

LETICIA CRISTINA DE SOUZA

**TEORES NATURAIS DE ARSÊNIO, BÁRIO, CÁDMIO E
NÍQUEL PARA SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA**

Tese 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 Doutor em Ciência do Solo.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Mari Lucia Campos

LAGES, SC

2015

S729t

Souza, Leticia Cristina de
Teores naturais de Arsênio, Bário,
Cádmio e Niquel para solos do estado de Santa
Catarina / Leticia Cristina de Souza. - Lages,
2015.

147 p. : il. ; 21 cm

Orientadora: Mari Lucia Campos

Inclui bibliografia.

Tese (doutorado) - Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências
Agroveteinárias, Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo, Lages, 2015.

1. Valores de Referência de
Qualidade. 2. Metais. 3. Contaminação. I. Souza,
Leticia Cristina de. II. Campos, Mari Lucia. III.
Universidade do Estado de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. IV.
Título

LETICIA CRISTINA DE SOUZA

**TEORES NATURAIS DE ARSÊNIO, BÁRIO, CÁDMIO E
NÍQUEL PARA SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA**

Tese 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 Doutor em Ciência do Solo.

Banca Examinadora

Orientadora: _____

Dr^a Mari Lucia Campos
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC – CAV

Membro: _____

Dr^a Aline Fernandes de Oliveira
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC – CERES

Membro: _____

Dr^a Indianara Fernanda Barcarolli
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC – CAV

Membro: _____

Dr^a Cíntia Uller Gómez
Fundação do Meio Ambiente – Fatma

Membro: _____

Dr. Tássio Dresch Rech
Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
- EPAGRI

LAGES, 30 de abril de 2015.

Aos meus pais, Francisco e
Terezinha pelo amor e
dedicação de suas vidas à
minha formação e ao meu
noivo Rodrigo Vieira Luciano,
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa se finda, e passa um filme em minha memória, pois só bem eu sei, o quanto caminhei para chegar até aqui.

Em nossa vida nada se faz sozinho, todas as pessoas que nela passam contribuem de alguma forma. A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Quero agradecer:

A Deus que me iluminou e me deu forças para não desistir dos meus sonhos.

A minha família, aos meus pais Francisco e Terezinha, meus irmãos Euzébio e Roberto que sempre me apoiaram, fizeram o impossível para me ajudar, me incentivaram nos estudos e lutaram sempre junto comigo pelos meus sonhos, como se fossem seus. Souberam entender a distância que enfrentamos, os finais de semanas e feriados que não podemos passar juntos. Vocês são meu porto seguro e sei que sempre posso contar com vocês.

Ao meu noivo Rodrigo. Agradeço por tudo o que fazes por mim, por todo amor, dedicação e paciência e por tudo o que ainda quer me proporcionar. Uma pessoa muito especial que quero sempre ter ao meu lado.

A orientadora Prof. Dra. Mari Lucia Campos pela confiança, dedicação, por todos os ensinamentos e a amizade.

Ao coorientador Prof. Dr. David José Miquelluti por todo suporte, ajuda e por tantas dúvidas esclarecidas.

Ao colega José Ferraz Neto pela ajuda e paciência nas análises deste trabalho.

As voluntárias Carolina e Gabriela pela ajuda na condução dos trabalhos.

As minhas colegas e amigas Karine, Raquel, Marta e Suzi pela parceria nos estudos, amizade e motivação.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação, desde a alfabetização, em especial aos professores da Pós-graduação por todos os ensinamentos.

A Universidade do Estado de Santa Catarina e ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de estudo e a PROMOP pela bolsa concedida.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia. O mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante”.

Charles Chaplin.

RESUMO

SOUZA, L. C. de. **Teores naturais de Arsênio, Bário, Cádmiio e Níquel para solos do estado de Santa Catarina**. 2015. 147 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo – Área: Ciências Agrárias) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2015.

A legislação brasileira determinou que todos os Estados brasileiros devem estabelecer seus Valores de Referência de Qualidade em razão das peculiaridades regionais e estabeleceu um prazo para que isso ocorra. Esses valores refletem o teor natural de determinado elemento no solo sem introdução via atividade antrópica e são importantes no sentido da identificação de locais suspeitos de contaminação. O objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de Arsênio em três regiões do estado de Santa Catarina (Planalto Sul, Metropolitana e Litoral Sul) e estabelecer os VRQ para os metais Bário, Cádmiio e Níquel em 54 perfis de solos representativos no Estado. As amostras dos solos passaram pelo processo de digestão, utilizando-se o método USEPA 3051 A e as determinações dos teores foram feitas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama ou eletrotérmica. Para Arsênio, a análise estatística utilizada foi o teste de Scott-Knott. No estabelecimento dos VRQ foram utilizadas as análises: correlação de Pearson (r), fatorial, análise de agrupamento hierárquico e discriminante. Os teores de Arsênio não diferiram entre as regiões Planalto Sul e Metropolitana, e na região Litoral Sul ficaram abaixo do LDQM, os quais foram relacionados ao material de origem e ao relevo dos solos das distintas regiões. Os VRQ para os solos de Santa Catarina foram em geral

superiores aos determinados em outros Estados e a nível mundial, sendo que os maiores teores foram encontrados em Chernossolos, e os menores em Latossolos. As análises de correlação e fatorial revelaram que os atributos soma e saturação de bases e pH são determinantes nos teores de Bário, Cádmio e Níquel e permitiram a compreensão da relação existente entre os atributos físicos e químicos e a distribuição dos metais nos solos.

Palavras-chave: Valores de Referência de Qualidade. Metais. Contaminação.

ABSTRACT

SOUZA, L. C. de. **Natural levels of Arsenic, Barium, Cadmium and Nickel for soils state of Santa Catarina.** 2015 147 p. Thesis (Doctorate in Soil Science) - University of the State of Santa Catarina. Postgraduate Program in Soil Science, Lages, 2015.

The Brazilian Legislation determined that all Brazilian states should establish its References Quality Values because of regional peculiarities and established a term for this to occur. These values reflect the natural levels of a given element in the soil without introduction anthropic and are important for identifying contaminated sites. The aim of this study was to determine the natural levels of arsenic in three regions of the state of Santa Catarina (Planalto Sul, Metropolitana and Litoral Sul) and establish the VRQ for metals barium, cadmium and nickel in 54 representative soil profiles in the state. The soil samples passed through the digestion process, using the USEPA method 3051 A and the determination of the levels were made by atomic absorption spectrometry with atomization in flame or electrothermal. For Arsenic, the statistical analysis used was the Scott-Knott test. In establishing VRQ analyzes used were: Pearson's correlation (r), factorial, cluster hierarchical analysis and discriminant. Arsenic levels were not different between regions Planalto Sul and Metropolitana, and in the region Litoral Sul were below the LDQM, which were related to the source material and the relief of the different regions soils. The VRQ for soils of Santa Catarina were generally higher than those

determined in other states and worldwide, and the highest levels were found in Mollisols, and the lowest in Oxisols. Pearson's Correlation and factor analyzes revealed that the attributes sum and base saturation and pH are crucial in Barium levels, Cadmium and Nickel and allowed the understanding of the relationship between the physical and chemical properties and the distribution of metals in soil.

Key-words: References Quality Values. Metals.
Contamination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 2

- Figura 1 - Mapa de Localização das regiões Planalto Sul, Metropolitana e Litoral Sul no estado de SC.....75

Capítulo 3

- Figura 1 - Mapa de Localização dos perfis amostrados no estado de SC.....98
- Figura 2 - Dendrograma de classificação das amostras de solo em nove grupos em função das variáveis: argila, silte, pH, CTC, CO, SB e óxidos de ferro.....120

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1 -	Atributos físicos e químicos e óxidos de Al e Fe dos solos.....	78
Tabela 2 -	Teores de As da amostra-controle SRM 2709 determinado e certificado, teores recuperados e Limite de Detecção Qualitativo do método (LDQM).....	79
Tabela 3 -	Teores médios de As para as regiões Planalto Sul, Metropolitana e Litoral Sul.....	80
Tabela 4 -	Teores médios de As dos solos das regiões Planalto Sul e Metropolitana.....	83
Tabela 5 -	Correlação entre os atributos físicos e químicos e os teores de As.....	84

Capítulo 3

Tabela 1 -	Atributos físicos e químicos e óxidos de Al e Fe dos solos.....	105
Tabela 2 -	Teores de Ba, Cd e Ni das amostras-controle, valores determinados e recuperados e Limite de Detecção Qualitativo do Método (LDQM).....	109
Tabela 3 -	Teores médios e desvios-padrões de Ba, Cd e Ni para as classes de solos.....	111
Tabela 4 -	Correlação de Pearson entre os atributos físicos e químicos dos solos.....	113

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3

Tabela 5 -	Correlação de Pearson entre os atributos físicos e químicos dos solos e os teores dos metais.....	115
Tabela 6 -	Eixos fatoriais extraídos para os metais e as variáveis de solos, cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada.....	117
Tabela 7 -	Teores de silte, argila, CO e pH dos grupos formados pelos perfis dos solos.....	126
Tabela 8 -	CTC, SB e Óxidos de ferro dos grupos formados pelos perfis dos solos.....	127
Tabela 9 -	Teores médios e desvios padrões de Ba, Cd e Ni para cada grupo formado.....	128
Tabela 10 -	Classificação das amostras nos grupos definidos pela análise de agrupamento e validados pela análise discriminante.....	130
Tabela 11 -	Valores de Referência de Qualidade determinados a partir do percentil 75 para os teores de Ba, Cd e Ni para grupos de solos do estado de Santa Catarina.....	132
Tabela 12 -	Valores de Referência de Qualidade para teores de Ba, Cd e Ni de outros Estados brasileiros e SC.....	135
Tabela 13 -	Valores de Referência de Qualidade para teores de Ba, Cd e Ni de outros países e solos de SC.....	136

LISTA DE QUADROS

Capítulo 2

Quadro 1 -	Regiões, Classes Pedológicas, Material de origem e Localização no Estado.....	77
------------	---	----

Capítulo 3

Quadro 1 -	Classes de solos e número de perfis representados pelas amostras.....	97
Quadro 2 -	Perfis, Classes pedológicas, Material de origem e Localização no Estado.....	101
Quadro 3 -	Identificação dos Perfis em cada grupo de solos formados.....	121

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AAH	Análise de Agrupamento Hierárquico
AD	Análise Discriminante
AF	Análise Fatorial
Al	Alumínio
As	Arsênio
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
Ba	Bário
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
Cd	Cádmio
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho de Política Ambiental
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fe	Ferro
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental
LDQM	Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico
mg kg ⁻¹	miligramas por quilo
Ni	Níquel
NIST	National Institute of Standards and Technology
pH	potencial Hidrogeniônico
SB	Soma de Bases
Si	Silício
USEPA	United States Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos
V%	Valor de Saturação de Bases
VI	Valor de Investigação

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

VP	Valor de Prevenção
VRQ	Valor de Referência de Qualidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL.....	35
2 CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
2.1 VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE	38
2.2. RELAÇÃO ENTRE OS ATRIBUTOS DO SOLO E OS METAIS.....	42
2.3 ARSÊNIO	43
2.3.1 Descrição físico-química e usos	43
2.3.2 Ocorrência geoquímica.....	44
2.3.3 Comportamento químico no solo	45
2.4 BÁRIO	46
2.4.1 Descrição físico-química e usos	46
2.4.2 Ocorrência geoquímica.....	47
2.4.3 Comportamento químico no solo	47
2.5 CÁDMIO	49
2.5.1 Descrição físico-química e usos	49
2.5.2 Ocorrência geoquímica.....	49
2.5.3 Comportamento químico no solo	50
2.6 NÍQUEL.....	51
2.6.1 Descrição físico-química e usos	51
2.6.2 Ocorrência geoquímica.....	51
2.6.3 Comportamento químico no solo	52
3 OBJETIVOS	53
4 HIPÓTESES	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

5 CAPÍTULO 2 - TEORES DE ARSÊNIO EM SOLOS DE TRÊS REGIÕES DO ESTADO DE SANTA CATARINA.	
.....	69
5.1 INTRODUÇÃO.....	71
5.2 MATERIAL E MÉTODOS	74
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.4 CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
6 CAPÍTULO 3 - VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA BÁRIO, CÁDMIO E NÍQUEL EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA.....	92
6.1 INTRODUÇÃO.....	94
6.2 MATERIAL E MÉTODOS	96
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
6.3.1 Valores de Referência de Qualidade a partir dos grupos de solos formados.....	131
6.4 CONCLUSÕES	138
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140

1 INTRODUÇÃO GERAL

A industrialização e o crescimento desordenado da população intensificaram a preocupação com os impactos ambientais causados e a consequente contaminação do solo e da água. Com isso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas, reconhecendo o papel essencial que o solo desempenha no meio ambiente. O solo tem um importante papel no ambiente e atua como um tampão natural, controlando o transporte dos metais para outros compartimentos, no entanto apresenta capacidade limitada. Nesse sistema, a toxicidade e a mobilidade destes metais dependerá das características intrínsecas do solo, que regulam a concentração total de metais, a forma química, o estado de ligação do metal e suas propriedades físico-químicas (CHANDRASEKARAN et al., 2015).

No ambiente, eles estão associados a duas fontes principais: naturais e antropogênicas. As naturais incluem intemperismo das rochas, incêndios florestais, erupções vulcânicas, degradação de minerais, evaporação do solo e águas superficiais; as fontes antropogênicas englobam atividades metalúrgicas, mineração, produção de couro, galvanoplastia, fabricação de produtos contendo metais, incineração de resíduos e fertilizantes (BIN et al., 2013).

Ao se iniciar um estudo de contaminação é importante conhecer a dinâmica desses elementos nos solos. Isso possibilita a utilização de práticas preventivas ou mitigadoras mais eficientes, de forma a gerenciar a disponibilidade desses elementos, a distribuição no ambiente e a transferência para a cadeia alimentar. O solo de uma área é considerado contaminado se as concentrações de elementos ou substâncias de interesse estiverem acima de certo limite, estabelecido como Valor de Prevenção (VP), e que indica o risco potencial de efeito nocivo sobre o equilíbrio do ambiente, e em casos mais graves, sobre a saúde humana (CETESB, 2005).

Considerando que o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) indica a concentração natural de determinada substância e deve ser utilizado de forma criteriosa de acordo com as características de cada região, este estudo tem fins regulatórios, e tem por finalidade auxiliar em investigações posteriores de áreas contaminadas, por comparação dos valores obtidos.

Os resultados deste trabalho possibilitarão o estabelecimento dos VRQ, além de gerar informações importantes na compreensão das relações entre os solos, processos pedogenéticos e a distribuição dos metais nos solos. O entendimento das características de contaminação de metais em solos e a identificação dos riscos a que a população está exposta, não só são os pré-requisitos básicos para o controle e a prevenção da contaminação do solo, mas também fornecem informações importantes para a tomada de decisões na remediação de solos contaminados (CHEN et al., 2015).

Nesse sentido, propôs-se determinar os teores naturais de Arsênio (As) em três regiões catarinenses e estabelecer os VRQ para Bário (Ba), Cádmio (Cd) e Níquel (Ni) em 54 perfis de solos representativos no estado de SC, com o intuito de utilizá-los em estudos futuros de monitoramento de contaminação.

A escolha por esses elementos foi feita, considerando que o As e o Cd estão entre os dez elementos mais tóxicos na lista da ATSDR (2013), porque há poucos trabalhos no BR no estabelecimento de VRQ para Ba, e o Ni para concluir o trabalho iniciado por Madeira (2013).

A tese foi dividida em três capítulos. O primeiro capítulo traz a Revisão Bibliográfica com a importância do estabelecimento dos VRQ, a descrição físico-química e usos, ocorrência geoquímica e comportamento químico no solo dos metais em estudo. No segundo capítulo foram determinados os teores naturais de As em 14 perfis de solos localizados em três regiões do Estado: Planalto Sul, Metropolitana e Litoral Sul. No

terceiro capítulo são estabelecidos os VRQ para Ba, Cd e Ni em 54 perfis de solos representativos dentro do Estado.

2 CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE

O termo concentração de base ou *background* tornou-se uma importante referência com o crescimento nas pesquisas relacionadas à política ambiental de proteção dos solos e das águas subterrâneas.

Esse termo refere-se aos teores naturais de metais nos solos sem influência humana (TACK et al., 1997; BECH et al., 2005), sendo considerado de fundamental importância na diferenciação entre a concentração natural e a contribuição antropogênica de metais (ALBANESE et al., 2007). O *background* pode ser utilizado na avaliação de uma área contaminada, onde compara-se os teores encontrados no local com aqueles em condições naturais (não poluídos) (FADIGAS et al., 2006).

A Holanda foi o primeiro país que formalizou um programa de avaliação de contaminação baseado em análise de risco, publicado em 1983, considerando o solo em sua multifuncionalidade, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte e suprimento de água potável (VISSER, 1994). Em 1987, foi promulgada a Lei de Proteção do solo “*Soil Protection Act*” (VROM, 1988). No ano de 1994, o Ministério da Habitação, Planejamento e Meio ambiente (VROM, 1994) publicou uma nova proposta de valores orientadores chamados de STI (“*Streefwaarde*” - referência, “*Toetsingswaarde*” - alerta e “*Interventiewaarde*” - intervenção), estabelecendo três níveis de qualidade para o solo: valor de referência, que mostra o nível de qualidade para “o solo sem ação antrópica”, atendendo o conceito de multifuncionalidade; valor de alerta, média entre o valor de referência e o valor de intervenção, apontando uma modificação das funções do solo e o valor de intervenção, que indica o limite de qualidade acima do qual existe risco à saúde

humana e ao meio ambiente (VROM, 1994). Após a Holanda, outros países determinaram os VRQ: Polônia (DUDKA & MARKET, 1992), Bélgica (TACK et al., 1997), Estados Unidos (CHEN et al., 1999), Espanha (BECH et al., 2005), China (ZHENG et al., 2008), Itália (BINI et al., 2011), Argentina (ROCA et al., 2012) e Cuba (ALFARO et al., 2015). Além dos trabalhos citados, outros foram publicados e alguns estão em desenvolvimento.

No Brasil, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do estado de São Paulo (CETESB), vem propondo valores orientadores desde 1995, sendo que os dados foram publicados em 2001 (CETESB, 2001), com posteriores atualizações em 2005 (CETESB, 2005) e em 2014 (CETESB, 2014). Esses valores têm auxiliado no gerenciamento de áreas contaminadas e em normas técnicas e legislações federais e estaduais, a partir das suas publicações.

A determinação dos VRQ nas diferentes classes de solos em toda a extensão do território brasileiro é muito importante na proteção da qualidade dos solos, e além disso na implementação de políticas regionais de conservação e uso do solo, contribuindo nas decisões referentes ao controle das áreas poluídas, contaminadas e, ou, suspeitas de contaminação (COSTA, 2013).

