e olivina melitito (71,70 mg kg<sup>-1</sup> de Co). Isto se deve as altas concentrações de Co em rochas magmáticas básicas, portanto, este elemento geralmente é encontrado em maior quantidade nos solos desenvolvidos a partir destas do que de solos formados sobre

rochas magmáticas ácidas (BARCELOUX, 1999a; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Maiores valores de Co para solos naturais derivados de basalto também foram encontrados por Caires (2009), em Minas Gerais e por Biondi (2010), em Pernambuco.

Ainda dentro do grupo A, pode-se observar que os maiores teores de Co encontrados foram para Chernossolos Argilúvicos Férricos típicos ( $135,68 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $99,59 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Neossolo Litólico Eutrófico chernossólico ( $93,98 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ou seja, solos mais jovens, menos intemperizados, e que tendem a manter maior relação com o material de origem e conseqüentemente apresentar maiores valores naturais de Co (XAVIER, 2013).

O grupo B apresenta na sua maioria solos derivados de basalto, riodacito e horblendito, sendo os solos derivados de basalto os que apresentaram os maiores valores de Co. Os solos derivados de riodacito dividiram-se entre o grupo B e C e apresentaram concentrações de Co variando entre  $24,61 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $8,72 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Dos solos originados de basalto, observa-se que os Latossolos, classe mais intemperizada, com baixa saturação por bases, apresentaram as menores concentrações de Co (variando entre  $15,69 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $9,92 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ficando classificados no grupo C.

Os menores níveis de Co foram encontrados em solos oriundos de sedimentos arenosos ( $4,49 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $4,82 \text{ mg kg}^{-1}$ ), já que são materiais com predominância da fração areia, ou seja, têm menor eficiência na adsorção de metais pesados, devido ao menor número de sítios de ligação (HE et al., 2005; COSTA, 2013) e conseqüentemente são mais pobres em Co.

Os teores médios de Co encontrados para Argissolos catarinenses ( $8,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e para Cambissolos ( $13,06 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foram semelhantes aos encontrados por Caires (2009) para solos de Minas Gerais de  $9,44 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $14,85 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente.

As concentrações de Co encontrados neste trabalho foram bastante superiores aos encontrados por Biondi (2010) para solos naturais de Pernambuco, pois 65% dos teores de Co naquele estado tiveram valores inferiores a  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Apesar da autora ter associado maiores valores para solos que continham basalto em sua composição ou solos menos intemperizados, o maior valor de Co encontrado no referido trabalho foi  $15,66 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Os teores encontrados neste estudo também diferiram dos encontrados por Costa (2013) para solos naturais do Rio Grande do Norte, onde o valor máximo foi de 51,86 mg kg<sup>-1</sup> de Co e dos encontrados por Santos (2011) para solos do Mato Grosso e Rondônia, que variaram entre 16,5 e 39,0 mg kg<sup>-1</sup>.

Essas variações entre os teores de Co encontrados pelos diferentes autores nos estudos com solos naturais do Brasil fortalece a afirmação de que é necessário determinar os teores naturais dos metais pesados para cada local, devido as diversidades geológicas, geomorfológicas e pedológicas do país.

Na tabela 4 são apresentados os valores orientadores de Co de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009.

Tabela 4 - Valores investigação (VI) para diferentes cenários e valor de prevenção (VP) de Co definidos pelo CONAMA (2009)

<b>Substância</b>	<b>VI Agrícola</b>	<b>VI Residencial</b>	<b>VI Industrial</b>	<b>VP</b>
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----			
Cobalto	35	65	90	25

Fonte: Adaptado de CONAMA (2009).

Comparando esses valores com os encontrados para os solos naturais de SC pode-se constatar que 18 solos naturais catarinenses ultrapassaram o valor de prevenção, 13 solos o valor de investigação em cenário agrícola, 9 solos o valor de investigação em cenário residencial e 3 solos o valor de investigação em cenário industrial estabelecidos por tal resolução.

Os VP e VI de Co apresentados na Resolução CONAMA 420/09 foram copilados da CETESB (2001), os quais foram obtidos a partir de teste ecotoxicológicos e modelos matemáticos de avaliação de risco, em diferentes cenários, porém com solos distintos dos encontrados em SC.