Os VRQ determinados pela CETESB para o estado de SP foram compilados para a Resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que dispõe critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas e determina que todos os Estados estabeleçam seus próprios VRQ, em virtude de suas peculiaridades geomorfológicas, pedológicas e geológicas.

Três valores orientadores apresentados na Resolução são importantes: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Listas orientadoras com VRQ, VP e VI devem ser a primeira etapa no monitoramento de qualidade, prevenção à

contaminação e diagnóstico de áreas suspeitas de contaminação (COSTA, 2013). Estes valores são baseados na análise dos solos sob condição natural, e em análise de risco, e são conceituados a seguir:

Valor de Referência de Qualidade (VRQ): é a concentração de determinada substância definindo a qualidade natural do solo, definida através de interpretação estatística de análises físico-químicas de diversos tipos de solos.

Valor de Prevenção (VP): é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais.

Valor de Investigação (VI): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Para o estabelecimento dos VRQ, a Resolução do CONAMA 420/2009 descreve os procedimentos que devem ser adotados. A primeira etapa é a seleção do solo, sendo que alguns critérios devem ser utilizados, como o material de origem, relevo e clima, em solos representativos dentro do respectivo Estado. Em seguida, devem ser determinados os parâmetros para a caracterização química do solo (Carbono orgânico, pH em água, Capacidade de Troca de Cátions) e frações granulométricas (areia, silte, argila), óxidos de alumínio, ferro e manganês e dependendo das peculiaridades da região, outros poderão ser incluídos. Esses parâmetros deverão seguir metodologias de acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997). A metodologia analítica para a extração dos elementos (exceto mercúrio) é a USEPA 3050 ou USEPA 3051 ou em suas atualizações. Outro fator importante é a escolha das análises estatísticas. Segundo o CONAMA (2009), os VRQ de cada substância poderão ser estabelecidos com base nos percentis 75 ou 90, com a tentativa de normalizar a distribuição dos dados pela exclusão de 25% ou 10% respectivamente dos

valores mais elevados, considerados anômalos. Os referidos VRQ serão determinados através de tratamento estatístico aplicável e em conformidade com a concepção do plano de amostragem e com o conjunto amostral obtido.

No Brasil, pesquisas estão sendo feitas a nível regional ou Federal, os quais incluem: Pérez et al. (1997) quantificaram os teores de 31 elementos em solos representativos no Brasil; Fadigas et al. (2006) propuseram concentrações naturais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para os mais representativos solos brasileiros.

Região Norte: Fadigas et al. (2010) determinaram os teores de Cd, Co, Cr, Ni e Zn extraídos pelo Método da Água Régia, em bloco digestor, em Argissolos Amarelos e Latossolos Amarelos sob vegetação natural do Pará e Amapá; Santos & Alleoni (2013) estabeleceram os VRQ para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos de Rondônia e Mato Grosso (Região Centro-Oeste) através dos percentis 75 e 90;

Região Nordeste: Biondi (2010) determinou os teores naturais de Fe, Mn, Zn, Ba, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Cd, As e Hg para solos de Pernambuco; Júnior (2014) obtiveram os VRQ a partir do percentil 75 para Sb, Ba, Cd, Cu, Cr, Pb, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Ag e Zn em solos da Paraíba. Preston (2014) determinou os VRQ para Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn utilizando o percentil 75 em solos do Rio Grande do Norte.

Região Sudeste: a CETESB (2001) estabeleceu os VRQ para solos do estado de São Paulo; Marques et al. (2004) trabalharam com 22 elementos em Solos do Cerrado; Caires (2009) determinou os teores naturais de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn pelo percentil 75 em solos do Estado de Minas Gerais; Carvalho (2011) determinou os teores naturais para Se e Hg em solos do Cerrado Brasileiro; Paye et al. (2012) estabeleceram os VRQ para As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn em três bacias hidrográficas do Espírito Santo; teores de As e Cd em solos do Bioma Cerrado foram propostos por Campos et al. (2013);

Região Sul: Pelozato (2008) determinou os teores naturais de Cd, Cu, Mn e Zn em solos da Serra Leste, Região Oeste e Planalto Serrano de SC; Hugen (2010) determinou os VRQ para os teores totais de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do estado de SC; Madeira (2013) determinou os teores naturais de Ni em solos de SC; Buschle (2013) estabeleceu os VRQ para Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn em solos da Planície Litorânea do Paraná pelos percentis 75 e 90.

Até o momento, dos 26 Estados brasileiros, somente os estados de SP, MG e RS estabeleceram seus VRQ de acordo com a legislação. Como citado anteriormente, SP foi o pioneiro. O segundo a apontar os próprios VRQ foi o estado de Minas Gerais através do Conselho de Política Ambiental (COPAM, 2011), e o RS situa-se na 3ª posição, onde a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) divulgou em 2014 os VRQ para 9 elementos químicos.

No estado de SC, a determinação dos VRQ é de extrema importância para o conhecimento dos teores naturais do solo, além de contribuir na elaboração adequada de etapas a serem executadas em locais supostamente contaminados.

2.2. RELAÇÃO ENTRE OS ATRIBUTOS DO SOLO E OS METAIS

O estudo de adsorção de metais no solo tem como objetivo correlacionar o comportamento desses elementos com os atributos do solo. Vários estudos são conduzidos para verificar quais atributos são correlacionados com a adsorção e mobilidade de metais, porém, resultados divergentes são encontrados devido as diferentes características químicas e mineralógicas dos solos e da seletividade dos sítios de retenção para cada íon (MATOS et al., 2001).

Dentre os atributos do solo que se correlacionam com os metais, destacam-se os teores de argila, a Capacidade de Troca

de Cátions (CTC), a matéria orgânica, os óxidos de Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Manganês (Mn), o potencial Hidrogeniônico (pH) (ALLEONI et al., 2005), a Soma de Bases (SB) e o valor de saturação de bases (V%).

No estudo de Cunha et al. (2014), a CTC foi o atributo que mais influenciou nos teores dos metais. Segundo os autores, esse atributo é ligado aos íons na solução do solo e aos sítios de troca nos colóides.

A matéria orgânica afeta positiva ou negativamente a disponibilidade de metais como um resultado da formação de complexos ou quelatos com os metais (MELLIS et al., 2004).

Segundo Naidu et al. (1994), em solos altamente intemperizados, a força iônica do meio e o pH, modificam a superfície da carga dos colóides, regulando, junto com outros atributos a adsorção de metais nos solos.

A identificação dos atributos que influenciam na mobilidade dos metais nos solos auxilia na previsão de toxidez e possível contaminação do lençol freático por esses elementos (ARAÚJO et al., 2002).

2.3 ARSÊNIO

2.3.1 Descrição físico-química e usos

O Arsênio (As), elemento com número atômico 33, pertence ao grupo 5 da tabela periódica, junto com o N, P, Sn e Bi. Seus estados de oxidação são arsenato ($5+$), arsenito ($3+$), arsina ($3-$) e elementar (0) (MONCUR et al., 2015), sendo os mais solúveis o arsenito (As^{3+}) em ambientes redutores e o arsenato (As^{5+}) em ambientes oxidantes (STRAWN et al., 2002; FOWLER et al., 2007). Na forma inorgânica (As^{3+}) é mais móvel e tóxico do que na forma orgânica (As^{5+}) (WANG & MULLIGAN, 2006). É elemento-traço, pois está presente em baixas concentrações ($< 1 \text{ g kg}^{-1}$).

É utilizado no tratamento de minérios de cobre, chumbo, cobalto e ouro, na produção de ligas metálicas e outros compostos para a fabricação de semicondutores. Destaca-se também na fabricação de inseticidas, herbicidas, conservante de madeira e na indústria eletrônica moderna (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002; STRAWN et al., 2002; VAUGHAN, 2006).

2.3.2 Ocorrência geoquímica

É um elemento calcofílico, tem afinidade por sulfetos. Seu teor na crosta terrestre é $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e está presente em mais de duzentos minerais, sendo que seus teores nas rochas variam de 0,5 a 133 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Segundo Kabata-Pendias (2011) em rochas ígneas os teores variam de 0,5 a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para as máficas e de 1 a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para as ácidas; em rochas sedimentares variam de 0,5 a $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para os arenitos; 1 a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para os calcáreos e 5 a 13 mg kg^{-1} para os argilitos. Realgar (AsS), orpimento (As_2S_3) e arsenolita (As_2O_3) são minerais típicos que contém As (REIMANN, 2009), porém a arsenopirita (FeAsS) é a mais comum em muitos minérios e rochas (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

O As^{3+} pode substituir o Fe^{3+} e o Al^{3+} em muitos minerais formadores de rochas (silicatos), enquanto que o As^{5+} pode substituir o P^{5+} em fosfatos, como apatita, e torna-se enriquecido em solos agrícolas via fertilizantes (REIMANN, 2009). Essa capacidade de substituição do As^{5+} pelo P^{5+} se deve à similaridade no raio iônico (GOLDSCHMIDT, 1958).

2.3.3 Comportamento químico no solo

No solo, o As pode ser originado de fontes naturais como volatilização microbiana e aerossóis da água do mar (NRIAGU & PACYNA, 1988); e de fontes antropogênicas como pesticidas, extração (SILVA et al., 2004) e fundição do ouro, chumbo, cobre, níquel e combustão de carvão (SPARKS, 1995; ALCÂNTARA et al., 2011). A poluição do solo com As acarreta problemas ambientais, como a contaminação da água, provocando a sua entrada na cadeia alimentar, (SILVA et al., 2004), e podendo causar a perda da cobertura vegetal (TU & MA, 2002).

O As nos solos está associado com os minerais primários, derivados do material de origem e minerais secundários formados no intemperismo (óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn) que dependendo das condições ambientais, são fontes de As disponível (BUNDSHUH et al., 2012).

Em ambientes oxidantes, o As^{5+} está na forma de HAsO_4^{2-} em altos valores de pH e como HAsO_4^{2-} em condições ácidas; o As^{3+} está como $\text{As}(\text{OH})_4^-$ em pH elevado e como $\text{As}(\text{OH})_3$ de pH ácido a neutro (XIE et al., 2009).

A máxima adsorção de As^{5+} ocorre em pH 7, enquanto para As^{3+} em pH 4,0 (DIXIT & HERING, 2003). Em solos ácidos, predomina as formas Al-As, e em condições alcalinas espécies de Ca-As (PONGRATZ, 1998).

As reações de As no solo são controladas pelo seu estado de oxidação. Os componentes do solo que contribuem para a sorção e retenção do arsenato incluem a fração argila, os óxidos de Al, Fe, Mn e a matéria orgânica (THANABALASINGAM & PICKERING, 1986).

Em sistemas oxidados, a sua solubilidade é controlada por reações de adsorção ocorrendo na superfície dos colóides. Os óxidos de ferro têm forte afinidade pelo arsenito e arsenato. As retenções de arsenito e arsenato ocorrem por troca de ligantes

com a superfície estrutural OH_2 e OH^- nos sítios de adsorção (JAIN et al., 1999).

O As, por ser um oxiânion, tem baixa afinidade de adsorção na matéria orgânica e nos argilominerais, pois eles competem pelos sítios de adsorção disponíveis, e assim como o fósforo, em baixos valores de pH, é altamente adsorvido pelos óxidos (McBRIDE, 1994). Porém, pode formar complexos com os ácidos orgânicos da matéria orgânica, o que diminui a sua mobilidade no solo (WANG & MULLIGAN, 2006). Um dos principais parâmetros do solo que afeta a biodisponibilidade de As é a granulometria (SHEPPARD, 1992), sendo que a argila tem maior afinidade por este elemento em relação as demais frações, devido à forte sorção pelas suas cargas.

2.4 BÁRIO

2.4.1 Descrição físico-química e usos

O Bário (Ba) é um metal alcalino-terroso com número atômico 56, pertence ao grupo 2 (IIA) da tabela periódica, juntamente com Ca, Mg, Be, Sr e Ra (NEFF, 2002). Um elemento é considerado metal pesado quando apresenta densidade maior que 5 g cm^{-3} e pela sua densidade de $3,65 \text{ g cm}^{-3}$, o Ba não é metal pesado. Na natureza ocorre somente na forma de Ba^{2+} (MADEJÓN, 2013).

O Ba e seus compostos tem importância na fabricação de diversos produtos industriais sendo que o sulfato de bário é o mais utilizado em tubos eletrônicos, corante em tintas, produção de tijolos, vidros, plásticos, têxteis, telhas, azulejos, ligas metálicas e na indústria da borracha sintética. Utilizado também em exames de raio-X e em indústrias de petróleo para fazer lamas de perfuração (COSCIONE & BERTON, 2009). Outros compostos de Ba como carbonato de bário, hidróxido de bário e

cloreto de bário são utilizados na fabricação de papel, tecido, cerâmicas, papel, aditivos para óleos e combustíveis (WANG, 1988; ATSDR, 2007).

2.4.2 Ocorrência geoquímica

O teor dele na crosta terrestre é 0,04% e está presente no ambiente geralmente em altas concentrações (OSKARSSON & REEVES, 2007). É um elemento litofílico (afinidade por sílica) (GOLDSCHMIDT, 1958), e seus teores nas rochas variam de 250 a 1200 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Segundo Kabata-Pendias (2011) em rochas ígneas os teores variam de 250 a 400 mg kg⁻¹ para as máficas e de 400 a 1200 mg kg⁻¹ para as ácidas; em rochas sedimentares variam de 50 a 200 mg kg⁻¹ para calcários; de 100 a 320 mg kg⁻¹ para os arenitos e de 500 a 800 mg kg⁻¹ para os argilitos.

Entre os minerais mais comuns onde o Ba é encontrado destacam-se a barita (BaSO₄) (MAGALHÃES et al., 2011), a holandita (Ba₂Mn₈O₁₆) e em menor escala a witherita (BaCO₃) (LIMA et al., 2012). É constituinte dos carbonatos, sulfatos e silicatos e faz substituição isomórfica de cálcio e potássio nos minerais (BIONDI et al., 2011). É associado com feldspatos e micas no solo, e em processos geoquímicos está agrupado ao K, em razão da similaridade no raio iônico (McBRIDE, 1994), o qual segue o destino do K em processos geoquímicos. Os feldspatos e micas apresentam altas concentrações de Ba (ROBINSON, 1950). É distribuído nas estruturas de silicatos, sendo que os teores de Ba nas rochas ígneas aumentam com o aumento de SiO₂ (BOWEN, 1982).

2.4.3 Comportamento químico no solo

No ambiente, as fontes naturais provêm do intemperismo das rochas e minerais e as antrópicas da industrialização

(mineração, refino, processamento de minerais de bário) (OSKARSSON & REEVES, 2007).

No solo, pode ser encontrado em três formas: adsorvido nos óxidos e hidróxidos em minerais de argila, precipitado na forma de BaCO_3 ou BaSO_4 ou ainda complexado com a matéria orgânica (LAGAS et al., 1984; BODEK, 1988; PICHTTEL et al., 2000).

No solo, a forma solúvel é mais tóxica para humanos, animais e plantas (SUWA et al., 2008).

O Ba possui baixa mobilidade no solo, devido à formação de sais insolúveis (PICHTTEL et al., 2000; COSCIONE & BERTON, 2009), e não forma complexos solúveis com materiais húmicos e fúlvicos (OSKARSSON & REEVES, 2007). Esse metal pode ser encontrado adsorvido nas argilas e concentrado em concreções de Mn e P, especificamente sorvido em óxidos e hidróxidos (KABATA-PENDIAS, 2011).

A solubilidade e a mobilidade do Ba é maior em solos arenosos, aumentando com a redução do pH (USEPA, 2005). Para Júnior (2014), que determinou os VRQ para solos da Paraíba, inclusive Ba, os processos pedogenéticos exercem forte influência sobre os teores de Ba, variando entre as classes de solos.

A lixiviação desse elemento no solo depende dos atributos, como CTC, conteúdo de carbonato de cálcio (LAGAS et al., 1984) e pH (WHO, 2001; ATSDR, 2007; BECH et al., 2011), sendo que em solos com alta CTC sua mobilidade é limitada pela adsorção (MADEJÓN, 2013).

2.5 CÁDMIO

2.5.1 Descrição físico-química e usos

O Cd é um metal de transição de número atômico 48. Está localizado no grupo 12 (II B) da classificação periódica dos elementos, juntamente com o Zn e o Hg. É metal pesado, pois apresenta densidade de $8,65 \text{ g cm}^{-3}$. É um elemento calcófilo, não ocorre na forma pura na natureza, ocorrendo comumente como um substituto de Hg, Cu, Pb e Zn em sulfetos minerais, especialmente na esfarelita (McBRIDE, 1994; PÉREZ-SIRVENT et al., 2009).

É utilizado na indústria plástica, pigmento de tintas, no revestimento de materiais (DIAS et al., 2001), na fabricação de baterias, soldagens, placas de circuitos eletrônicos, atividades de mineração de Cu, Ni e Zn e fabricação de fertilizantes (GUIMARÃES, 2008).

2.5.2 Ocorrência geoquímica

O teor dele na crosta terrestre varia de 0,1 a 0,2 mg kg^{-1} . Seus teores nas rochas ígneas e sedimentares é semelhante. Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) nas rochas ígneas variam de 0,03 a 0,22 mg kg^{-1} nas máficas e 0,05 a 0,2 mg kg^{-1} nas ácidas; em rochas sedimentares variam de $< 0,04$ a 0,05 mg kg^{-1} nos arenitos; 0,04 a 0,1 mg kg^{-1} nos calcáreos e 0,2 a 0,3 mg kg^{-1} nos argilitos. Por pertencer ao mesmo grupo do Zn na tabela periódica, apresenta semelhança nas propriedades físicas e químicas (CARDOSO & CHASIN, 2001), e competem, frequentemente, pelos ligantes nos minerais (DAS et al., 1997). Embora tenha a mesma valência e raio iônico similar, não é substituído por Ca nos minerais (KRISHNAMURTI et al., 2005). É encontrado nos minerais greenochita (CdS), otavita (CdSe) e esfarelita (CdS) (PURVES, 1985).

2.5.3 Comportamento químico no solo

Ocorre naturalmente nos solos, na forma Cd^{2+} , sendo que os teores médios nos solos a nível mundial estão entre 0,06 a 1,1 mg kg^{-1} (McBRIDE, 1994).

É adicionado ao solo por fontes naturais como emissões de atividades vulcânicas, queima de florestas, transporte pelo vento de partículas de fuligem e de solo (GUIMARÃES, 2008) e por fontes antrópicas como o lixo urbano e industrial, lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados (DIAS et al., 2001).

Durante os processos de intemperismo, Cd forma compostos simples, como CdO , Cd(OH)_2 , CdCl_2 e CdF_2 que são móveis. No solo, o cádmio está sujeito a vários processos, como a adsorção específica, precipitação e a formação de complexos ou quelatos com a matéria orgânica (HERRERO & MARTIN, 1993).

A mobilidade desse elemento é controlada por alguns fatores, como o pH e o teor de matéria orgânica, sendo que o pH é um dos principais que controla a concentração de Cd no solo (MANN & RITCHIE, 1993; GRAY et al., 1999), particularmente pela influência na adsorção, como o balanço de cargas na superfície dos colóides (PIERANGELI et al., 2005). A adsorção aumenta com o pH (NAIDU et al., 1994) e o teor de matéria orgânica. A lixiviação desse elemento ocorre em condições ácidas e em solos arenosos, e por consequência em solos argilosos ocorre maior adsorção, devido ao maior número de sítios de ligação desses solos em relação aos arenosos (SCHEREN et al., 2013).

A mobilidade do Cd de média a alta é atribuída ao fato de que esse elemento forma ligações fracas com a matéria orgânica, argilas silicatadas e óxidos em pH menor que 6. Sua mobilidade é reduzida acima de pH 7 pela formação de co-precipitados com CaCO_3 ou precipitados como CdCO_3 , e quando da formação de fosfatos de Cd (McBRIDE, 1994).

2.6 NÍQUEL

2.6.1 Descrição físico-química e usos

O Ni é um elemento de transição, apresenta número atômico 28, está localizado entre o cobalto e o cobre no grupo 10 (VIII B) da tabela periódica. É metal pesado, pois tem densidade de $8,9 \text{ g cm}^{-3}$.

Possui diferentes estados de oxidação variando de 1- a 4+, porém o mais importante é o Ni^{2+} , que tem a capacidade de formar vários complexos, principalmente com a matéria orgânica (COMAN et al., 2013).

Utilizações industriais de Ni incluem a fabricação de aços e ligas, galvanoplastia, equipamentos elétricos, corantes em cerâmicas, bateria de Ni-Cd; usos não industriais de ligas de níquel incluem joias, relógios, armações de óculos, utensílios de cozinha, aparelhos ortodônticos e implantes ortopédicos (ATSDR, 2005; KLEIN & COSTA, 2007).

2.6.2 Ocorrência geoquímica

Os teores de Ni na crosta terrestre estão em torno de 20 mg kg^{-1} . Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) nas rochas ígneas variam de 1400 a 2000 mg kg^{-1} nas rochas ultramáficas, 130 mg kg^{-1} a 160 mg kg^{-1} nas máficas e de 5 a 20 mg kg^{-1} nas ácidas, ou seja, o teor diminui com o aumento do teor de Si. Em rochas sedimentares variam de 5 a 20 mg kg^{-1} nos arenitos e calcáreos; e de 40 a 90 mg kg^{-1} nos argilitos.

Segundo Goldschmidt (1958) o Ni é calcófilo e siderófilo (afinidade pelo ferro metálico). Os principais minerais de Ni incluem pentlandita, pirrotita, millerita e garnierita (IYAKA, 2011).

2.6.3 Comportamento químico no solo

Vários atributos do solo influenciam no comportamento e disponibilidade desse elemento, como a matéria orgânica, pH, e os óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn.

A sua estrutura eletrônica e o fato de ser tão eletronegativo como o cobre, favorece a afinidade pela matéria orgânica devido a presença de agentes ligantes, substâncias húmicas ou grupos que formam complexos ou quelatos específicos para o Ni^{2+} (MELLIS et al., 2004).

A sua mobilidade durante os processos de intemperismo é inversamente relacionada com o pH do solo (SOARES et al., 2011). A solubilidade e a mobilidade de Ni aumenta com o decréscimo do pH, sendo esse considerado um atributo importante na mobilidade, solubilidade e sorção desse elemento no solo (SAUVÉ et al., 2000). Mellis et al. (2004) observaram em seu estudo que a adsorção de Ni não é afetada apenas pelo pH do solo, mas também pela CTC, teores de argila, matéria orgânica e óxidos de Fe presentes no solo.

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Determinar o teor natural de As e estabelecer os Valores de Referência de Qualidade para Ba, Cd e Ni em solos do estado de Santa Catarina.

Objetivos Específicos

Obter os teores de As, Ba, Cd e Ni para as diferentes classes de solos de SC;

Correlacionar os teores de As, Ba, Cd e Ni obtidos com os principais atributos dos solos;

Discriminar as diferenças entre as referidas classes de solos, em razão de seus materiais de origem quanto aos teores naturais de As, Ba, Cd e Ni;

Obter e interpretar os Valores de Referência de Qualidade de Ba, Cd e Ni através do uso de técnicas estatísticas multivariadas;

4 HIPÓTESES

Os diferentes teores de As, Ba, Cd e Ni entre as classes de solos são resultados das diferenças nos materiais de origem e processos pedogenéticos;

O material de origem influencia nos atributos do solo, teor de argila, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, os quais auxiliam no entendimento do comportamento geoquímico dos metais;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANESE, S.; VIVO, B. de.; LIMA, A.; CICHELLA, D. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 93, p. 21-34, 2007.

ALCÂNTARA, A. J. de O.; PIERANGELI, M. A. P.; SOUZA, C. A. de.; SOUZA, J. B. de. Teores de As, Cd, Pb, Cr e Ni e atributos de fertilidade de Argissolo Amarelo distrófico usado como lixão no município de Cáceres, estado de Mato Grosso. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 3, p. 539-548, 2011.

ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; NASCIMENTO, C.W. A. do; ACCIOLY, A. M. de A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. da. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba, **Environmental Monitoring Assessment**, v. 187, p. 1-10, 2015.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S.M.; MELLO, S. de.; CAMARGO, O. A. de.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 17-27, 2002.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for nickel**. Atlanta, GA: U. S.

Department of Health and Human Services, Public Health Services, 2005. 397 p.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for barium and barium Compounds.** Atlanta, GA: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Services, 2007. 231 p.

BECH, J.; TUME, P.; LONGAN, L.; REVERTER, F. Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent Municipal Districts (Catalonia, Spain). **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 108, p. 309-322, 2005.

BECH, J.; REVERTER, F.; TUME, P.; SANCHEZ, P.; LONGAN, L.; BECH, J.; OLIVER, T.; Pedogeochemical mapping of Al, Ba, Pb, Ti and V in surface soils of Barcelona Province (Catalonia, NE Spain): Relationships with soil physicochemical properties. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 26-37, 2011.

BIN, H.; ZHAOJUN, Y.; JIANBO, S.; GUIBIN, J. Research progress of heavy metal pollution in China: sources, analytical methods, status, and toxicity. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 2, p. 134-140, 2013.

BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 125-133, 2011.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco.** 2010. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Pernambuco, 2010. 70 p.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. B. F.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057-1066, 2011.

BODEK, I. **Environmental Inorganic Chemistry**. New York: Pergamon Press, 1988.

BOWEN, H. J. M.; URE, A. M.; BERROW, M. L.; **The elemental constituents of soils**. In: Environmental Chemistry, Londres: Academic Press, v. 2, 1982. p. 94-204.

BUNDSCHUH, J.; BHATTACHARYA, P.; SRACEK, O.; MELLANO, M. F.; RAMÍREZ, A. E.; STORNILOLO, A. R.; MARTÍN, R. A.; CORTÉS, J.; LITTER, M.I.; JEAN, J. S. Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents. **Journal Environmental Science Health**, v. 46, p. 1297-1310, 2012.

BUSCHLE, B. N. **Valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. 49 p.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 2009. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa - Viçosa, 2009. 321 p.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. de S. e M.; CURI, N.; ARAÚJO, A. S. A. A.; MIQUELLUTI, D. J.; LOPES, C.; SPIAZZI, F. R.; Teores de

arsênio e cádmio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 1, p. 281-286, 2013.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. **Cadernos de Referência Ambiental**. Salvador: CRA, v. 6, 2001. 122 p.

CARVALHO, G. S. **Selênio e mercúrio em solos do Cerrado**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011. 92 p.

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

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO **Decisão de diretoria nº 195/2005-E, de 23 de novembro de 2005**, p. 1-4, 2005.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - **Decisão de diretoria nº 045/2014/e/c/i, de 20 de fevereiro de 2014**, p. 1-4, 2014.

CHANDRASEKARAN, A.; RAVISANKAR, R.; HARIKRISHNAN, N.; SATAPATHY, K. K.; PRASAD, M.V. R.; KANAGASABAPATHY, K.V. Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India – Spectroscopical approach. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 589-600, 2015.

CHEN, M.; MA, L. Q; HARRIS, W. G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida Surface Soils.

Journal of Environmental Quality. v. 28, n. 4, p. 1173-1181, 1999.

CHEN, H.; TENG, Y.; LU, S.; WANG, Y.; WANG, J.; Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of the Total Environment**, v. 512-513, p. 143-153, 2015.

COMAN, V.; ROBOTIN, B.; ILEA, P. Nickel recovery /removal from industrial wastes: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 229-238, 2013.

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: 26. maio. 2014.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL -. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Disponível em:
<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>> Acesso em: 13 mar. 2015.

COSCIONE, A. R.; BERTON, R. S. Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. **Scientia Agrícola**, v. 66, n. 1, p. 59-63, 2009.

COSTA, W. P. L.B. da. **Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013. 121 p.

CUNHA, C. S. M.; HERNADEZ, F. F. F.; SILVA, F. N. da.; ESCOBAR, M. E. O.; MAGALHÃES, D. R.; ANJOS, D. C. dos. Relação entre solos afetados por sais e concentração de metais pesados em quatro perímetros irrigados no Ceará. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, p. 80-85, 2014.

DAS, P.; SAMANTARY, S.; ROUT, G. R. Studies on Cadmium Toxicity in Plants: A review. **Environmental Pollution**, v. 98, n. 1, p. 29-36, 1997.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

DIXIT, S.; HERING, J.G. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 4182-4189, 2003.

DUDKA, S.; MARKERT, B. Baseline Concentrations of As, Ba, Be, Li, Nb, Sr and V in surface soils of Poland. **The Science of the Total Environment**, v. 122, p. 279-290, 1992.

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

FADIGAS, F. de S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de**

Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 10, n. 3, p. 699-705, 2006.

FADIGAS, F. de S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do.; ANJOS, L. H. C. dos.; MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. **Scientia Agrícola**, v. 67, n. 1, p. 53-59, 2010.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. **Portaria nº 85/2014**. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>> Acesso em: 21 fev. 2015.

FOWLER, B. A.; CHOU, C.- H. S. J.; JONES, R. L.; CHEN, C. - J. Arsenic. In: NORDBERG, G.; FOWLE, G, B. R.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. New work: Elsevier, 2007, p. 367-406.

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

GRAY, C. W.; MCLAREN, R. G.; ROBERTS, A. H. C.; CONDRON, L. M. Effect of soil pH on cadmium phytoavailability in some New Zealand soils. **New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science**, v. 27, p. 169-179, 1999.

GUIMARÃES, M. de A.; SANTANA, T. A. de.; SILVA, E.V. ZENZEN, I. L.; LOUREIRO, M. E. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 1, n. 3, p. 58-68, 2008.

HERRERO, T. C.; MARTÍN, L. F. L. Evaluation of cadmium levels in fertilized soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 50, p. 61-68, 1993.

HUGEN, C. **Valores de Referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina**. 2010. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010. 70 p.

IYAKA, Y. A. Nickel in soils: A review of its distribution and impacts. **Scientific Research and Essays**, v. 6, n. 33, p. 6774-6777, 2011.

JAIN, A.; RAVEN, K. P.; LOEPPERT, R. H.; Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and Net OH⁻ Release Stoichiometry. **Environmental Science Technology**, v. 33, p. 1179-1184, 1999.

JÚNIOR, A. B. D. A. **Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do estado da Paraíba**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2014. 93 p.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 315 p.

KABATA-PENDIAS, A; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 2007. 550 p.

KLEIN, C.; COSTA, M.; Nickel. In: NORDBERG, G.; FOWLE, G. B. R; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3. ed. New work: Elsevier, 2007, p. 743-758.

KRISHNAMURTI, G. S. R.; McARTHUR, D. F. E.; WANG, M. K.; KOZAK, L. M.; HUANG, P. M. Biogeochemistry of soil cadmium and the impact on terrestrial food chain contamination. **Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere**, p. 197-257, 2005.

LAGAS, P.; LOCH, J. P. G.; BOM, C. M.; GERRINGA, L. J. A. The behavior of barium in a landfill and the underlying soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 22, p. 121-129, 1984.

LIMA, E. S. A.; SOBRINHO, N. M. B do A.; MAGALHÃES, M. O. L.; GUEDES, J. do N.; ZONTA, E. Absorção de bário por plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) e mobilidade em solo tratado com baritina sob diferentes condições de potencial redox. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1746-1751, 2012.

MADEIRA, M. de. **Determinação de teores naturais de níquel em solos do estado de Santa Catarina**. 2013. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2013. 55 p.

MADEJÓN, P. Barium. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3. ed. Londres: Springer, 2013. p. 507-514.

MAGALHÃES, M. O. L.; SOBRINHO, N. M. B. DO A.; ZONTA, E.; LIMA, L. DA S. L.; PAIVA, F. S. D. de. Mobilidade de bário em solo tratado com sulfato de bário sob condição de oxidação e redução. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1544-1549, 2011.

MANN, S. S.; RITCHIE, G. S. P.; The Influence of pH on the Forms of Cadmium in Four West Australian Soils *Australian Journal of Soil Research*, p. 255-270, 1993.

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

MATOS, A. T. de.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M. da.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 429-435, 2001.

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

MELLIS, E. V., CRUZ, M. C. P.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Sciencia Agrícola**. v. 61, p. 190–195, 2004.

MONCUR, M. C.; PAKTUNC, D.; BIRKS, S. J.; PTACEK, C. J.; WELSH, B.; THIBAUT, Y. Source and distribution of naturally occurring arsenic in groundwater from Alberta's Southern Oil Sands Regions. **Applied Geochemistry**, 2015. (No prelo)

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

NEFF, J. M. Barium in the Ocean. **Bioaccumulation in Marine Organisms**, p. 79-87, 2002.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, v. 333, p.134-139, 1988.

ORKARSSON, A.; REEVES, A. L.; **Barium**. In: NORDBERG, G.; FOWLE, G. B. R.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3. ed. New work: Elsevier, 2007, p. 407-414.

PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V.; MELLO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1031-1041, 2012.

PELOZATO, M. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco em solos de Santa Catarina**. 2008. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de SC. Lages, 2008. 70 p.

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

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

PICHTTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H. T.; Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 171-178, 2000.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, R. L. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. N. de; COSTA, E. T. de S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos Brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 523-532, 2005.

PONGRATZ, R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil. **Science Total Environmental**, v. 224, p. 1-3, 1998.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; BIONDI, C. M.; JUNIOR, V. S. D. S.; SILVA, W. R. D.; FERREIRA, H. A.; Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

PURVES, D. **Trace Element Contamination of the Environment**, New York: Elsevier, 1985. 243p.

REIMANN, C.; MATSCHULLAT, J.; BIRKE, M.; SALMINEN, R. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 1147–1167, 2009.

ROBINSON, W. O.; WHETSTONE, R. R; EDGINGTON, G. **The occurrence of barium in soils and plants**. Washington: US Department of Agriculture, Technical Bulletin, v. 1013, 1950. p. 1–36. Disponível em: < <http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=uiug.30112019331559;view=1up;seq=1>>. Acesso em 01 fev 2015.

ROCA, N.; PAZOS, M. S.; BECH, J. Background levels of potentially toxic elements in soils: A case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina), **Catena**, v. 92, p. 55-56, 2012.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring Assessment**. v. 185, p. 5737-5748, 2013.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H. E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental Science Technology**, v. 34, n. 7, p. 1125 – 1131, 2000.

SCHEREN, M. A.; SANTOS, E. P.; CÂMARA, R.; LUCHESE, E. B. Efeitos fitotóxicos do cádmio em solos arenosos e argilosos tratados com resíduos sólidos urbanos. **Acta Iguazu**, v. 2, n. 4, p. 7-19, 2013.

SHEPPARD, S.C. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 64, p. 539-550, 1992.

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L. E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n.1, p. 189-196, 2004.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural Waters. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 517-568, 2002.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Nickel Adsorption by Variable Charge Soils: Effect of pH and Ionic Strength. **Brazilian archives of biology technology**, v. 54 n.1, p. 207-220, 2011.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. Califórnia: Academic, 1995, 267 p.

STRAWN, D.; DONER, H.; ZAVARIN, M.; McHUGO, S. Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyritic shale materials. **Geoderma**, v. 108, p. 237-257, 2002.

SUWA, R.; JAYACHANDRAN, K.; NGUYEN, T. N.; BOULENOUAR, A; FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium toxicity effects in soybean plants. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 27, p. 397-403, 2008.

TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G.; VANMECHELENB, L.; RANST, V. Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium). **The Science of the Total Environment**, v. 201, p. 113-123, 1997.

THANABALASINGAM, P.; PICKERING, W. F.; Arsenic sorption by humic acids. **Environmental Pollution**, v. 12, p. 233-246, 1986.

TU, C.; MA, L.Q. Effects of arsenic concentrations and forms on arsenic uptake by the hyperaccumulator ladder brake. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 641-647, 2002.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for barium**. Washington: EPA, 2005. 80p.

VAUGHAN, D. J. Arsenic. **Elements**, v. 2, p. 71-75, 2006.

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

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Premises for risk management: annex to the Dutch Environmental Policy Plan**. The Hague: Lower House, 1988.

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Intervention values and target values: soil quality standards**. The Hague: Lower House, 1994. 19 p.

WANG, W. Site-specific barium toxicity to common duckweed, *Lemna minor*. **Aquatic Toxicology**, v. 12, p. 203-212, 1988.

WANG, S.; MULLIGAN, C. N.; Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 28, p. 197-214, 2006.

WHO - World Health Organization. **Barium and barium compounds**. Geneva, Switzerland. 2001.

XIE, X.; ELLIS, A.; WANG, Y.; XIE, Z.; DUAN, M.; SU, S. Geochemistry of redox-sensitive elements and sulfur isotopes in the high arsenic groundwater system of Datong Basin, China. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3823-3835, 2009.

ZHENG, Y-U.; CHEN, T-B.; HE, J-Z. Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China. **Journal of Soils and Sediments**, v. 8, p. 51-58, 2008.