## 6.2 MANGANÊS

Os teores de Mn encontrados para os diferentes solos são apresentados na tabela 5. Os resultados evidenciam que houve diferença significativa entre as classes de solo. Não foi observada variação significativa entre horizontes e nem na interação classe de solo versus horizonte.

Tabela 5 - Teores médios de Mn para os 56 perfis de solo analisados (Continua).

Grupo	Material de Origem	Perfil	Teores de Mn (mg kg <sup>-1</sup> )
A	Basalto	CHEAFTI	3871,58 a
	Basalto	CHEAFTD	3715,80 a
	Basalto	AAET	2885,14 a
	Fonolito porfirítico	CHALUT	2522,62 a
	Basalto	NVDT	2519,83 a
	Basalto	NLECHE	2290,82 a
	Basalto	NVAT	2072,16 a
	Basalto	NVETI	1930,17 a
	Olivina melítico	CHEHOT	1735,85 a
	Basalto	NVECHE	1700,99 a
	Basalto	CHAPETL	1551,28 a
	Basalto	CHEHFT	1544,43 a
	Andesito basalto	NBDIST	1345,46 a
	Horblendito	AADT	1169,60 a
	Basalto	CHAPETD	1114,39 a
	Fonolito	NEOSL	1043,42 a
	Arenito e siltito	AVADLL	933,16 a
	Basalto	NVETL	798,54 a
	Fonolito	CHAP	754,13 a
	Basalto	NHAPDTB	624,32 a
Riodacito	CHAPALII	599,65 a	
B	Granito	NRET	492,79 b
	Arenito e siltito	AVADLLL	491,54 b
	Sienitoporfirítico	CHAPAT	449,30 b
	Riodacito	CHALUU	412,92 b
	Basalto	CHUMDTB	378,90 b
	Riodacito	CHAPALIL	307,31 b
	Basalto	NBDT	300,89 b

Tabela 5 - Teores médios de Co para os 56 perfis de solo analisados (Conclusão).

Grupo	Material de Origem	Perfil	Teores de Mn (mg kg <sup>-1</sup> )
B	Basalto	LVDHLR	287,23 b
	Basalto	NBDR	274,05 b
	Riodacito	NLAH	258,52 b
	Basalto	CHUMDOS	257,96 b
	Basalto	LBVF	256,46 b
	Basalto	LVF	209,12 b
	Granito	AVADT	207,57 b
	Riodacito	NHAPDTR	204,17 b
	Riodacito	CHALUUU	193,50 b
	Riodacito	CHUMDTR	192,04 b
	Riodacito	NBDHLR	179,04 b
	Basalto	LBRU	158,00 b
	Granito	CHAPDT	135,60 b
	Riodacito	CHAPALI	101,94 b
C	Siltito e arenito	AVDSS	84,86 c
	Siltito e arenito	AVDS	71,78 c
	Migmatito	AVADLS	74,87 c
	Siltito	CHIST	59,17 c
	Sedimentos arenosos	NEQUART	57,76 c
	Siltito e arenito	AVDSI	56,45 c
	Micaxisto	AAAT	55,64 c
	Granulitomáfico	AVAATL	44,76 c
	Argilitos e siltitos	ABAAHNS	41,11 c
	Migmatito	AVADLA	39,89 c
	Sedimentos arenosos	NEOSI	39,46 c
	Granulitomáfico	AVAATB	25,22 c
	Granito e granulito	AVAS	22,60 c
	Metaarenito	AVAATG	17,19 c

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Nota: Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si.

Para Mn houve a formação de três grupos. O grupo A com médias superiores a 599,65 mg kg<sup>-1</sup>, o grupo B com médias entre 492,79 e 101,94 mg kg<sup>-1</sup> e o grupo C com médias inferiores a 84,86 mg kg<sup>-1</sup>.