5 CAPÍTULO 2 - TEORES DE ARSÊNIO EM SOLOS DE TRÊS REGIÕES DO ESTADO DE SANTA CATARINA

RESUMO

A determinação do teor natural de elementos-traço é essencial para monitorar a entrada de tais elementos no sistema solo e contribuir na remediação de áreas contaminadas. O objetivo deste trabalho foi determinar o teor natural de Arsênio em solos provenientes de três regiões do estado de Santa Catarina: Planalto Sul, Metropolitana e Litoral Sul. O teor de Arsênio foi obtido após digestão em forno de micro-ondas, seguindo o protocolo da USEPA 3051 A e quantificação em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Os resultados foram analisados pelo teste Scott-Knott a 5% de significância. Os atributos do solo que melhor se correlacionaram com os teores de Arsênio foram argila, Carbono Orgânico, Capacidade de Troca de Cátions e óxidos de Alumínio e de Ferro. Os teores de Arsênio estão relacionados ao material de origem e ao relevo dos solos das regiões.

Palavras-chave: Elementos-traço. Remediação. Áreas contaminadas.

ABSTRACT

The determination on levels of elements trace is essential to monitor the entry of these elements in the soil system and the remediation of contaminated areas. The purpose of this study was to determine the natural content of arsenic (As) in soils from three regions of the State of Santa Catarina (SC): Southern Plateau, Metropolitan and South Coast. The conteud was obtained after digestion in a microwave oven, following the protocol USEPA 3051 A and quantification by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. The results were analyzed by the Scott-Knott test at 5% significance level. Soil attributes that best correlated with arsenic conteud were clay, organic carbon, cation exchange capacity and Al and Fe oxides. The arsenic levels are related to the source material and the relief of the regions soils.

Key-words: Trace-elements. Remediation. Contaminated Areas.

5.1 INTRODUÇÃO

O As é o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre e pertence ao grupo V da tabela periódica (ROY et al., 2015). Apresenta alta toxicidade para a saúde humana e animal e está extensamente distribuído na atmosfera, hidrosfera e biosfera, sendo associado tanto a fontes naturais, quanto antropogênicas. São fontes naturais, o intemperismo das rochas, atividades biológicas e emissões vulcânicas (ALONSO et al., 2014). As fontes antropogênicas incluem herbicidas, fertilizantes fosfatados, atividades de mineração, resíduos industriais e atividades relacionadas à preservação da madeira (CHIRENJE et al., 2003; ALONSO et al., 2014; ROY et al., 2015).

O As é um elemento calcófilo (GOLDSCHMIDT, 1958) e sua mobilidade no solo é regulada pelo seu estado de oxidação (TARVAINEN et al., 2013). No solo, em condições óxicas ($E_h > 200$ mV; pH 5-8) o As é encontrado na forma As^{5+} enquanto, que o As^{3+} é encontrado em condições anóxicas (McBRIDE, 1994; SMITH et al., 1998, SINGH et al., 2015). A disponibilidade de As^{5+} em solos é controlada por reações de adsorção/dessorção e precipitação/dissolução (SMITH et al., 1998). O controle da solubilidade do As na solução do solo em condições aeróbicas é feito pelas formas $Ca_3(AsO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$ e As_2O_5 e em condições anaeróbicas, As, As_2S_3 e As_2O_3 (HAYES & TRAINA, 1998).

O comportamento do arsenato no solo é semelhante ao do fosfato e vanadato (McBRIDE, 1994, TRIPATHI et al., 2007; ROSAS-CASTOR et al., 2014). O arsenato sofre adsorção em óxidos de Fe e Al, aluminossilicatos não cristalinos e em menor extensão em argilossilicatos. O arsenato é o ânion do ácido forte H_3AsO_4 , que possui valores de pK_a 2,24, 6,94 e 11,5, sendo adsorvido efetivamente em pH baixo (McBRIDE, 1994). Os ânions AsO_2^- , As_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$ e $H_2AsO_3^-$ são formas móveis de As, sendo sorvidas em pH entre 7–9 (McBRIDE, 1994). O As^{3+}

é 10 vezes mais tóxico que o As^{5+} (ROSAS-CASTOR et al., 2014). O As está classificado pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR (ATSDR, 2013) em primeiro lugar como a substância mais perigosa à saúde humana.

A maioria dos humanos está exposta a baixos níveis de As, principalmente através da ingestão de alimentos e água (SINGH et al., 2015) e em alguns casos devido a inalação de As do ar (BASU et al., 2001). Ingestão de água contaminada com As talvez seja a via mais comum de intoxicação de seres humanos (BARRA et al., 2000; BAIRD, 2002; FITZ & WENZEL, 2002). Entretanto, Zakharova et al. (2002) observaram que a exposição a As via ingestão de produtos agrícolas, contato com a pele e ingestão de solo resultam em significativo risco à saúde. A ingestão de solo pode não ser uma significativa via de contaminação de adultos, porém pode ser significativa para crianças, particularmente em locais próximos a indústrias ou de locais de descarte de resíduos de mineração e outros (WHO, 2001).

A importância do conhecimento dos teores naturais de elementos-traço no solo, sem interferência humana, é necessária para o monitoramento e a remediação de áreas contaminadas e além disso no entendimento da magnitude dos riscos que a população está exposta diariamente (TSUJI et al., 2007). O acúmulo desses elementos, seja ele causado por atividades agrícolas ou industriais, é preocupante, devido à transferência desses elementos para animais e seres humanos (SU & YANG, 2008).

A litologia e os processos de formação do solo estão interligados com os teores de elementos-traços no solo, sendo comum comparar a composição química do solo com o material de origem na avaliação de um solo contaminado (PARRA et al., 2014). Para monitorar a contaminação do solo por esse elemento, primeiramente é necessário determinar a concentração do mesmo no solo em seu estado natural

(TARVAINEN et al., 2013) e assim obter os VRQ dos solos (FADIGAS et al., 2010; BIONDI et al., 2011; MENDOZA-GRIMON et al., 2014). Os solos apresentam características específicas determinadas pela geologia, geomorfologia e clima que determinam os processos pedogenéticos regionais, o que torna inadequado o uso dos valores genéricos para países e áreas diferentes do local de obtenção dos dados (BIONDI et al., 2011).

A determinação dos teores de As no estado de Santa Catarina que possui uma área territorial de 95.913 km², representando 16,61% da Região Sul e 1,11% da área total do Brasil (EMBRAPA, 1998) é de suma importância no auxílio da identificação de áreas contaminadas e no gerenciamento das mesmas.

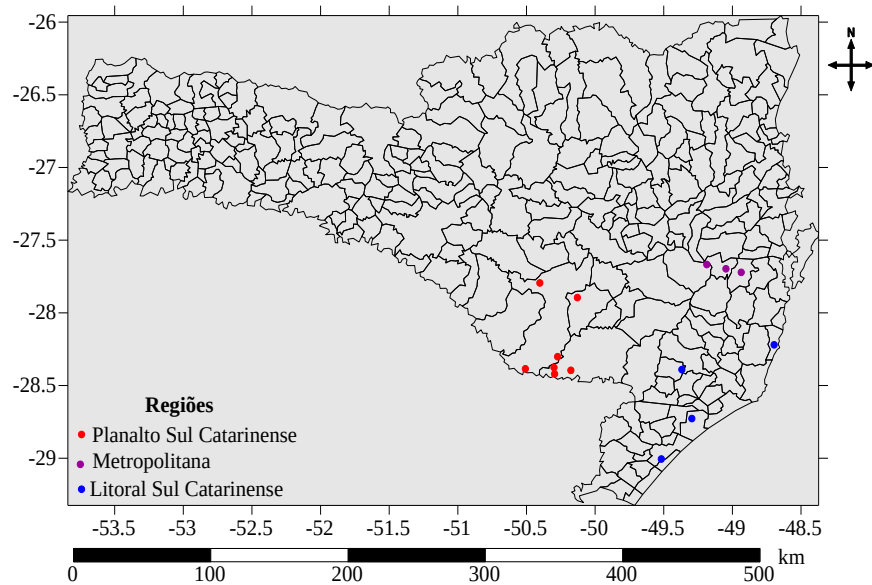
Considerando o exposto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de As em solos de três regiões do estado de SC sem ação antrópica, que possam ser aplicados em estudos de monitoramento e remediação no Estado.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada em três regiões do estado de SC, sendo Planalto Sul, Metropolitana e Litoral Sul (Figura 1). A classificação das regiões utilizadas neste estudo é a indicada pela EMBRAPA (1998) que realizou o levantamento de reconhecimento de solos do estado de SC. Os 14 solos avaliados (Quadro 1) são provenientes de um Banco de Solos da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) e foram coletados, descritos e classificados por Paes Sobrinho (2005); Teske (2010), Costa (2012); Lunardi Neto (2012) e Ferreira (2013). Os perfis foram descritos e amostrados em corte de barranco de estrada, em locais sob vegetação natural de campo ou de mata, sendo que as amostras utilizadas neste estudo provêm do Horizonte A. Os mesmos autores determinaram os atributos físicos e químicos dos solos, que encontram-se na Tabela 1.

As análises foram conduzidas no Laboratório de Análise Ambiental do Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC/CAV. As amostras, após secas ao ar, foram moídas e passadas em peneiras com abertura de 2 mm. Após homogeneizadas foram maceradas em almofariz de ágata até pó fino e tamisadas em peneira de 0,106 mm de abertura. Utilizou-se 0,25 g e 6 mL de HNO_3 14,5 mol L^{-1} em tubos de teflon em forno de Micro-ondas Multiwave 3000 (método USEPA 3051 A) descrito pela United States Environmental Protection Agency – USEPA (1998).

Figura 1. Mapa de Localização das Regiões Planalto Sul, Metropolitana e Litoral Sul no estado de SC.



Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Após a digestão e filtração, o volume final foi completado até 10 mL com água ultrapura. As análises foram realizadas em duplicata. Em cada bateria foi inserido amostra referência, SRM 2709 San Joaquin soil, certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) e provas em branco para cálculo do Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQM) (Tabela 2). O LDQM foi calculado segundo a equação $LDQM = Fd \times (M \pm t \times s)$ (APHA, 1998), 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 , o desvio padrão das provas em branco.

Os teores de As foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (EAA-FG CONTRAA 700 ANALYTIK JENA). As curvas de calibração foram preparadas a partir de padrões 1.000 mg L^{-1} certificados pela NIST e marca MERCK, utilizando-se água ultrapura para diluição. A condição de leitura utilizada para As foi a temperatura de pirólise de 700 a 1100°C e como modificador químico $Pd(NO_3)_2$ a 1%, conforme recomendação do fabricante.

Não foi possível comparar a taxa de recuperação porque o protocolo não apresentou a porcentagem recuperada para o método lixiviado para As , método similar ao deste estudo.

As análises estatísticas foram conduzidas utilizando-se o programa Sisvar 5.3 (FERREIRA, 2010) e o software SAS® (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 2003). Os resultados foram submetidos à análise de variância e teste de Scott-Knott. Para todos os testes, foi considerado o nível mínimo de 5% de significância. Os solos da região Litoral Sul foram excluídos das análises estatísticas, pois todos os resultados analíticos ficaram abaixo do LDQM.

Quadro 1 – Regiões, Classes Pedológicas, Material de origem e Localização no Estado.

Região	Classe	Material de Origem	Localização
Planalto Sul	Nitossolo Bruno Distrófico típico – NBd	Basalto	Painel
	Cambissolo Húmico Distroférrico típico – CHd1	Basalto	Lages
	Cambissolo Háptico Aluminico úmbrico – CXa	Riodacito	Lages
	Cambissolo Húmico Distrófico típico – CHd2	Riodacito	Lages
	Nitossolo Vermelho Alítico típico – NVal	Basalto	Lages
	Cambissolo Háptico Alítico típico – CXal1	Riodacito	Lages
	Cambissolo Háptico Alítico típico – CXal2	Riodacito	Lages
Metropolitana	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico – PBACal	Argilitos e Siltitos	Alfredo Wagner
	Argissolo Amarelo Distrófico típico – PAd	Granito e Granulito	Rancho Queimado
	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico – PVAd1	Migmatito	Águas Mornas
Litoral Sul	Neossolo Quartzarenico Órtico típico – Rqo1	Sedimentos Arenosos	Imbituba
	Argissolo Vermelho Distrófico abrupto – PVd	Silito e Arenito	Içara
	Neossolo Quartzarenico Órtico típico – Rqo2	Sedimentos Arenosos	Araranguá
	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico – PVAd2	Arenito e Silito	Lauro Muller

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: ¹ Simbologia das Classes de 1º, 2º e 3º níveis de acordo com a EMBRAPA (2013).

Tabela 1. Atributos físicos e químicos¹ e óxidos de Al e Fe² dos solos.

Região	Perfil	Areia	Silte	Argila	CO	pH em água	CTC	SB	Óxidos de Al	Óxidos de Fe
		----- g kg ⁻¹ -----					---cmol _c kg ⁻¹ --		----- g kg ⁻¹ -----	
Planalto Sul	NBd	106	316	578	33,90	5,0	15,50	2,8	46,1	98,2
	CHd1	240	220	540	31,80	4,6	11,30	1,5	51,3	80,4
	CXa	60	360	580	33,70	3,9	21,30	1,8	99,3	41,2
	CHd2	192	208	600	39,10	3,9	11,00	0,9	108,4	44,0
	NVal	168	152	680	16,40	4,9	*	8,5	49,8	130,8
	CXal1	61	328	610	32,70	4,5	6,20	3,9	93,8	44,2
	CXal2	99	330	570	33,00	4,5	*	3,7	126,9	39,1
Metropolitana	PBACal	160	520	320	30,20	4,2	5,80	2,0	32,4	15,8
	PAd	230	440	330	35,30	4,4	23,90	1,3	44,0	25,3
	PVAd1	370	180	450	21,00	4,3	19,00	0,6	34,8	20,3
Litoral Sul	Rqo1	943	21	36	4,00	6,2	21,00	1,3	31,7	16,1
	PVd	463	368	170	14,60	6,3	26,30	5,2	11,6	13,7
	Rqo2	919	23	58	7,40	4,4	23,40	1,8	47,2	0,4
	PVAd2	718	126	157	12,80	4,9	6,65	2,7	58,1	11,4

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: ¹Fonte: Paes Sobrinho (2005); Teske (2010); Costa (2012); Lunardi Neto (2012); Ferreira (2013) conforme metodologia da Embrapa (1997); ²Fonte: próprio autor, conforme Método USEPA 3051 A; *Dados não determinados pelos autores. CO: Carbono Orgânico; pH: potencial Hidrogeniônico; CTC: Capacidade de Troca de Cátions; SB: Soma de Bases; Al: Alumínio; Fe: Ferro;

Tabela 2. Teores de As da amostra-controle SRM 2709 determinado e certificado, teores recuperados e Limite de Detecção Qualitativo do Método (LDQM).

Teor		Recuperação		
Determinado	Certificado	Determinado	Lixiviado ¹	LDQM
-----mg kg ⁻¹ -----		----- %-----		
8,45 ± 1,7	17,7±0,8	47,7	**	0,48

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: ¹O certificado NIST SRM 2709 apresenta valores de % de recuperação para lixiviação ácida para As método USEPA 3050 B em bloco digestor. **valores não determinados pelo NIST (2002).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os teores de As nesse estudo variaram de < 0,48 a 9,36 mg kg⁻¹.

Não houve diferença estatística entre as regiões Planalto Sul e Metropolitana (Tabela 3), enquanto que para a região Litoral Sul os teores de As dos solos ficaram abaixo do LDQM. Isso pode ser explicado pelas diferenças no material de origem e relevo das regiões. Os solos do Litoral Sul são formados por sedimentos recentes, rochas sedimentares nos quais são encontrados altos teores de areia, que possivelmente não apresentam minerais que contenham As, além da baixíssima capacidade de adsorção química desse material. Outra questão é que os solos do Litoral Sul se encontram em relevo plano e bem drenados (COSTA, 2012), o que permite uma maior lixiviação dos elementos presentes nos mesmos.

Tabela 3. Teores médios de As para as regiões Planalto Sul, Metropolitana e Litoral Sul.

Região	As (mg kg ⁻¹)
Planalto Sul	6,79 A
Metropolitana	5,55 A
Litoral Sul	< 0,48

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Nota: As comparações entre as regiões foram testadas pelo teste de Scott-Knott a nível mínimo de 5% de significância, sendo que médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Quando comparado as classes de solos dentro de cada região verifica-se que não houve diferença significativa nos teores de As (Tabela 4).

Na análise de correlação (Tabela 5) os teores de As tiveram correlação significativa e positiva com a argila (0,89) e os óxidos de ferro (0,74). Segundo McBride (1994) e Kabata-Pendias (2011) a mobilidade desse elemento é reduzida devido à forte sorção por argilas, hidróxidos e matéria orgânica. Alta correlação foi encontrada entre As e teor de CO (0,72).

Segundo Wang & Mulligan (2006), a matéria orgânica pode aumentar a mobilidade de As, pois eles competem pelos sítios de adsorção disponíveis, no entanto, ácidos orgânicos podem reduzir a mobilidade sendo agentes de ligação ou formando complexos insolúveis, especialmente quando saturado com cátions. O As tem alta afinidade por óxidos, motivo pela qual houve significativa correlação entre As e óxidos de ferro. Segundo Chirenje et al. (2003), que obtiveram o mesmo comportamento para solos dos Estados Unidos, os óxidos geram superfícies reativas em que o As é adsorvido, formando compostos estáveis e imóveis. Em geral, solos derivados de rochas ricas em óxidos de ferro, como o basalto, possuem maiores teores de As, devido à forte adsorção do elemento aos óxidos de Fe. Correlação significativa e positiva (0,59) foi encontrada com a CTC. Isso ocorre devido à afinidade do anião As em se ligar nos sítios disponíveis na CTC. Dudka & Market (1992) também encontram correlação de 0,75** com a CTC.

Na região Planalto Sul, ocorrem solos derivados de rochas ígneas, que originam solos mais argilosos, com maior capacidade de adsorver o As. São solos menos lixiviados, pois o relevo é suave ondulado a forte ondulado e moderadamente drenado (TESKE, 2010; COSTA, 2012; FERREIRA, 2013).

Essas diferenças dos teores de As encontrados para os solos de SC em relação a outros Estados brasileiros e a literatura internacional se deve as peculiaridades locais, como a

composição do material de origem, a influência dos processos pedogenéticos e aos atributos físicos e químicos dos solos, que são intrínsecos para cada ambiente. Por isso é essencial que os Estados brasileiros e os países estabeleçam seus VRQ.

Tabela 4. Teores médios de As dos solos das regiões Planalto Sul e Metropolitana.

Classe de Solo	As (mg kg ⁻¹)
Planalto Sul	
NBd	5,65 A
CHd1	8,60 A
CXa	6,37 A
CHd2	5,52 A
NVal	9,36 A
CXal1	8,38 A
CXal2	6,62 A
Metropolitana	
PBACal	4,60 A
PVA	7,27 A
PVAd1	4,78 A

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Nota: As comparações entre classes de solos dentro de cada região foram testadas pelo teste de Scott-Knott a nível mínimo de 5% de significância, sendo que médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Tabela 5. Correlação entre os atributos físicos e químicos e os teores de As.

	Areia	Silte	Argila	CO	pH em água	CTC	SB	Óxidos de Al	Óxidos de Fe
As	-0,86**	ns	0,89**	0,72**	ns	0,59*	ns	0,67**	0,74**

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$) e ns não significativo ($p \geq 0,05$); CO: Carbono Orgânico; pH: potencial Hidrogeniônico; CTC: Capacidade de Troca de Cátions; SB: Soma de Bases; Al: Alumínio; Fe: Ferro;

5.4 CONCLUSÕES

Não houve diferença entre as classes de solos para as regiões Planalto Sul e Metropolitana, sendo que na região Litoral Sul os teores ficaram abaixo do LDQM.

Os teores de As correlacionaram-se positivamente com os teores de argila, teor de CO, CTC e óxidos de Al e de Fe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, D. L.; LATORRE, S.; CASTILLO, E.; BRANDÃO, P. F. B.; Environmental occurrence of arsenic in Colombia: A review. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 272-281, 2014.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION.
AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION;
WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. USA: United Book Press, Inc. Baltimore, Maryland. 1998.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Control.
CERCLA Priority list of hazardous substances. 2013.
Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>>. Acesso em: 13 Jan. 2015.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 621 p.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.;
GUARDIA, M. Especiação de arsênio - uma revisão. **Química Nova**, v. 23, p. 58-70, 2000.

BASU, A.; MAHATA, J.; GUPTA, S.; GIRI, A. R. Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. **Mutation Research**, v. 488, p. 171-194, 2001.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. B. F.;
RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057-1066, 2011.

CHIRENJE, T.; MA, L. Q.; CHEN, M; ZILLIOUX, E. J. Comparison between background concentrations of arsenic In urban and non-urban areas of Florida. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 137-146, 2003.

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.

DUDKA, S.; MARKERT, B. Baseline Concentrations of As, Ba, Be, Li, Nb, Sr, and V in surface soils of Poland. **The Science of the total Environment**, v. 22, p. 279-290, 1992.

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

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de Santa Catarina**. Rio de Janeiro, EMBRAPA- CNPS. Boletim de Pesquisa nº 6, 1998.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA –. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 353 p. 2013.

FADIGAS, F. S.; SOBRINHO, N. M. B. D.; ANJOS, L. H. C. dos.; MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. **Scientia Agrícola**, v. 67, n. 1, p. 53-59, 2010.

FERREIRA, D.F. SISVAR - Sistema de análise de variância. Versão 5.3. Lavras-MG: UFLA, 2010.

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.

FITZ, W. J.; WENZEL, W. W. Arsenic transformations in soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. **Journal of Biotechnology**, v. 99, p. 259-278, 2002.

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

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P. M. **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison, Soil Science Society of America Journal, 1998. p. 45-84.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 315 p.

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

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

MENDOZA-GRIMÓN, V.; HERNÁNDEZ-MORENO, J. M.; MARTÍN, J. A. R.; FERNÁNDEZ-VERA, J. R.; PALACIOS-DÍAZ, M. P. Trace and major element associations in basaltic ash soils of El Hierro Island, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 147, p. 277–282, 2014.

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

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.

PARRA, S.; BRAVO, M. A.; QUIROZ, W.; MORENO, T.; KARANASIOU, A.; FONT, O.; VIDAL, V.; CERECEDA, F. Distribution of trace elements in particle size fractions for contaminated soils by a copper smelting from different zones of the Puchuncaví Valley (Chile). **Chemosphere**, v. 111 p. 513-521, 2014.

ROSAS-CASTOR, J. M.; GUZMÁN-MAR, J. L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; GARZA-GONZÁLEZ, M. T.; HINOJOSA-REYES, L. Arsenic accumulation in maize crop (*Zea mays*): A review. **Science of the Total Environment**, v. 488-489, p. 176-187, 2014.

ROY, M.; GIRI, A. K.; DUTTA, S.; MUKHERJEE, P. Integrated phyto-bial remediation for sustainable management of arsenic in soil and water. **Environment International**, v. 75 p. 180-198, 2015.

SAS - STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - Institute Inc[®]
2003 SAS Ver. 9.1. 3 SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic.
UDESC

SINGH, R.; SINGH, S.; PARIHAR, P.; SINGH, V. P.;
PRASAD, S.M. Arsenic contamination, consequences and
remediation techniques: A review. **Ecotoxicology and
Environmental Safety**, v. 112, p. 247–270, 2015.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. M. Arsenic in the soil
environment: A review. **Advances in Agronomy**, v. 64, p.
149-195, 1998.

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

TARVAINEN, T.; ALBANESE, S.; BIRKE, M.; PONAVID, M.;
REIMANN, C. Arsenic in agricultural and grazing land
soils of Europe. **Applied Geochemistry**, v. 28, p. 2-10, 2013.

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.

TRIPATHI, R. D.; SRIVASTAVA, S.; MISHRA, S.; SINGH,
N.; TULI, R.; GUPTA, D. K.; MAATHUIS, F. J. M. Arsenic
hazards: strategies for tolerance and remediation by
plants. **Trends Biotech.** v. 25, p. 158-165, 2007.

TSUJI, J. S.; YOST, L. J.; BARRAJ, L. M.; SCRAFFORD, C. G.; MINK, P. J. Use of background inorganic arsenic exposures to provide perspective on risk assessment results. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 48, p. 59-68, 2007.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . **Test Methods for Evaluation Solid Waste Physical and Chemical Methods**: microwave assisted acid digest of sediments, sludges, soils and oils, SW 846; U. S. Government Printing Office: Washington, DC, 1998.

WANG, S.; MULLIGAN, C. N. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. **Environmental and Health**, v. 28, p. 197-214, 2006.

WHO, Arsenic and arsenic compounds. 2. ed. **Environmental Health Criteria Series**, n. 224, 2001. 187 p.

ZAKHAROVA, T.; TATANO, F.; MENSNIKOV, V. Health cancer risk assessment for arsenic exposure in potentially contaminated areas by plants fertilizer: A possible regulatory approach applied to a case study in Moscow Region-Russia. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 36, p. 22-23, 2002.

6 CAPÍTULO 3 - VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA BÁRIO, CÁDMIO E NÍQUEL EM SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA

RESUMO

Com o crescimento da industrialização e da população, ocorre um aumento dos teores de metais no ambiente. Nesse sentido, os órgãos de monitoramento necessitam estabelecer valores para a identificação de áreas contaminadas. Valores de Referência de Qualidade indicam o teor de determinado elemento, sem ação antrópica. O objetivo deste trabalho foi estabelecer os VRQ para Bário, Cádmio e Níquel em solos de Santa Catarina, para posterior utilização em estudos de monitoramento e investigação de áreas contaminadas. Foram utilizados 56 perfis de solos, representativos no Estado, buscando compor um conjunto heterogêneo quanto aos atributos físicos, químicos e mineralógicos. A abertura das amostras foi feita pelo método USEPA 3051 A e os teores determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama ou eletrotérmica. Foram utilizadas as análises de correlação de Pearson, fatorial, agrupamento hierárquico e discriminante. Os VRQ para os solos de Santa Catarina foram em geral superiores aos determinados em outros Estados e a nível mundial, sendo que os maiores teores foram encontrados em Chernossolos, e os menores em Latossolos. As análises de correlação e fatorial revelaram que os atributos soma de bases, saturação de bases e pH são determinantes no teor dos elementos em estudo e permitiram a compreensão da relação entre os atributos e a distribuição dos metais nos solos.

Palavras-chave: Teores. Atributos físicos e químicos. Metais.

ABSTRACT

With the growth of industrialization and population, occurs an increase of the metal levels in the environment. In this sense, the agencies of monitoring need to establish values for identifying contaminated sites. References Quality Values indicate the concentration of a given element without human action. The aim of this study was to establish the VRQ for Barium, Cadmium and Nickel in soils of the Santa Catarina for use in monitoring studies and research of contaminated areas. Were utilized 56 soil profiles, representing the State, with heterogeneous in the physical, chemical and mineralogical attributes. The opening of the samples was taken by USEPA method 3051 A and the content determined by atomic absorption spectrometry with atomization in flame or electrothermal. The Pearson's correlation, factorial, hierarchical clustering and discriminant were used. The VRQ for soils of Santa Catarina were generally higher than those determined in other states and worldwide, with the highest levels were found in Mollisols, and the lowest in Oxisols. The correlation and factor analysis revealed that the sum of bases, base saturation and pH are determining in the levels of the elements under study and allowed the understanding of the relationship between the attributes and the distribution of metals in soil.

Key-Words: Levels. Attributes Physical and chemical. Metals.

6.1 INTRODUÇÃO

A introdução de metais no solo, seja por atividades naturais ou antrópicas, é cada vez mais frequente e pode afetar os ecossistemas. Com isso, os órgãos ambientais necessitam de indicadores de qualidade que auxiliem na avaliação continuada de áreas suspeitas de contaminação. A determinação dos VRQ é muito importante para avaliar o nível de contaminação em áreas onde a legislação ambiental ainda não estabeleceu limites de intervenção para todas as matrizes ambientais (ALBANESE et al., 2007).

As pesquisas com os VRQ iniciaram na Holanda, primeiro país que desenvolveu um programa para avaliação de contaminação e estabelecimento de valores de prevenção. Posteriormente, outros países iniciaram suas investigações, como China, Alemanha, Inglaterra e Itália. No Brasil a Resolução do CONAMA nº 420/2009 estabelece as diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas, e determinou que cada Estado deverá estabelecer seus próprios VRQ, devido as peculiaridades regionais. A CETESB foi a pioneira em determinar os VRQ para o estado de São Paulo. Posteriormente, outros Estados brasileiros determinaram seus próprios VRQ e outros ainda se encontram em desenvolvimento. No estado de SC, os trabalhos iniciaram com Pelozato (2008), que determinou os teores de Cd, Cu, Mn e Zn em solos da Serra Leste, região Oeste e Planalto Serrano. Posteriormente, Huguenin (2010) estabeleceu VRQ para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e Madeira (2013) determinou os teores naturais para Ni.

Neste estudo, o enfoque é dado na determinação dos VRQ para Ba, Cd e Ni para solos de SC. Com exceção do Ni, o Ba e o Cd não são considerados essenciais para os seres humanos. Segundo a lista das substâncias tóxicas da ATSDR (2013), o Ba está na 131ª posição, o Cd se destaca entre as 10 substâncias mais tóxicas à saúde humana e o Ni, a 57ª posição.

Por isso, é essencial o estudo desses elementos, pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental, pois representa efeito tóxico para a população em geral, principalmente via ingestão de água e alimentos.

Os teores naturais não dependem somente do material de origem dos solos e dos processos pedogenéticos, mas também dos atributos físicos e químicos dos mesmos, além das características físico-químicas dos elementos. Como há uma grande variabilidade nos teores entre as diferentes classes de solos, o emprego de técnicas de análise estatística multivariada (análise fatorial, de agrupamento e discriminante), classificando as amostras em grupos similares, através dos atributos físicos e químicos dos solos é de suma importância (PAYE et al., 2012).

Considerando o exposto acima, o presente estudo objetivou estabelecer os VRQ para Ba, Cd e Ni em solos representativos do estado de SC sem ação antrópica, que possam ser aplicados em estudos de monitoramento e remediação no Estado

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no estado de SC em 56 perfis, sendo que os solos foram selecionados pela representatividade e distribuição dentro do Estado, buscando compor um conjunto heterogêneo quanto aos atributos químicos, físicos e mineralógicos (Figura 1). Os solos utilizados nesse estudo são em sua maioria de origem ígnea extrusiva, sendo que 38% são 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% ígnea intrusiva (granito) e 8% derivados de outros materiais (HUGEN et al., 2013).

Os 56 solos avaliados (Quadro 1) foram provenientes de um Banco de Solos da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) e foram coletados, descritos e classificados por Almeida et al. (2003); Corrêa (2004); Paes Sobrinho (2005); Almeida et al. (2009); Bringhenti (2010); Teske (2010); Costa (2012); Lunardi Neto (2012) e Ferreira (2013) (Quadro 2). Os perfis foram descritos e amostrados em corte de barranco de estrada, em locais sob vegetação natural de campo ou de mata sendo que as amostras dos solos foram coletadas do Horizonte A. Os atributos físicos e químicos foram determinados pelos mesmos autores. Os solos encontram-se no Quadro 1 e seus atributos físicos e químicos na Tabela 1, exceto os óxidos de Al e Fe que foram determinados neste estudo segundo o protocolo USEPA 3051 A.

As análises foram conduzidas no Laboratório de Análise Ambiental do Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC/CAV.

As amostras, após secas ao ar, foram moídas e passadas em peneiras com abertura de 2 mm. Após homogeneizadas foram maceradas em almofariz de ágata até pó fino e tamisadas

em peneira de 0,106 mm. Para abertura das amostras utilizou-se 0,25 g e 6 mL de HNO_3 14,5 mol L^{-1} em tubos de teflon em forno de Micro-ondas Multiwave 3000 (método USEPA 3051 A) descrito pela USEPA (1998).

Quadro 1 – Classes de solos e número de perfis representados pelas amostras.

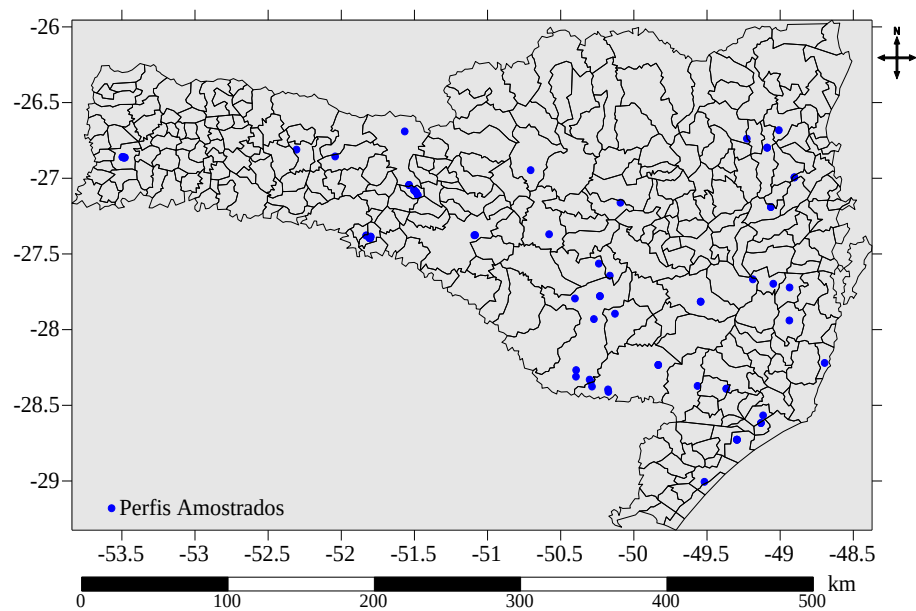
Classes ¹	Número de Perfis
Argissolo	16
Cambissolo	15
Chernossolo	4
Latossolo	4
Neossolo	6
Nitossolo	11

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Nota: ¹Classificação do 1º Nível categórico – Ordens segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo – Embrapa (2013).

Após a abertura e filtragem, o volume final foi completado até 10 mL com água ultrapura. As análises foram realizadas em duplicata. Em cada bateria foi inserido amostra referência, SRM 2709 San Joaquin Soil, certificado pelo NIST, amostras de solo coletadas no Centro de Ciências Agroveterinárias (UDESC/CAV) classificado como Cambissolo Háplico Alumínico léptico, pertencentes ao Horizonte A e provas em branco para cálculo do Limite de Detecção Qualitativo do Método (LDQM) (Tabela 2). O LDQM foi calculado segundo a equação $\text{LDQM} = Fd \times (M \pm t \times s)$ (APHA, 1998), 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.

Figura 1. Mapa de Localização dos perfis amostrados no estado de SC.



Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Os teores de Ba e Ni foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama e Cd com atomização eletrotérmica em forno de grafite (EAA-FG CONTRAA 700 ANALYTIK JENA). As curvas de calibração foram preparadas a partir de padrões 1.000 mg L^{-1} certificado pela NIST (marca MERCK), utilizando-se água ultrapura para diluição. A condição de leitura utilizada para Cd foi temperatura de pirólise de 700°C e como modificador químico a mistura de 2% de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mais $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (RUCANDIO & PETIT, 1999).

As taxas de recuperação da amostra referência foram calculadas para verificar a qualidade da metodologia utilizada. Elas foram avaliadas comparando-se com valores lixiviados apresentados no protocolo da SRM 2709, método semelhante ao utilizado neste estudo. As taxas de recuperação (Tabela 2) foram de 41% para Ba, 44% para Cd e de 125% para Ni. A alta taxa de recuperação do Ni provavelmente deve-se a uma sobreposição de outros elementos na análise, elevando o pico de Ni e extrapolando a porcentagem recuperada.

Os resultados analíticos foram avaliados pela correlação de Pearson e por técnicas multivariadas: análise fatorial (AF), análise de agrupamento hierárquico (AAH) e análise discriminante (AD), utilizando o software SAS[®] (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 2003). Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de 5% de significância. Na correlação de Pearson e AF, utilizaram-se as variáveis areia, silte, argila, CO, pH em água, CTC, SB, V%, óxidos de Al e óxidos de Fe. Nas análises AF e AAH padronizaram-se os dados (média = 0 e variância = 1), a fim de evitar interferências das diferentes unidades de medida. Os perfis foram agrupados através das variáveis argila, silte, CO, pH, SB, CTC e óxidos de Fe.

Para a AAH adotou-se como medida de similaridade a distância euclidiana. Foi adotado o método hierárquico de Ward como algoritmo de aglomeração, com o propósito de minimizar

a soma de quadrados (SQ) dos grupos formados em cada etapa (HUGEN, 2010). Com a finalidade de analisar o grau de acerto de alocação das amostras nos 9 grupos formados utilizou-se a AD com o mesmo conjunto de variáveis empregado na AAH. A análise discriminante foi procedida com base na distância de Mahalanobis e adotando-se a probabilidade proporcional ao tamanho do grupo. Foi aplicada a função logaritmo natural (transformação logarítmica), conforme sugerida pela análise descritiva dos dados. Os VRQ foram extraídos utilizando-se o quartil superior (QS), valor correspondente a 75% da distribuição da frequência dos resultados analíticos. Os perfis 16 e 18 foram excluídos das análises estatísticas, pois não apresentavam valores de SB e CTC.