Os grupos A e B contém os solos originários de basalto e estes apresentaram teores de Mn que variaram de 3871,58 mg kg<sup>-1</sup> a 158,00 mg kg<sup>-1</sup>. Os maiores teores encontrados foram em dois Chernossolos Argilúvico Férrico típico (3871,58 mg kg<sup>-1</sup> e 3715,80 mg kg<sup>-1</sup>) e os menores nos Latossolos (287,23 mg kg<sup>-1</sup>, 256,46 mg kg<sup>-1</sup>, 209,12 mg kg<sup>-1</sup> e 158,00 mg kg<sup>-1</sup>). Como foi possível perceber, para um mesmo material de origem, solos mais jovens apresentaram maiores teores de Mn que solos

mais intemperizados, pois ambientes de intemperismo menos intenso possibilitam maior concentração e manutenção de Mn no sistema solo (Biondi, 2010). Além disso, os Chernossolos apresentaram maior valor de pH e por isso há maior adsorção específica e precipitação de manganês e conseqüentemente menor concentração na solução do solo (ERNANI, 2008) e, portanto, menor lixiviação desse metal. As diferenças entre pH e grau de intemperismo dos solos podem ser responsáveis pelas grandes variações nos teores de Mn entre solos oriundos de basalto.

Altas concentrações de Mn também foram observadas nos solos provenientes de andesito basalto (1345,46 mg kg<sup>-1</sup>) e olivina melítico (1735,85 mg kg<sup>-1</sup>). Assim como o Co, o teor de Mn é alto em rochas máficas, o que explica que a maior parte dos teores naturais deste elemento em solos originários destas rochas seja alta (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; SINGH, 2005). Maiores valores de Mn para solos naturais derivados de basalto também foram encontrados por Caires (2009). Biondi (2010) encontrou teores superiores de Mn para solos procedentes de rochas máficas.

Os solos que possuem riodacito, rocha intermediária, como material de origem, apresentaram níveis de Mn variando entre 599,65 mg kg<sup>-1</sup> e 179,04 mg kg<sup>-1</sup>, ficando quase todos classificados no grupo B.

Já os solos originários de sedimentos arenosos apresentaram baixos níveis de concentração de Mn (57,76 mg kg<sup>-1</sup> e 39,46 mg kg<sup>-1</sup>), pois têm menor eficiência na imobilização de metais (HE et al., 2005), e conseqüentemente são mais pobres nestes.

As concentrações médias de Mn encontradas para Cambissolos catarinenses (395,91 mg kg<sup>-1</sup>) foram semelhantes as encontradas por Caires (2009) para Cambissolos de Minas Gerais (386,48 mg kg<sup>-1</sup>). Já para os Argissolos não houve semelhança, 65,66 mg kg<sup>-1</sup> para SC e 248,67 mg kg<sup>-1</sup> para MG.

Os resultados de Biondi (2010) para solos naturais de Pernambuco também foram diferentes, pois cerca de 70% dos horizontes tiveram teores inferiores a 200 mg kg<sup>-1</sup>, apesar de a autora ter associado maiores teores para solos oriundos rochas máficas e solos menos intemperizados, o maior teor encontrado de Mn foi 609,58 mg kg<sup>-1</sup>. Costa (2013) evidenciou valores discrepantes para solos naturais do Rio Grande do Norte, onde o máximo foi de 1,46 mg kg<sup>-1</sup> de Mn.

Essas variações entre os teores de Mn encontrados pelos diferentes autores nos solos avaliados nas respectivas regiões, assim como para o Co, enfatiza a

afirmação de que é necessário determinar os teores naturais dos metais pesados para cada região.

Na lista de valores de prevenção e investigação da Resolução CONAMA 420/2009 não constam valores de Mn, assim como de alumínio e ferro para solos, pois segundo consenso nas oficinas de trabalho do II Seminário Internacional sobre qualidade de solos e águas subterrâneas, estes metais encontram-se naturalmente em altas concentrações nos solos tropicais (CETESB, 2001).

### 6.3 CORRELAÇÃO ENTRE OS TEORES DE COBALTO E MANGANÊS E CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS ESTUDADOS

Para identificar atributos dos solos que contribuíram nos teores dos metais deste estudo, foi realizada a análise de correlação de Pearson (Tabela 6).