Quadro 2 - Perfis, Classes Pedológicas, Material de origem e Localização no Estado (Continua).

Perfil ¹	Classe ²	Material de Origem	Localização
P01	Nitossolo Bruno Distrófico típico – NBd1	Basalto	Painel
P02	Nitossolo Bruno Distrófico rúbico – NBd2	Basalto	Lebon Régis
P03	Nitossolo Bruno Distroférrico típico – NBdf	Andesito Basalto	Água Doce
P04	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbico – NBd3	Riodacito	Ponte Serrada
P05	Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico – LVd1	Basalto	Campos Novos
P06	Neossolo Regolítico Húmico típico – RRh	Fonolito	Lages
P07	Cambissolo Háptico Alumínico úmbrico – CXa1	Fonolito	Lages
P08	Cambissolo Húmico Alumínico típico – Cha	Sienito Porfirítico	Lages
P09	Chernossolo Háptico Órtico típico – Mxo	Olivina Melilitito	Lages
P10	Cambissolo Háptico Alumínico típico – CXa2	Fonolito Porfirítico	Lages
P11	Cambissolo Háptico Alumínico úmbrico – CXa3	Riodacito	Lages
P12	Cambissolo Húmico Distróférrico típico – CHd1	Basalto	Lages
P13	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico – PBACal	Argilito e Siltito	Alfredo Wagner
P14	Argissolo Amarelo Distrófico típico – Pad	Granito e Granulito	Rancho Queimado
P15	Cambissolo Húmico Distrófico organossólico – CHd2	Basalto	Bom Jardim da Serra

Quadro 2 - Perfis, Classes Pedológicas, Material de origem e Localização no Estado (Continuação).

Perfil ¹	Classe ²	Material de Origem	Localização
P16	Neossolo Quartzarênico Órtico típico – Rqo1	Sedimentos Arenosos	Imbituba
P17	Argissolo Vermelho Distrófico abruptico – Pvd	Siltito e Arenito	Içara
P18	Neossolo Quartzarênico Órtico típico – Rqo2	Sedimentos Arenosos	Araranguá
P19	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico – PVAd1	Arenito e Siltito	Lauro Müller
P20	Cambissolo Háptico Alítico típico – CXal	Riodacito	Lages
P21	Cambissolo Háptico Alumínico úmbrico – CXa4	Riodacito	Lages
P22	Cambissolo Húmico Distrófico típico – CHd3	Riodacito	Lages
P23	Nitossolo Vermelho Distroférrico típico – NVdf	Basalto	Lages
P24	Nitossolo Vermelho Alítico típico – Nval	Basalto	Lages
P25	Cambissolo Háptico Alítico típico – Cxal1	Riodacito	Lages
P26	Cambissolo Háptico Alítico típico – CXal2	Riodacito	Lages
P27	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico – PVAd2	Migmatito	Águas Mornas
P28	Argissolo Amarelo Distrófico latossólico – Pad	Migmatito	São Bonifácio
P29	Neossolo Regolítico Eutrófico típico – Rre	Granito	Sangão

Quadro 2 - Perfis, Classes Pedológicas, Material de Origem e Localização no Estado (Continuação).

Perfil ¹	Classe ²	Material de Origem	Localização
P30	Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico – CXbd	Granito	Treze de Maio
P31	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – PVAd3	Granito	Sangão
P32	Argissolo Vermelho distrófico – PVd1	Siltito e Arenito	Içara
P33	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico – PVAd4	Arenito e Siltito	Lauro Müller
P34	Latossolo Vermelho Distroférico húmico – LVdf	Basalto	Faxinal dos Guedes
P35	Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico – LVd2	Basalto	Campos Novos
P36	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbico – Nbd4	Basalto	Curitibanos
P37	Argissolo Vermelho Distrófico abruptico – PVd2	Siltito e Arenito	Içara
P38	Argissolo Amarelo Distrófico típico – Pad	Horblendito	Pomerode
P39	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico típico – PVAa1	Granulito Máfico	Luiz Alves
P40	Argissolo Amarelo Alítico típico – Paal	Micaxisto	Botuverá
P41	Argissolo Vermelho-Amarelo Aluminico típico – PVAa2	Metaarenito	Gaspar
P42	Argissolo Vermelho-Amarelo Aluminico típico – PVAa3	Granulito Máfico	Blumenau
P43	Neossolo Litólico Álico húmico – RL	Riodacito	São Joaquim
P44	Cambissolo hístico – Cl	Siltito	Otacílio Costa

Quadro 2 - Perfis, Classes Pedológicas, Material de Origem e Localização no Estado (Conclusão).

Perfil ¹	Classe ²	Material de Origem	Localização
P45	Cambissolo Háplico Eutroférico típico – CXvf	Basalto	Descanso
P46	Chernossolo Argilúvico Férrico típico – MTf1	Basalto	Descanso
P47	Chernossolo Háplico Férrico típico – Mxf	Basalto	Descanso
P48	Nitossolo Vermelho Eutroférico chernossólico – Nvef1	Basalto	Descanso
P49	Nitossolo Vermelho Eutroférico típico – Nvef1	Basalto	Ipira
P50	Chernossolo Argilúvico Férrico típico – MTf2	Basalto	Ipira
P51	Argissolo Amarelo Eutrófico típico – PAf	Basalto	Ipira
P52	Neossolo Litólico Eutrófico chernossólico – RLe	Basalto	Ipira
P53	Nitossolo Háplico Distrófico típico – NXd1	Riodacito	Luzerna
P54	Nitossolo Háplico Distrófico típico – NXd1	Basalto	Luzerna
P55	Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico – CXve	Basalto	Luzerna
P56	Nitossolo Vermelho Eutrófico típico – NVe	Basalto	Luzerna

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Nota: ¹Perfis de solos descritos em estudos por: Almeida et al. (2003); Corrêa (2004); Paes Sobrinho (2005); Almeida et al. (2009); Bringhenti (2010); Teske (2010); Costa (2012); Lunardi Neto (2012) e Ferreira (2013). ² Simbologia das classes de 1º, 2º e 3º níveis de acordo com a EMBRAPA (2013).

Tabela 1. Atributos físicos e químicos¹ e óxidos de Al e Fe² dos solos (Continua).

Perfil	Areia	Silte	Argila	CO	pH em água	CTC	SB	V (%)	Óxidos de Al	Óxidos de Fe
	----- g kg ⁻¹ -----					-----cmol _c kg ⁻¹ -----			----- g kg ⁻¹ -----	
P01	106	316	578	34,00	5,0	15,5	2,8	18	46,1	98,2
P02	45	313	641	46,50	4,2	20,0	1,2	6	40,9	103,1
P03	164	390	446	38,07	5,1	16,6	4,0	24	56,7	164,6
P04	102	284	614	32,70	5,6	19,0	11,7	62	127,0	67,8
P05	774	210	16	22,00	4,5	15,5	1,4	9	70,8	130,8
P06	230	230	540	29,60	4,8	15,3	4,3	28	155,5	24,7
P07	210	240	550	22,20	4,6	13,2	3,0	22	159,4	22,9
P08	180	360	460	39,00	4,3	17,4	2,8	16	104,3	38,9
P09	400	430	170	52,30	6,1	14,0	8,8	63	58,2	57,8
P10	260	240	500	20,80	4,6	12,4	1,6	12	149,0	50,3
P11	140	240	620	43,30	4,7	19,6	7,0	36	100,7	91,6
P12	240	220	540	31,80	4,6	11,3	1,5	13	51,3	80,4
P13	160	520	320	30,20	4,2	21,3	2,0	9	32,4	15,8
P14	230	440	330	35,30	4,4	11,0	1,3	12	44,0	25,3

Tabela 1 – Atributos físicos e químicos¹ e óxidos de Al e Fe² dos solos (Continuação).

Perfil	Areia	Silte	Argila	CO	pH em água	CTC	SB	V (%)	Óxidos de Al	Óxidos de Fe
	g kg ⁻¹					cmol _c kg ⁻¹			g kg ⁻¹	
P15	275	239	485	52,10	5,0	17,8	0,8	4	102,7	133,0
P16	943	21	36	4,00	6,2	-	1,3	-	3,1	1,6
P17	463	368	170	14,60	6,3	6,2	5,2	83	11,6	13,7
P18	919	23	58	7,40	4,4	-	1,8	-	4,7	0,4
P19	718	126	157	12,80	4,9	5,8	2,7	47	5,8	11,4
P20	100	260	640	33,00	4,1	25,5	2,6	10	132,3	46,1
P21	60	360	580	33,70	3,9	23,9	1,8	7	99,3	41,2
P22	192	208	600	39,10	3,9	19	0,9	5	108,4	44,0
P23	148	261	590	32,40	4,8	23,6	10	42	46,8	115,9
P24	168	152	680	16,40	4,9	21	8,5	41	49,8	130,8
P25	61	328	610	32,70	4,5	26,3	3,9	15	93,8	44,2
P26	99	330	570	33,00	4,5	23,4	3,7	16	126,9	39,1
P27	370	180	450	21,00	4,3	6,6	0,6	9	34,8	20,3
P28	290	320	370	33,00	4,7	8,9	2,6	26	92,7	23,7

Tabela 1 – Atributos físicos e químicos¹ e óxidos de Al e Fe² dos solos (Continuação).

Perfil	Areia	Silte	Argila	CO	pH em água	CTC	SB	V (%)	Óxidos de Al	Óxidos de Fe
	----- g kg ⁻¹ -----					----- cmol _c kg ⁻¹ -----			----- g kg ⁻¹ -----	
P29	650	210	140	7,00	4,7	2,2	0,6	26	2,7	11,9
P30	530	170	300	14,00	4,8	5,7	0,9	14	97,1	10,70
P31	620	80	300	9,00	4,4	2,6	0,3	14	92,0	17,97
P32	680	140	180	17,00	6,2	6,2	5,1	83	31,4	13,0
P33	620	80	300	20,00	4,9	5,8	2,7	44	5,6	12,3
P34	74	190	736	26,40	5,4	25,6	14	55	98,8	105,2
P35	19	227	754	40,20	4,6	17,0	2,4	14	60,2	105,2
P36	22	294	684	38,30	4,8	18,9	4,4	23	101,8	59,9
P37	463	368	170	14,60	6,3	6,2	5,2	83	28,5	16,9
P38	530	210	260	28,40	5,2	9,6	2,7	28	28,1	27,0
P39	420	220	360	30,00	4,9	15,8	3,9	25	36,0	27,1
P40	530	240	230	21,70	5,0	15,6	6,4	41	6,0	12,6
P41	510	110	380	27,00	4,2	14,5	2,7	18	7,9	10,3
P42	580	180	240	24,90	4,3	15,0	5,3	35	7,1	14,5

Tabela 1 – Atributos físicos e químicos¹ e óxidos de Al e Fe² dos solos (Conclusão).

Perfil	Areia	Silte	Argila	CO	pH em água	CTC	SB	V (%)	Óxidos de Al	Óxidos de Fe
	----- g kg ⁻¹ -----					-----cmol _c kg ⁻¹ -----			----- g kg ⁻¹ -----	
P43	195	330	475	57,90	4,2	31,3	1,9	6	192,5	37,8
P44	312	207	481	33,00	4,1	22,1	0,3	1	93,3	37,9
P45	270	230	500	40,70	4,9	15,3	10,6	69	34,0	113,6
P46	220	360	420	30,00	5,6	20,1	18,0	90	34,1	85,5
P47	320	370	310	53,60	6,0	27,1	24,6	91	39,5	115,1
P48	180	270	550	45,10	5,7	17,4	15,9	91	8,5	122,0
P49	170	460	370	51,40	5,9	19,2	15,3	79	31,3	134,4
P50	330	440	230	31,50	6,0	27,0	23,1	86	48,1	123,0
P51	250	420	330	55,90	6,3	23,3	21,4	92	51,8	100,7
P52	140	580	280	32,80	5,5	23,1	19,1	83	32,7	98,6
P53	90	330	580	73,30	4,4	19,0	3,8	20	136,1	99,1
P54	70	260	670	46,50	4,7	15,2	7,0	46	24,1	108,0
P55	330	190	480	34,30	4,9	14,2	4,0	28	38,6	104,1
P56	210	370	420	27,90	5,4	11,9	8,1	68	11,0	117,2

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: ¹ Fonte: Almeida et al. (2003); Corrêa (2004); Paes Sobrinho (2005); Almeida et al. (2009); Bringhenti (2010); Teske (2010); Costa (2012); Lunardi Neto (2012) e Ferreira (2013) conforme metodologia da EMBRAPA (1997); ²Fonte: próprio autor, conforme Método USEPA 3051 A. CO: Carbono Orgânico; pH: potencial Hidrogeniônico; CTC: Capacidade de Troca de Cátions; SB: Soma de Bases; V%: Valor de Saturação de Bases;

Tabela 2 – Teores de Ba, Cd e Ni das amostras-controle, valores determinados e recuperados e Limite de Detecção Qualitativo do Método (LDQM).

Elemento	Amostra-Controle	Teores determinados	Valor Certificado (SRM 2709) ²	Recuperação Determinado	Recuperação por lixiviação (SRM 2709) ³	LDQM
		----- mg kg ⁻¹ -----		----- % -----		
Ba	SRM 2709	403,08 ± 72,36	968±40	41	41	18,54
	Solo CAV ¹	35,07 ± 32,44	-	-	-	
Cd	SRM 2709	0,17 ± 0,03	0,38±0,01	44	*	66,48
	Solo CAV	0,16 ± 0,07	-	-	-	
Ni	SRM 2709	110,27 ± 16,83	88±5	125	89	5,91
	Solo CAV	13,74 ± 11,05	-	-	-	

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: ¹Horizonte A de um Cambissolo Háplico Alumínico léptico coletado no campus da UDESC/CAV, Lages (SC), esse solo não apresenta protocolo de certificação. ² O certificado NIST SRM 2709 apresenta dados de teores totais pelo método USEPA 3052; ³ Valores de porcentagem de recuperação para lixiviação ácida pelo método USEPA 3050 B em bloco digestor. * O certificado NIST SRM 2709 não apresenta valores de porcentagem de recuperação para lixiviação ácida para Cd método USEPA 3050 B em bloco digestor.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores médios dos metais tiveram alta variabilidade entre as diferentes classes de solos no estado de SC (Tabela 3). Sendo que, para Ba variaram de 22,3 mg kg⁻¹ nos Latossolos a 235,8 mg kg⁻¹ nos Chernossolos. Para Ni, os teores variaram de 10,3 mg kg⁻¹ nos Latossolos a 34,6 mg kg⁻¹ nos Chernossolos e para Cd de 0,09 mg kg⁻¹ nos Latossolos a 0,22 mg kg⁻¹ nos Chernossolos. Observa-se que os menores teores de Ba, Cd e Ni foram obtidos para Latossolos, classe mais intemperizada e os maiores para Chernossolos, solos mais jovens e menos intemperizados, com alta saturação de bases.

Os teores médios de Ba neste estudo foram superiores aos Latossolos (5,86 mg kg⁻¹) e Neossolos (54,58 mg kg⁻¹) da Paraíba (JÚNIOR, 2014). Esse autor observou que os teores médios de Ba tiveram a seguinte ordem decrescente: Cambissolo > Neossolo > Argissolo > Latossolo, similar a ordem encontrada para os solos catarinenses.

Os teores médios de Cd e Ni foram superiores ao encontrado por Paye et al. (2010) para solos do Espírito Santo. Para os solos daquele Estado os teores de Ni foram de: 4,35; 7,97; 4,24 e 6,46 mg kg⁻¹ para Argissolos, Cambissolos, Neossolos e Latossolos respectivamente; e para Cd os valores ficaram abaixo do limite de detecção do método (0,13 mg kg⁻¹) nas mesmas classes de solos citadas para Ni. Júnior (2014) avaliou os solos da Paraíba e somente o teor de Cd para Cambissolos (0,17 mg kg⁻¹) foi superior ao de SC.

Tabela 3 – Teores médios e desvios-padrões de Ba, Cd e Ni para as classes de solos.

as classes de solos.						
Metais						
Classe ¹	Ba		Cd		Ni	
	mg kg ⁻¹					
	m	s	m	s	m	s
Argissolo	46,72	±53,94	0,10	±0,02	13,09	±10,93
Cambissolo	71,60	±58,18	0,11	±0,04	14,83	±8,30
Chernossolo	235,8	±108,74	0,22	±0,02	34,60	±24,46
Latossolo	22,34	±1,06	0,09	±0,02	10,30	±4,84
Neossolo	58,60	±70,00	0,10	±0,02	11,09	±6,10
Nitossolo	87,41	±78,33	0,11	±0,03	29,11	±21,56

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: ¹Classificação do 1º Nível categórico – Ordem, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (EMBRAPA, 2013). m = Média aritmética. s = Desvio Padrão.

Essas variações encontradas nas classes de solos entre os Estados brasileiros, são explicadas pelo material de origem, clima, geomorfologia e por consequência os processos pedogenéticos.

Para identificar os atributos dos solos que contribuíram nos teores dos metais em estudo, primeiramente foi realizada a análise de correlação de Pearson entre os atributos físicos e químicos (Tabela 4). Posteriormente, foi feita a correlação entre os metais e os atributos físicos e químicos dos solos, para assegurar que as variáveis tivessem correlações mínimas suficientes para seu uso na análise fatorial (Tabela 5) (FADIGAS et al., 2006).

A SB apresentou correlação com o V% (0,83) e os óxidos de Fe (0,50). O pH teve correlação com a SB (0,69), o V% (0,89) e inversa com os óxidos de alumínio (-0,37). O silte

correlacionou-se com o CO (0,44), com a CTC (0,43) e a SB (0,44). Fadigas et al. (2010) observaram correlação de silte com o CO e a CTC. A fração argila teve correlação com o CO (0,37), a CTC (0,47) e os óxidos de Al (0,46) e inversamente com o pH (-0,39). A CTC apresentou correlação com a SB (0,44), os óxidos de Al (0,37) e com os óxidos de Fe (0,46). O CO mostrou correlação com a CTC (0,59) e com os óxidos de Fe (0,51). O V% mostrou correlação inversa com os óxidos de alumínio (-0,45). Conforme esperado, a fração areia apresentou correlação inversa com todos os atributos dos solos avaliados. Areia e argila estabeleceram correlação inversa e fortemente relacionadas (-0,84), comportamento também observado por Fadigas et al. (2002) e Huguen (2010). Em solos de SC, Huguen (2010) obteve correlação inversa da areia com a argila (-0,83).

Tabela 4 – Correlação de Pearson entre os atributos físicos e químicos dos solos.

	Areia	Silte	Argila	CO	pH em água	CTC	SB	V (%)	Óxidos de Al	Óxidos de Fe
Areia	ns	-0,46**	-0,84**	-0,57**	ns	-0,65**	ns	ns	-0,41**	-0,45**
Silte		ns	ns	0,44**	0,31*	0,43**	0,44**	0,32*	ns	0,28*
Argila		ns	ns	0,37**	-0,39**	0,47**	ns	-0,31*	0,46**	0,34*
CO				ns	ns	0,59**	0,29*	ns	0,27*	0,51**
pH em água					ns	ns	0,69**	0,89**	-0,37**	ns
CTC						ns	0,44**	ns	0,37**	0,46**
SB							ns	0,83**	ns	0,50**
V%								ns	-0,45**	0,27*
Óxidos de Al									ns	ns
Óxidos de Fe										ns

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: **significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); *significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$) e ns não significativo ($p \geq 0,05$). CO: Carbono Orgânico; pH: potencial Hidrogeniônico; CTC: Capacidade de Troca de Cátions; SB: Soma de Bases; V%: Valor de Saturação de Bases; Al: Alumínio; Fe: Ferro;

Os teores dos metais foram fortemente influenciados pela soma e saturação de bases e pH dos solos (Tabela 5). Esse comportamento é explicado possivelmente pela baixa lixiviação em solos jovens, os quais possuem alta saturação de bases, e consequentemente preservam maiores teores desses metais. Matos et al. (2001) encontraram correlação de Cd com a SB (0,88***). Oliveira (2014) concluiu em seu estudo que a SB é um dos atributos dos solos que explica o teor natural de Cd.

O pH mostrou correlação com os metais Cd (0,38) e Ni (0,42). A mobilidade desses dois metais é controlada pelo pH, sendo esses menos móveis em solos mais alcalinos. Segundo Pierangeli et al. (2005), o pH influencia nos atributos relacionados a adsorção de Cd, como no balanço de cargas na superfície dos colóides. A adsorção de Ni é altamente dependente do pH (MELLIS et al., 2004; SOARES et al., 2011).

O teor de CO apresentou correlação significativa somente com o Ni (0,37). A afinidade da matéria orgânica pelos metais (como Cu, Pb, Ni) deve-se à presença de agentes ligantes ou grupos específicos que formam complexos ou quelatos (YIN et. al., 2002; MELLIS et. al., 2004). Su & Yang (2008) encontraram correlação positiva da matéria orgânica com o Ni (0,57**).

Os óxidos de Fe estabeleceram correlação significativa e positiva com os metais Ba (0,43) e Ni (0,52), possivelmente pela afinidade que os mesmos apresentam com os óxidos de Fe no solo. Dudka & Market (1992) encontraram alta correlação de Ba com os óxidos de Fe (0,86**). Chen (2008) também encontrou correlação positiva entre Ni e os óxidos de Fe e atribuiu a forte associação com os óxidos de Fe, produtos importantes do intemperismo.

Tabela 5 – Correlação de Pearson entre os atributos físicos e químicos dos solos e os teores dos metais.

	Areia	Silte	Argila	CO	pH em água	CTC	SB	V%	Óxidos de Al	Óxidos de Fe
Bário	ns	0,33*	ns	ns	0,33*	0,34*	0,62**	0,48**	ns	0,43**
Cádmio	ns	ns	ns	ns	0,38**	ns	0,58**	0,52**	ns	ns
Níquel	ns	0,33*	ns	0,37**	0,42**	ns	0,60**	0,53**	ns	0,52**

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$) e ns não significativo ($p \geq 0,05$); CO: Carbono Orgânico; pH: potencial Hidrogeniônico; CTC: Capacidade de Troca de Cátions; SB: Soma de Bases; V%: Valor de Saturação de Bases; Al: Alumínio; Fe: Ferro;

Conforme Dantu (2010), os metais podem formar precipitados com os óxidos de Fe e Al durante os processos de formação dos solos e passam a ser componentes da estrutura dos mesmos ou como íons trocáveis nas superfícies dos óxidos.

O silte teve correlação significativa e positiva com o Ba (0,33) e com o Ni (0,33), indicativo dos maiores teores nessa fração, em solos mais jovens.

A areia não contribuiu de forma significativa por não correlacionar com os metais em estudo. Isso ocorre devido ao grande efeito de diluição dessa fração que é composta basicamente por feldspatos e quartzo, que não apresentam cargas suficientes para adsorção de metais, comportamento também citado por Bini et al. (2011) e Roca et al. (2012).

A análise fatorial reforçou os resultados das análises de correlação. Os componentes principais apontaram três fatores, que explicaram 71% da variabilidade total (Tabela 6). O fator 1 esclareceu 36,7% da variância total, e permitiu estimar a influência das variáveis SB, V% e pH, além de Ba, Cd e Ni, para a diferenciação dos solos, o que reforçou a análise de correlação mostrada na Tabela 5. O segundo fator explica 27,2 % da variância total e está relacionado aos atributos do solo, teores de argila e CO e o valor da CTC. O fator 3 explicou 7,2% dos resultados, sendo composto unicamente pelo teor de silte. Nos solos avaliados, observou-se que os atributos químicos relacionados a acidez e fertilidade natural dos solos foram determinantes nos teores dos metais.

Para Paye et al. (2012) que utilizaram a mesma técnica multivariada, os resultados indicaram que os teores dos metais, principalmente para Cu e Ni, podem variar em função da granulometria e do teor de CO dos solos. Bech et al. (2005), associaram os teores dos metais Cr, V, Ni, Ba e Cu ao material de origem. Porém neste trabalho, a análise fatorial indicou que os teores dos metais Ba, Cd e Ni variam, principalmente em função da SB, V% e do pH.

Tabela 6 – Eixos fatoriais extraídos para os metais e as variáveis de solos, cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada.

Variável	Componentes			R ²
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	
Ba	0,65	0,23	0,13	0,48
Cd	0,70	0,009	-0,07	0,39
Ni	0,74	0,24	0,04	0,51
Areia	-0,02	-0,90	-0,16	0,99
Silte	0,23	0,29	0,85	0,99
Argila	-0,12	0,85	-0,32	0,99
CO	0,17	0,74	0,24	0,58
pH	0,74	-0,31	0,32	0,86
CTC	0,16	0,77	0,32	0,77
SB	0,86	0,15	0,33	0,91
V (%)	0,86	-0,23	0,28	0,93
Óxidos de Alumínio	-0,50	0,53	0,11	0,51
Óxidos de Ferro	0,57	0,56	-0,07	0,60
Autovalor	4,76	3,53	0,94	-
Variância total (%)	36,7	27,2	7,2	-
Variância acumulada (%)	36,7	63,8	71,0	-

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: CO: Carbono Orgânico; pH: potencial Hidrogeniônico; CTC: Capacidade de Troca de Cátions; SB: Soma de Bases; V%: Valor de Saturação de Bases;

Os maiores valores de comunalidade (R²) foram obtidos para areia, silte, argila, SB, V% e pH. As frações argila e silte tiveram valor de carga elevada somente nos fatores 2 e 3 respectivamente, porém esse valor foi maior que o pH,

mostrando a importância desses atributos na variabilidade geral dos dados.

Os valores de R^2 mostraram que as variáveis CO, óxidos de Al e Fe poderiam ser excluídos da análise nas etapas seguintes. Todavia, considerando-se os resultados da análise de correlação de Pearson, resolveu-se manter óxidos de Fe e excluir apenas a variável óxidos de Al. O CO permaneceu pela correlação que apresenta com o Ni. Segundo Paye et al. (2012) que também observaram baixas correlações do CO com a maioria dos elementos estudados, isso ocorre devido às pequenas variações nos teores de CO na maior parte das amostras.

As frações areia e argila apresentam multicolinearidade óbvia, ou seja, são altamente correlacionadas, podendo vir a resultar em problemas nos cálculos durante as etapas posteriores, por essa razão foi mantida apenas a variável teor de argila. Como a V% é a SB expressa em porcentagem da CTC, e para diminuir a repetição de informações, optou-se por manter somente a SB.

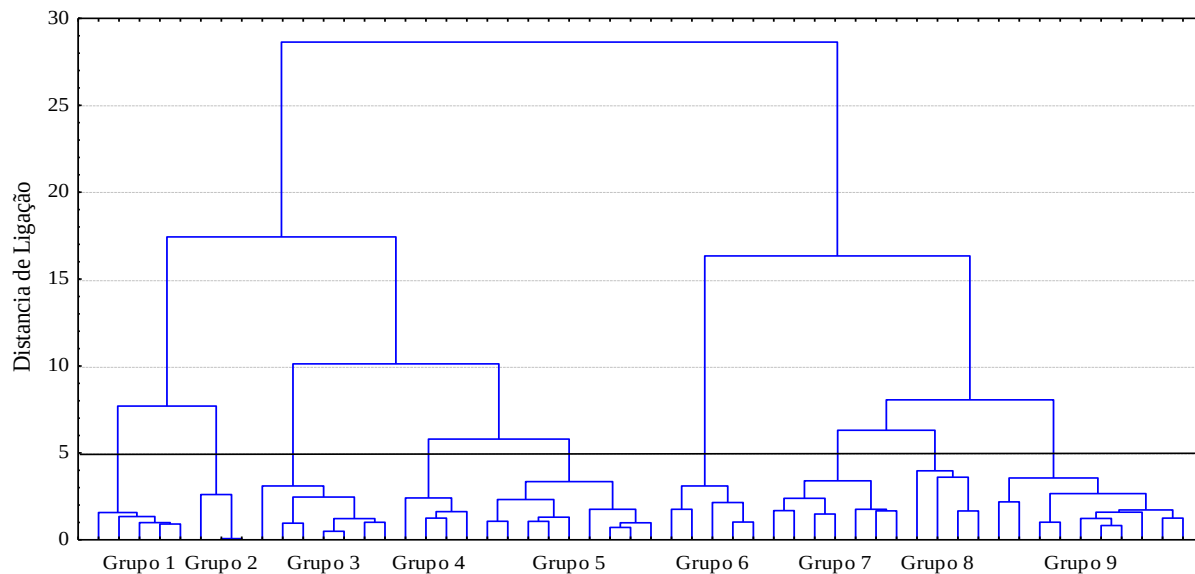
Assim, as amostras foram classificadas com base no seu grau de semelhança, em grupos baseando-se na contribuição conjunta das variáveis, argila, silte, pH, CTC, CO, SB e óxidos de ferro. O dendrograma resultante da análise de agrupamento (Figura 2) apresentou nove grupos de acordo com a similaridade das amostras.

Analizando a distribuição dos grupos verificou-se que com exceção dos grupos 2 e 6, os demais grupos reuniram solos de materiais de origem distintos. Somente o grupo 2 apresenta solos com classes pedológicas iguais (Quadro 3). Estudos conduzidos por Fadigas et al. (2006) e Paye et al. (2012) corroboram com o presente trabalho. Os autores explicaram que classes de solos diferentes podem apresentar atributos físicos e químicos em comum, e dessa forma os teores de metais variam em função das variações nesses atributos. Por isso, muitos solos

de classes pedológicas e materiais de origem distintos podem pertencer ao mesmo grupo.

Cada grupo foi definido por um conjunto de atributos, que se analisados conjuntamente permitem estabelecer diferenças representativas.

Figura 2 - Dendrograma de classificação das amostras de solo em nove grupos em função das variáveis: argila, silte, pH, CTC, CO, SB e óxidos de Fe.



Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Quadro 3 – Identificação dos Perfis em cada grupo de solos formados (Continua).

Grupo	Identificação	Classe de solo	Material de Origem
1	P29	Rre	Granito
	P33	PVAd3	Arenito e Siltito
	P19	PVAd2	Arenito e Siltito
	P31	PVAd2	Granito
	P30	CXbd	Granito
2	P37	PVd2	Siltito e Arenito
	P17	Pvd	Siltito e Arenito
	P32	PVd1	Siltito e Arenito
3	P22	CHd3	Riodacito
	P25	Cxal1	Riodacito
	P20	Cxal	Riodacito
	P43	RL	Riodacito
	P44	Cl	Siltito
	P26	CXal2	Riodacito
	P21	CXa4	Riodacito
4	P28	Pad	Migmatito
	P08	Cha	Sienito Porfirítico
	P13	PBACal	Argilitos e Siltitos
	P14	Pad	Granito e Granulito

Quadro 3 - Identificação dos Perfis em cada grupo de solos formados (Continuação).

Grupo	Perfil	Classe de Solo	Material de Origem
5	P41	PVAa2	Metaarenito
	P39	PVAa1	Granulito Máfico
	P27	PVAd1	Migmatito
	P07	CXa1	Fonolito
	P42	PVAa3	Granulito Máfico
	P40	Paal	Micaxisto
	P38	Pad	Horblendito
	P10	CXa2	Fonolito Porfirítico
	P06	RRh	Fonolito
6	P52	Rle	Basalto
	P49	Nvef1	Basalto
	P47	Mxf	Basalto
	P50	MTf2	Basalto
	P51	Paf	Basalto
7	P24	Nval	Basalto
	P23	NVdf	Basalto
	P46	MTf1	Basalto
	P34	LVdf	Basalto
	P45	CXvef	Basalto
	P48	Nvef1	Basalto
	P04	NBd3	Riodacito

Quadro 3 - Identificação dos Perfis em cada grupo de solos formados (Conclusão).

Grupo	Identificação	Classe de solo	Material de Origem
8	P05	LVd1	Basalto
	P56	Nve	Basalto
	P09	Mxo	Olivina Melilitito
	P03	NBdf	Andesito Basalto
9	P53	NXd1	Riodacito
	P55	Cxve	Basalto
	P35	LVd2	Basalto
	P11	CXa3	Riodacito
	P36	Nbd4	Basalto
	P15	CHd2	Basalto
	P12	CHd1	Basalto
	P54	NXd1	Basalto
	P02	NBd2	Basalto
	P01	NBd1	Basalto

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

As estatísticas descritivas para cada grupo (médias e desvios padrões) dos atributos físicos e químicos selecionados e considerados na análise de agrupamento são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

O grupo 1 é caracterizado por reunir os solos mais arenosos, porém apresentam baixos teores de silte, argila, CO, óxidos de Fe, além de baixo pH e baixas SB e CTC. Esse comportamento é mostrado na análise de correlação de Pearson onde a areia se correlacionou inversamente com esses atributos. Nesse grupo incluem-se Neossolos, Argissolos e Cambissolos. São solos com baixa fertilidade natural, originados de arenito, siltito e granito.

O grupo 2 é formado por Argissolos derivados de siltito e arenito localizados no município de Içara. Destacou-se por apresentar em média, solos com baixos teores de argila.

Solos que tem baixo valor de pH, porém alta CTC, se agruparam no grupo 3. Esse grupo reuniu Cambissolos e Neossolos derivados de rochas magmáticas e sedimentares.

Solos com atributos intermediários, derivados de migmatito, sienito porfirítico, argilitos e siltitos foram reunidos no grupo 4. Formado por Argissolo Amarelo, Cambissolo Húmico, Argissolo Bruno-Acinzentado e Argissolo Vermelho-Amarelo, foi o grupo com maior distinção em relação ao material de origem.

No grupo 5 ficaram alocados os Argissolos do Vale do Itajaí derivados de rochas metamórficas e Cambissolos e Neossolos derivados de fonolito. Assim como o grupo 4, tiveram atributos intermediários entre os demais grupos.

Os solos do grupo 6 destacaram-se por terem em média os maiores teores de silte e de CO, sendo solos derivados de basalto, com alta fertilidade natural e com baixo grau de intemperismo.

Os grupos 7 e 8 foram semelhantes em relação aos elevados teores de óxidos de Fe, refletindo a origem dos solos

que os compõem, porém se diferenciaram nos teores de silte, argila e valores de SB. O grupo 7 constitui-se de Cambissolos, Chernossolos, Latossolos e Nitossolos derivados predominantemente de basalto, com exceção de um Nitossolo Bruno derivado de riodacito e o grupo 8 de Latossolos, Chernossolos e Nitossolos derivados de andesito basalto, basalto e olivina melilitito.

O grupo 9 reuniu o maior número de amostras de solos e teve em média os maiores teores de argila. Esse grupo incluiu Cambissolos, Nitossolos e Latossolos originados de rochas magmáticas.

Tabela 7 – Teores de silte, argila, CO e pH dos grupos formados pelos perfis dos solos.

Grupo	Atributos do Solo							
	Silte		Argila		CO		pH	
	----- g kg ⁻¹ -----							
	m	s	m	s	m	s	m	s
1	133	56	239	83	12,56	5,0	4,7	0,1
2	292	131	173	5	15,40	1,4	6,2	0,02
3	289	63	565	63	37,48	9,3	4,1	0,2
4	410	88	370	63	34,37	3,7	4,4	0,2
5	205	43	390	127	25,06	3,7	4,6	0,3
6	454	77	304	52	45,04	11,8	5,9	0,2
7	249	67	584	106	31,95	9,4	5,2	0,3
8	350	96	263	206	35,06	13,3	5,2	0,6
9	262	47	603	88	44,02	12,2	4,6	0,2

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: m= Média aritmética; s=Desvio padrão; CO: Carbono Orgânico; pH: potencial Hidrogeniônico;

Tabela 8 – CTC, SB e óxidos de Ferro dos grupos formados pelos perfis dos solos.

Grupo	Número de amostras	Variáveis de Solo					
		CTC		SB		Óxidos de Fe	
		-----cmol _c kg ⁻¹ -----					
		-----g kg ⁻¹ ---					
		m	s	m	s	m	s
1	5	4,4	1,8	1,4	1,1	12,8	2,9
2	3	6,2	0,01	5,1	0,01	14,5	2,0
3	7	24,5	3,8	2,1	1,3	41,5	3,3
4	4	14,6	5,6	2,1	0,6	25,9	9,6
5	9	13,1	3,1	3,4	1,7	23,3	11,8
6	5	23,9	3,2	20,7	3,6	114,4	15,1
7	7	20,3	3,5	12,6	3,4	105,8	22,0
8	4	14,5	2,0	5,5	3,4	117,6	44,5
9	10	16,8	2,7	3,5	2,2	98,3	18,9

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: m= Média aritmética; s=Desvio padrão; CTC: Capacidade de Troca de Cátions; SB: Soma de Bases; Fe: Ferro;

Os atributos físicos e químicos: silte, argila, CO, pH, CTC, SB e óxidos de ferro, utilizados na separação dos grupos, estão relacionados com os teores dos metais no solo, possibilitando a obtenção e comparação dos teores de Ba, Cd e Ni para uma ampla faixa de solos no estado de SC. Para cada grupo 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 dos teores de metais no solo (Tabela 9).

Tabela 9 - Teores médios e desvios padrões de Ba, Cd e Ni para cada grupo formado.