Tabela 6 - Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de Mn e Co e os atributos do solo

	<b>Mn</b>	<b>Co</b>
<b>Co</b>	0,880734	1
<b>Areia</b>	-0,08844	-0,18381
<b>silte/argila</b>	0,420047	0,472113
<b>pH</b>	-0,00638	-0,00229
<b>SB</b>	0,611387	0,628635
<b>V</b>	0,736238	0,775331

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

O Mn e o Co tiveram correlação positiva, o que demonstra elevada afinidade geoquímica entre ambos. Óxidos de ferro e manganês, juntamente com alguns atributos do solo, funcionam como adsorventes químicos para metais pesados em solos minerais, uma vez que têm alta capacidade de adsorção e ampla distribuição nos solos (COSTA, 2013). Biondi (2010) destaca a importância do Fe e Mn em estudos de geoquímica, uma vez que estes são constituintes principais de rochas, podendo, inclusive, indicar indiretamente os teores de outros metais pesados.

A areia não apresentou correlação significativa com nenhum dos elementos pesquisados.

A relação silte/argila teve correlação significativa e positiva com Mn e Co. Esta relação é usada para avaliar o estágio de intemperismo dos solos de região tropical



(EMBRAPA, 2013), onde menores valores indicam solos mais intemperizados. Isto é uma evidencia de que a intemperização do solo é um dos responsáveis pelos baixos níveis de Co e Mn.

Mn e Co tiveram forte correlação positiva com a soma e saturação de bases, possivelmente porque solos mais jovens possuem alta SB e V% devido a sua menor lixiviação, mantendo assim maiores concentrações desses metais.

Os maiores teores de Co foram encontrados em dois Chernossolos Argilúvicos Férricos típicos ( $135,68 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $99,59 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Neossolo Litólico Eutrófico chernossólico ( $93,98 \text{ mg kg}^{-1}$ ), solos jovens, com relação silte/argila 1,22; 0,88 e 2,07, respectivamente e com alto valor de saturação por bases 87,33; 91,82 e 82,61 respectivamente. Maiores concentrações de Mn foram determinadas em dois Chernossolos Argilúvicos Férricos típicos ( $3871,58 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $3715,80 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Argissolo Amarelo Eutrófico típico ( $2885,14 \text{ mg kg}^{-1}$ ), solos com alto saturação por base 87,33; 91,82 e 91,95 respectivamente e relação silte/argila 1,22; 0,88 e 0,66 respectivamente. Sendo assim, percebe-se que solos mais jovens, com menor grau de intemperização, apresentam maiores valores de Co e Mn.

Esperava-se que as concentrações dos metais se correlacionassem com o pH, uma vez que este atributo influencia na adsorção tanto do Co (FORBES; POSNER; QUIRK, 1976; REIMANN; CARITAT, 1998), quanto do Mn (NORVELL, 1988; ERNANI, 2008), porém Mn e Co não apresentaram correlações significativas com o pH, o que pode indicar que o material de origem e o grau de intemperismo dos solos exerceram maior influência nos teores desses metais.

## 7 CONCLUSÃO

Em geral, os maiores teores de Co e Mn foram observados em solos originados de rochas básicas, em especial máficas e com menor grau de intemperismo.

Relação silte/argila, soma de bases e saturação de bases se correlacionaram positivamente com os metais estudados.

Teores naturais de Co e Mn em solos catarinenses, diferiram dos encontrados por outros autores para diferentes estados brasileiros, confirmando a necessidade de obtenção de valores de referência para cada estado.

Os teores de Co e Mn apresentados neste trabalho poderão ser utilizados para definição dos Valores Referência de Qualidade para os solos catarinenses, em atendimento ao exigido por CONAMA (2009).

## REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2, p.645-692.

ALLOWAY, J. B. The origin of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, J. B. **Heavy metals in soils**. 2. ed. Great Britain: Chapman & Hall, 1995. p. 38-57.

ALMEIDA, J.A.; CARARO, D. C.; UBERTI, A.A.A. Genesis of the sombric horizon in ultisols (red argisols) in southern Santa Catarina, Brazil. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 33, n. 2, p. 405-416, Apr. 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S01006832009000200018&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S01006832009000200018&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em nov. 2015.

ALMEIDA, J.A.; TORRENT, J.; BARRON, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 27, n. 6, p. 985-1002, dez. 2003. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832003000600003&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832003000600003&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em nov 2015.