Grupo	Metais					
	Ba		Cd		Ni	
	-----mg kg ⁻¹ -----					
	m	s	m	s	m	s
1	28,39	2,29	0,11	0,008	9,16	1,65
2	18,69	1,00	0,10	0,01	9,08	1,60
3	39,65	1,68	0,10	0,03	10,16	1,71
4	44,09	2,78	0,09	0,03	9,44	2,06
5	34,79	2,20	0,08	0,02	10,11	1,55
6	163,95	1,31	0,16	0,05	38,64	1,70
7	98,68	2,60	0,13	0,03	21,56	1,57
8	92,14	3,08	0,07	0,02	11,90	3,21
9	38,96	2,30	0,09	0,04	19,22	1,77

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: m= Média aritmética; s =Desvio padrão.

Os maiores teores para os três metais foram encontrados nos grupos 6 e 7, decorrente do menor grau de intemperismo desses solos e da alta fertilidade natural, sendo que alguns deles ainda conservam nas frações areia e silte a presença de minerais primários (CORREA, 2004). Os maiores teores de Ni e Cd também estão relacionados à natureza geoquímica do material de origem basalto, naturalmente rico em metais.

Os menores teores de Ba e Ni foram encontrados no grupo 2, fato explicado pelo material de origem, predominantemente sedimentar. Comportamento semelhante foi encontrado por Marques et al. (2004), que constataram menores teores de Ba e Ni para solos derivados de rochas sedimentares (33 mg kg⁻¹ e 8 mg kg⁻¹, respectivamente).

Os menores teores de Cd foram encontrados no grupo 8, que são solos derivados de basalto, composto por um Latossolo e Nitossolos com alto grau de intemperismo, com exceção dos Chernossolos.

A porcentagem de acerto dos agrupamentos foi averiguada pela análise discriminante (Tabela 10). Em média, 61% das amostras foram agrupadas corretamente, entretanto 39% poderiam pertencer a grupos diferentes daqueles que foram inicialmente alocados. Embora essa porcentagem de acertos não tenha sido a ideal, pode-se dizer que os grupos formados validam os valores obtidos para a concentração normal dos metais em cada grupo.

Os grupos 1 e 2 foram agrupados de forma correta com 100% de acerto, enquanto que nos demais grupos as amostras ficaram mal agrupadas.

A AD mostrou que no grupo 3, dos 7 perfis de solos, um deles poderia estar no grupo 1, e a sua separação se deve aos baixos teores de argila em relação à média do grupo; 2 perfis no grupo 5, pois tiveram baixos teores de silte e baixos valores de SB e 2 perfis no grupo 9, porque tiveram teores de argila superior à média do grupo.

No grupo 4 não houve acerto, sendo que dois perfis teriam maior possibilidade de estar no grupo 5, um perfil no grupo 9 devido à média dos óxidos de ferro, que é superior à média do grupo e um perfil no grupo 6, pois teve teores de silte e CTC superiores à média do grupo.

No grupo 5, dos 9 perfis, três deles teriam maior probabilidade de estarem alocados no grupo 1, pois eles possuem baixos teores de silte em relação à média do grupo; um deles deveria estar no grupo 9, porque o valor dos óxidos de ferro é superior à média do grupo. No grupo 6, um perfil deveria estar no grupo 7.

No grupo 7, dos 7 perfis, um deveria estar no grupo 1, em razão de ter baixo teor de silte sobre a média do grupo; um no grupo 8 já que os teores de silte são superiores e o teor de

argila é baixo; um perfil no grupo 9 devido ao baixo teor de silte. No grupo 8, um perfil ficaria melhor alocado no grupo 5, pois teve valor inferior de teor de silte. No grupo 9, um perfil deveria estar no grupo 1; um no grupo 2, um no grupo 5 e um no grupo 6.

A AD demonstrou que 39% das amostras ficaram mal alocadas. Isso possivelmente é decorrente das diferenças no comportamento físico-químico dos metais Ba, Cd e Ni, como massa atômica, raio iônico e estado de oxidação.

Tabela 10 – Classificação das amostras nos grupos definidos pela análise de agrupamento e validados pela análise discriminante.

Grupo ¹	Número Total de Amostras ²	Casos classificados corretamente ³	% de acerto ⁴
1	5	5	100
2	3	3	100
3	7	2	28,6
4	4	0	0
5	9	5	55,6
6	5	4	80
7	7	4	57,1
8	4	3	75
9	10	6	60
Acerto Geral	54	34	61,8

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Nota: ¹Grupos obtidos pela análise de agrupamento. ²Compreende o número de perfis de solos que formam cada grupo anteriormente definido pela análise de agrupamento. ³Número de perfis classificados corretamente em cada grupo estabelecido, de acordo com a análise discriminante.

⁴Percentual de acerto dos perfis classificados em cada grupo.

6.3.1 Valores de Referência de Qualidade a partir dos grupos de solos formados

O agrupamento dos solos pelos atributos argila, silte, pH, CTC, CO, SB e óxidos de Fe permitiu conhecer a distribuição dos teores de Ba, Cd e Ni, e assim propor Valores de Referência para as diferentes classes de solos do estado de Santa Catarina (Tabela 11). Para estimar os VRQ, adotou-se como base o valor correspondente ao quartil superior (QS), correspondente a 75% da distribuição de frequência dos dados de cada grupo formado. A utilização do percentil 75 no estabelecimento dos VRQ tem sido utilizada em outros trabalhos (CASARINI, 2000; FADIGAS et al., 2002; SANTOS & ALLEONI, 2013; CETESB, 2014; PRESTON et al., 2014). Os VRQ encontrados em SC foram de 106,5 mg kg⁻¹ para Ba, 0,12 mg kg⁻¹ para Cd e 23,48 mg kg⁻¹ para Ni.

Tabela 11 - Valores de Referência de Qualidade determinados a partir do percentil 75 para os teores de Ba, Cd e Ni para grupos de solos do estado de Santa Catarina.

Grupo	Elemento		
	Ba	Cd	Ni
	-----Concentração no solo (mg kg ⁻¹) -----		
		--	
1	25,00	0,11	11,22
2	18,87	0,12	15,07
3	56,20	0,12	18,11
4	102,50	0,12	15,00
5	57,90	0,10	10,90
6	197,40	0,19	54,30
7	258,02	0,17	35,90
8	188,80	0,09	23,96
9	54,50	0,12	27,00
Qsm*	106,50	0,12	23,48

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Nota: *Quartil superior médio geral para os grupos.

Os VRQ encontrados neste estudo são em geral superiores aos valores relatados em outros Estados brasileiros, e à nível mundial (Tabelas 12 e 13).

O VRQ estabelecido para o Ba (106,5 mg kg⁻¹) foi superior aos estabelecidos para os estados de São Paulo, 75 mg kg⁻¹ (CETESB, 2014); Paraíba, 87,96 mg kg⁻¹ (JÚNIOR, 2014); e Rio Grande do Norte, 58,91 mg kg⁻¹ (PRESTON, 2014). Salienta-se que esses autores utilizaram o mesmo método de extração empregado nesse estudo, o 3051 A, com exceção da CETESB (2014) que utilizou o Método da Água Régia. Em relação a literatura internacional, os teores de Ba para solos de SC, foram superiores aos solos dos Estados Unidos (13,7 mg kg⁻¹) (CHEN & MA, 1999), e inferiores aos solos da Índia (983

mg kg⁻¹) (DANTU, 2010) e semelhantes ao dos solos da Cuba (111 mg kg⁻¹) (ALFARO et al., 2015).

Para o Cd, o VRQ (0,12 mg kg⁻¹) determinado para os solos de SC foi superior aos demais Estados brasileiros: São Paulo, Paraíba, Mato Grosso e Rondônia, e semelhante ao encontrado para o Rio Grande do Norte (Tabela 11). Os teores foram maiores que os dos solos dos Estados Unidos (0,01 mg kg⁻¹), da Índia (<LD – dados não publicados) e menores do que os solos de Cuba (0,6 mg kg⁻¹) (Tabela 13).

Para o Ni, o VRQ encontrado (23,48 mg kg⁻¹) foi superior aos solos de outros Estados brasileiros: São Paulo, 13 mg kg⁻¹ (CETESB, 2014); Mato Grosso e Rondônia, 2,1 mg kg⁻¹ (SANTOS & ALLEONI, 2013); Paraíba, 9,12 mg kg⁻¹ (JÚNIOR, 2014); Rio Grande do Norte, 19,89 mg kg⁻¹ (PRESTON, 2014). Os teores de Ni foram superiores aos dos solos dos Estados Unidos (9,08 mg kg⁻¹) e inferiores aos da Índia (25,40 mg kg⁻¹) e de Cuba (170 mg kg⁻¹).

Os VRQ para os solos de SC foram superiores as demais regiões brasileiras, indicando que essas diferenças ocorrem pelas classes de solos, material de origem e processos pedogenéticos. Em SC prevalece o material de origem basalto, rico naturalmente em metais e, além disso, a ocorrência de Chernossolos, solos jovens, férteis naturalmente, com baixo intemperismo e pouco expressivos em outras regiões brasileiras.

Para os solos do Mato Grosso e Rondônia, Santos & Alleoni (2013) associaram as baixas concentrações obtidas ao material de origem, onde se destaca a formação Solimões, formados a partir de sedimentos marinhos, fluviais e deposição de cinzas vulcânicas. Além disso, naquela região ocorrem Latossolos e Argissolos com predominância dos Latossolos, altamente intemperizados, nos quais o mineral primário dominante é o quartzo.

Para o estado da Paraíba, Júnior (2014) relacionou os baixos valores encontrados ao material de origem, pedogênese e atributos físicos e químicos da região. Os solos são

desenvolvidos de rochas cristalinas e sedimentares, constituídos por gnaisses, associados a micaxistos e granitos, além da alta precipitação pluviométrica e baixos valores de pH, CTC e teor de argila. Preston et al. (2014) determinaram VRQ para solos do Rio Grande do Norte e afirmaram que ocorre uma ampla variação entre os valores dos VRQ e por isso é importante a determinação dos VRQ para cada Estado em função das diversidades geológicas, geomorfológicas e pedológicas do país.

Para determinação dos VRQ para solos do estado de SP foram amostrados solos derivados de diferentes materiais de origem: sedimentos arenosos, argilosos, argilo-arenosos e orgânicos; rochas sedimentares: pelítica, argilito, folheto e calcáreos, tais materiais originaram as classes de solos Latossolos, Argissolos, Neossolos e Gleissolos, razão pela qual os teores foram inferiores aos de SC.

Para solos dos Estados Unidos, Chen & Ma (1999) atribuíram os baixos teores dos metais ao material de origem formado essencialmente por quartzo, e os baixos teores de argila daqueles solos. Os altos teores de Ba para solos da Índia (DANTU, 2010) deve-se ao material de origem formado predominantemente de granitos. Em Cuba (ALFARO et al., 2015), alguns metais, como o Ni, excederam a concentração média para solos não poluídos. Isso se deve ao material de origem, rochas ultramáficas, as quais contém altos teores de Ni.

Tabela 12 – Valores de Referência de Qualidade para teores de Ba, Cd e Ni de outros Estados brasileiros e SC.

Elemento	MT e RO** (SANTOS & ALLEONI, 2013)	SP (CETESB, 2014)	PB (JÚNIOR, 2014)	RN (PRESTON, 2014)	SC*
-----Teor (mg kg ⁻¹)-----					
Ba	-	75	87,96	58,91	106,5
Cd	<LQ	<0,5	0,06	0,10	0,12
Ni	2,1	13	9,12	19,84	23,48

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: *VRQ para solos de SC; **VRQ dos metais para solos de regiões brasileiras, e que correspondem ao valor do quartil superior (75%).

Tabela 13 – Valores de Referência de Qualidade para teores de Ba, Cd e Ni de outros países e solos de SC.

Elemento	Estados Unidos** (CHEN & MA, 1999)	Índia (DANTU, 2010)	Cuba (ALFARO et al., 2015)	SC*
-----Teor (mg kg ⁻¹)-----				
Ba	13,7	983	111	106,5
Cd	0,01	<LD	0,6	0,12
Ni	9,08	25,40	170	23,48

Fonte: Produção do próprio autor, 2015.

Notas: *VRQ para solos de SC; ** VRQ dos metais para solos de outros países; LD = limite de detecção não publicado.

Os altos teores encontrados neste estudo refletem claramente a importância de se estabelecer os VRQ locais, pois teores considerados normais para uma determinada região podem ser erroneamente considerados anômalos se comparados com valores de referência genéricos de outras regiões (HUGEN, 2010).

Os elementos como Ba, Cd e Ni ocorrem naturalmente no solo, e seus teores variam de acordo com os atributos físicos e químicos, geoquímica do material de origem, fatores de formação e processos pedogenéticos. Todavia, os teores considerados normais no solo podem sofrer incremento resultante de atividades antropogênicas (CETESB, 2001).

6.4 CONCLUSÕES

Os maiores teores médios dos metais foram encontrados nos Chernossolos, e os menores nos Latossolos.

A soma de bases, saturação de bases e pH foram os atributos que melhor se correlacionaram com os metais Ba, Cd e Ni.

A análise fatorial reforçou a análise de correlação de Pearson e possibilitou um melhor entendimento da relação entre os atributos físicos e químicos dos solos e a distribuição dos metais nos solos desse estudo.

A análise de agrupamento resultou em nove grupos de acordo com a similaridade das amostras. Somente o grupo 2 apresentou solos com classes pedológicas iguais.

Os valores de VRQ para solos catarinenses para Ba, Cd e Ni obtidos neste trabalho foram de 106,5; 0,12 e 23,48 mg kg⁻¹, respectivamente.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação as hipóteses do trabalho, esperava-se que o material de origem, teor de argila, óxidos e hidróxidos de Fe e Al estivessem relacionados diretamente aos teores de Ba, Cd e Ni, porém os teores dos metais correlacionaram-se a saturação de bases e pH;

Para estudos futuros, no estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade para solos de SC, sugere-se a exclusão das classes de Chernossolos, por sua pequena expressão territorial;

Os resultados deste estudo reforçam a importância do estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade em cada Estado brasileiro devido às peculiaridades regionais e, além disso, sugere-se o estabelecimento do VRQ para cada Classe de Solo, considerando que um único VRQ para cada substância pode ficar acima do Valor de Prevenção para determinada Classe de Solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANESE, S.; VIVO, B. de.; LIMA, A.; CICHELLA, D. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 93, p. 21-34, 2007.

ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; NASCIMENTO, C.W. A. do; ACCIOLY, A. M. de A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. da. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba, **Environmental Monitoring Assessment**, v. 187, p. 1-10, 2015.

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. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 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. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 405-416, 2009.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION .
AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION;
WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. USA: United Book Press, Inc. Baltimore, Maryland. 1998.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Control. **CERCLA Priority list of hazardous substances**. 2013.
Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>>. Acesso em: 13 Jan. 2015.

BECH, J.; TUME, P.; LONGAN, L.; REVERTER, F. Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent Municipal Districts (Catalonia, Spain). **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 108, p. 309–322, 2005.

BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 125-133, 2011.

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.

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, **Anais.....** São Paulo: 2000. 165 p.

CHEN, M.; MA, L. Q; HARRIS, W. G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida Surface Soils. **Journal of Environmental Quality**. v. 28, n. 4, p. 1173-1181, 1999.

CHEN, T.; LIU, X.; ZHU, M.; ZHAO, K.; WU, J.; XU, J.; HUANG, P. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China. **Environmental Pollution**, v. 151, p. 67-78, 2008.

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

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de diretoria nº 045/2014/e/c/i, de 20 de fevereiro de 2014**, p. 1-4, 2014.

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: 26. maio. 2014.

CORRÊA, J. **Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina**. 2004. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages, 2004. 142 p.

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.

DANTU, S. Geochemical patterns in soils in and around Siddipet, Medak District, Andhra Pradesh, India. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 170, p. 681–701, 2010.

DUDKA, S.; MARKERT, B. Baseline Concentrations of As, Ba, Be, Li, Nb, Sr and V in surface soils of Poland. **The Science of the Total Environment**, v. 122, p. 279-290, 1992.

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

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA –. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 353 p. 2013.

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**, v. 61, p. 151-159, 2002.

FADIGAS, F. de S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699–705, 2006.

FADIGAS, F. de S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do.; ANJOS, L. H. C. dos.; MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. **Scientia Agrícola**, v. 67, n. 1, p. 53-59, 2010.

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.

HUGEN, C. **Valores de Referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina**. 2010. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010. 70 p.

HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. de.; FERREIRA, E. R. N. C.; POZZAN, M. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 6, p. 622–628, 2013.

JÚNIOR, A. B. D. A.; **Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do estado da Paraíba**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2014. 93 p.

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

MADEIRA, M. de. **Determinação de teores naturais de níquel em solos do estado de Santa Catarina**. 2013. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2013. 55 p.

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

MATOS, A. T. de.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M. da.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil

chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 429-435, 2001.

MELLIS, E. V., CRUZ, M. C. P.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Sciencia Agrícola**. v. 61, p. 190-195, 2004.

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

OLIVEIRA, V. H. D.; ABREU, C. A. de.; COELHO, R. M.; MELO, L. C. A. Cadmium background concentrations to establish reference quality values for soils of São Paulo State, Brazil. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 186, p. 1399-1408, 2014.

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.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B.; FRANÇA, M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 2041-2051, 2010.

PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V.; MELLO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1031 -1041, 2012.

PELOZATO, M. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco em solos de Santa Catarina**. 2008.

Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de SC. Lages, 2008. 70 p.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, R. L. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. N. de; COSTA, E. T. de S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos Brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 29, p. 523-532, 2005.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; BIONDI, C. M.; JUNIOR, V. S. D. S.; SILVA, W. R. D.; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

ROCA, N.; PAZOS, M. S.; BECH, J. Background levels of potentially toxic elements in soils: A case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina). **Catena**, v. 92, p. 55-56, 2012.

RUCANDIO, M. I.; PETIT, M. D. Determination of cadmium in coal fly ash, soil and sediment samples by GFAAS with evaluation of different matrix modifiers. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 364, p. 541-548, 1999.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring Assessment**. v. 185, p. 5737-5748, 2013.

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

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Nickel Adsorption by Variable Charge Soils: Effect of pH and Ionic Strength. **Brazilian archives of biology technology**, v. 54 n.1, p. 207-220, 2011.

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

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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Test Methods for Evaluation Solid Waste Physical and Chemical Methods**: microwave assisted acid digest of sediments, sludges, soils and oils, SW-846; U. S. Government Printing Office: Washington, DC, 1998.

YIN, Y.; IMPELLITTERI, C. A.; YOU, S.-J.; ALLEN, H. E. The importance of organic matter distribution and extract soil:sol ution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **Science of Total Environment**, v. 287, p. 107– 119, 2002.