ALVES, A. N. L.; DELLA ROSA, H. V. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 129-139, jun 2003. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/rbcf/article/view/43871>>. Acesso em: out. 2015.

APHA. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21sted. Washington, DC, New York: American Public Health Association.

ATSDR. 2012. Toxicological profile for manganese. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.pdf>>. Acesso em ago. 2016.

ATSDR. 2015. The priority list of hazardous substances that will be the candidates for toxicological profiles. Disponível em: <[https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/atsdr\\_2015\\_spl\\_detailed\\_data\\_table.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/atsdr_2015_spl_detailed_data_table.pdf)>. Acesso em jan. 2016.

AUMOND, J.J.; SCHEIBE, L.F. O Fonolito de Lages - SC, um Novo Fundente cerâmico brasileiro. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.1, n.2, p. 17-21, 1996. Disponível em: <[http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v01n02/v1n2\\_3.pdf](http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v01n02/v1n2_3.pdf)>. Acesso em: out. 2016.

BARCELOUX, D. G. Cobalt. **Journal Journal Of Toxicology: Clinical Toxicology**, New York, v. 2, n. 37, p.201-216, 1999a.

BARCELOUX, D. G. Manganese. **Journal Journal Of Toxicology: Clinical Toxicology**, New York, v. 2, n. 37, p.293-307, 1999b.

- BIONDI, C.M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. 2010. 70 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: <<http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede/bitstream/tede2/4965/2/Caroline%20Miranda%20Biondi.pdf>>. Acesso em: out. 2015.
- BRINGHENTI, I. **Mineralogia e gênese dos solos das serras litorâneas do norte**. 2010. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010. 110 p.
- CAIRES, S. M. de. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade**. 2009. 321f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009. Disponível em: <<http://locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/1600/textocompleto.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: out. 2015.
- CAMPOS, M.L.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; ARAÚJO, A.S.A.; MIQUELLUTI, D.J.; LOPES, C.; SPIAZZI, F.R. (2013). Teores de arsênio e cádmio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 1, p. 281-286, fev. 2013. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-6832013000100029](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-6832013000100029)>. Acesso em: ago. 2016.
- CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A. S.; Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.4, p.361-367, 2005.
- CETESB. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DOROTHY C.P. CASARINI et al., São Paulo: **CETESB**, 2001. 246p. Disponível em: <[http://sites.usp.br/sef/wp-content/uploads/sites/52/2015/03/46\\_CETESB2001\\_Valores\\_Orientadores\\_solo\\_agua.pdf](http://sites.usp.br/sef/wp-content/uploads/sites/52/2015/03/46_CETESB2001_Valores_Orientadores_solo_agua.pdf)>. Acesso em nov. 2015.
- CETESB. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E. Valores orientados para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2005.
- CHEN, M.; MA, L.Q.; Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. **Journal Environmental Quality**, v.27, p.1294-1300, 1998.
- CHEN, M.; MA, L.Q. & HARRIS, W.G. Baseline concentrations 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality**. v. 28, n. 4, p. 1173-1181, 1999.

COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES INDUSTRIAL HEALTH AND SAFETY. **Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals: cobalt s. n. t.**, 1987. p.51-61.

CONAMA. Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso: ago. 2015.

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.

COSTA, A. **Retenção e disponibilidade de água em solos de Santa Catarina: avaliação e geração de funções de pedotransferência**. 2012. Tese (Doutorado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages, 2012. 423 p.

COSTA, W.P.L.B. da. **Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: Valores de referência de qualidade e relações geopedológicas**. 2013. 123f. Tese (Doutorado) – Curso de de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013. Disponível em: <<http://ww4.ufrpe.br/pgs/portal.bak/files/teses/2013/WelkaPrestonLeiteBatistaCosta.pdf>>. Acesso em: jul. 2016.

EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3.ed. Brasília, 2013. 353p.

ERNANI, P.R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages: O autor, 2008. 230p.

FERREIRA, E. R. N. C. **Química e Mineralogia de solos desenvolvidos de rochas alcalinas e ultrabásicas do Domo de Lages**. 2013. Tese (Doutorado em Manejo do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages, 2013. 159 p.

FORBES, E.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, v. 27, p. 154-166, 1976.

FRIEDMAN B.J.; FREELAND-GRAVES J.; BALES C.; BEHMARDI, F.; SHOREY-KUTSCHKE, R.L; WILLIS,R.A.; CROSBY, J.B. TRICKETT, P.C. ; HOUSTON S.D. Manganese balance and clinical observations in young men fed a manganese-deficient diet. **J Nutr**, v.117, p.133-143, 1987.

GAILLARDET J.; VIERS J.; DUPRÉ B. Trace elements in river waters. In: HOLLAND, H.; TUREKIAN, K. **Treatise on geochemistry**. Oxford: Elsevier, 2003. 225–227

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.19, n. 2-3, p.125–140, 2005.

HOWE, P.D.; MALCOLM, H.m.; DOBSON, S. **Manganese and its compounds: environmental aspects**. Geneva: World Health Organization, 2004. Disponível em: <<http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42992/1/9241530634.pdf>>. Acesso em: ago. 2016.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb E Zn em solos do estado de Santa Catarina**. 2010. 71f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Manejo do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010. Disponível em: <[http://www.cav.udesc.br/arquivos/id\\_submenu/829/camila\\_hugen\\_david\\_jose\\_miquelluti\\_17\\_1.pdf](http://www.cav.udesc.br/arquivos/id_submenu/829/camila_hugen_david_jose_miquelluti_17_1.pdf)>. Acesso em: out. 2015.

KABATA-PENDIAS, A. 4 ed. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 534p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. Berlin: Springer-verlag, 2007. 550 p.

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

LANGE, B.; FAUCON, M. P.; MEERTS, P.; SHUTCHA, M.; MAHY, G.; POURRET, O. Prediction of the edaphic factors influence upon the copper and cobalt accumulation in two metallophytes using copper and cobalt speciation in soils. **Plant and Soil**. V. 379, p. 275–287, jun. 2014.

LANGE, B.; POURRET, O.; MEERTS, P.; JITARU, P.; CANCEÈS, B.; GRISON, C.; FAUCON, M. P. Copper and cobalt mobility in soil and accumulation in a metallophyte as influenced by experimental manipulation of soil chemical factors. **Chemosphere**. v.146, p. 75–84, mar 2016.

LIMA, V.C.; LIMA, M.R.; MELO, V.F. **O solo no meio ambiente: abordagem para professores do ensino fundamental e médio e alunos do ensino médio**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2007. 130 p.

LISON, D. Cobalt. In: NORDBERG, G. F.; FOWLE, B. A.; NORDBERG, M. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 2007. p. 511-528.

LUNARDI NETO, A. **Gênese de horizontes subsuperficiais escurecidos em Argissolos de Santa Catarina e em Luvissoles da Campanha Gaúcha**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2012. 178 p.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: Ceres, 1980. 251p.

MANDIWANA, K. L.; PANICHEV, N. Analysis of soil reference materials for vanadium(+5) species by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal Of Hazardous Materials**, n. 178, p.1106-1108, jan. 2010.

MARTINS, I.; LIMA, I.V.de. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001.

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

McLAREN, R.G.; LAWSON D. M.; SWIFT, R.S. Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. **Journal of Soil Science**, v. 37, p. 413-426, 1986.

MERCK INDEX: **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals**. 12.ed. Whitehouse Station: Merck. p.2488 – 2504, 1996.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em:  
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/CB5F6214/LODOMETAL.pdf>>. Acesso em: out. 2015.

NORVELL, W. A. Inorganic Reactions of Manganese in Soils. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. **Manganese in Soils and Plants**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988. p. 37-58.

PAES SOBRINHO, J.B. **Mineralogia da fração argila de solos das Serras do Leste**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages, 2005. 100 p.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T. & VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994. 313p.

PLUMLEE, G. S.; ZIEGLER, T. L. The medical geochemistry of dusts, soils, and other earth materials. **Treatise On Geochemistry**, v. 9, p.263-310, dez. 2003. Disponível em:  
<[http://jpkc.cugb.edu.cn/sy/hjdqhx/Upload/page/file/19Treatise\\_9\\_07\\_The\\_Medical\\_Geochemistry\\_of\\_Dusts,\\_Soils,\\_and\\_Other\\_Earth\\_Materials\\_G\\_S\\_Plumlee\\_and\\_T\\_L\\_Ziegler.pdf](http://jpkc.cugb.edu.cn/sy/hjdqhx/Upload/page/file/19Treatise_9_07_The_Medical_Geochemistry_of_Dusts,_Soils,_and_Other_Earth_Materials_G_S_Plumlee_and_T_L_Ziegler.pdf)>. Acesso em: out. 2015.

REIMANN C.; CARITAT P. de **Chemical elements in the environment- factsheets for the geochemist and environmental scientist**. Berlin: Springer-Verlag; 1998. 398p.

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

SANTOS, S.N. dos. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 104f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde.../Sabrina\\_Novaes\\_dos\\_Santos.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde.../Sabrina_Novaes_dos_Santos.pdf)>. Acesso em: out. 2015.

ŠARIC, M.; LUCCHINI, R. Manganese. In: NORDBERG, G. F.; FOWLE, B. A.; NORDBERG, M. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 2007. p.645-674.

SCHEIBE, L.F. A geologia de Santa Catarina: sinopse provisória. **GEOSUL**, Florianópolis, v.1, n.1, 1986a. Disponível em: <<https://periodicos.ufsc.br/index.php/geosul/article/view/12542/11811>>. Acesso em ago. 2016.

SCHEIBE, L.F. **Geologia e petrologia do distrito alcalino de Lages, SC**. 1986. 253f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986b. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44135/tde-16022016131224/en.php>>. Acesso em: out. 2016.

SFREDO, G. J.; OLIVEIRA, M. C. N. **Soja: molibdênio e cobalto**. Londrina: Embrapa Soja, 2010. (Documentos/Embrapa Soja, 322). Disponível em: <[http://www.cnpso.embrapa.br/download/Doc\\_322\\_online.pdf](http://www.cnpso.embrapa.br/download/Doc_322_online.pdf)>. Acesso em ago. 2016.

SILVA, L. C. da; BORTOLUZZI, C. A. 1987. **Textos básicos de geologia e recursos minerais de Santa Catarina**. Florianópolis: DNPM/CRM, 1987. 216p.

SINGH, V.P. **Toxic Metals and Environmental Issues**. 1. Ed. New Delhi: Sarup & Sons, 2005. 362p.

SOUZA, L.C. **Teores naturais de arsênio, bário, cádmio e níquel para solos do estado de Santa Catarina**. 2015. 147f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2015.

SPARKS, D.L. *Environmental soil chemistry*. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.

STANGL, G. I.; ROTH-MAIER, D. A.; KIRCHGESSNER, M.. Vitamin B-12 Deficiency and Hyperhomocysteinemia Are Partly Ameliorated by Cobalt and Nickel Supplementation in Pigs. **The Journal Of Nutrition**, Rockville, v. 12, n. 130, p.3038-3044, dez. 2000.

TESKE, R. **Relações solo – litologia numa sequência de solos desenvolvidos de rochas efusivas no planalto de Santa Catarina**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages, 2010. 121 p.



USDA - United States Department of Agriculture. Disponível em: <[www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/ref/?cid=nrcs142p2\\_054241](http://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/ref/?cid=nrcs142p2_054241)>. Acesso em: nov. 2015.

USEPA. Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996. 12 f. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em: dez. 2014.

USEPA. Drinking water health advisory for manganese. 2004. 55f. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/support\\_cc1\\_magnese\\_dwreport\\_0.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/support_cc1_magnese_dwreport_0.pdf)>. Acesso em ago. 2016.

WHO. **Manganese in drinking-water**: background document for development of guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. 2004. 29f. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/manganese.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/manganese.pdf)>. Acesso em ago. 2016.

XAVIER, B. T. de L. **Mineralogia e teores naturais de metais pesados em solos da bacia sedimentar amazônica**. 2013. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013. Disponível em: <<http://locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/1648/texto%20completo.pdf?sequencia=1&isAllowed=y>>. Acesso em: out. 2015.