

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
DOUTORADO EM CIÊNCIA DO SOLO**

ILANA MARIN SUPPI

**TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE
ELEMENTOS-TRAÇO PARA SOLOS DE SANTA CATARINA**

**LAGES
2021**

ILANA MARIN SUPPI

**TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE
ELEMENTOS-TRAÇO PARA SOLOS DE SANTA CATARINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Orientadora: Profª. Dra. Mari Lucia Campos.

Coorientador: David Jose Miquelluti.

**LAGES, SC
2021**

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

Marin Suppi, llana

Teores naturais e valores de referência de qualidade de elementos-traço para solos de Santa Catarina / llana Marin Suppi. -- 2021.
95 p.

Orientadora: Mari Lucia Campos

Coorientador: David Jose Miquelluti

Tese (doutorado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação , Lages, 2021.

1. Elementos-traço . . 2. Solos Representativos. 3. Teores em solos. 4. Qualidade Ambiental. I. Campos, Mari Lucia. II. Miquelluti, David Jose. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação . IV. Titulo.

ILANA MARIN SUPPI

**TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE
ELEMENTOS-TRAÇO PARA SOLOS DE SANTA CATARINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora:

Dra. Mari Lucia Campos
UDESC

Membros:

Dr. Paulo Cezar Cassol
UDESC

Dr. Gabriel Octávio de Mello Cunha
UDESC

Dr. Luiz Paulo Rauber
UNOESC

Dr. Djalma Eugênio Schmitt
UFSC

Lages, 24 de fevereiro de 2021.

Dedico este trabalho a Deus, pois somente
Ele merece toda a honra e glória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Em primeiro lugar a Deus, pelas bênçãos, pela força, pela presença, por ser com quem eu sempre posso contar, por colocar pessoas maravilhosas no meu caminho e por estar escrevendo a minha história. Obrigada Senhor, sem Ti não seria possível chegar até aqui.

Às minhas filhas Isadora e Isabella por todo o amor e carinho que me dão, com certeza são as maiores bênçãos da minha vida. Amo vocês minhas princesas e tudo que faço é sempre buscando fazê-las felizes.

Ao meu marido Cristiano pela ajuda, paciência, amor, compreensão e apoio. Amo você.

Aos meus pais Eunice e Edmilton pela educação, apoio, incentivo e amor. Obrigada por tudo, essa conquista também é sua, amo vocês.

Ao meu irmão Gustavo, minha cunhada Andriele e minha avó Edy pelo incentivo, proteção e carinho. Louvo a Deus pela vida de vocês, amo-os muito.

À minha orientadora Mari Lucia Campos pelo carinho, suporte, pelas palavras ditas, pela amizade que construímos. Com certeza, todas as palavras desse mundo não seriam suficientes para expressar todo o respeito, carinho e gratidão que sinto. Muito obrigada por tudo.

Ao professor David José Miquelluti pela orientação, dedicação e auxílio com a estatística. Muito obrigada!

À Universidade do Estado de Santa Catarina pela oportunidade de cursar a graduação e a pós-graduação. Foram anos maravilhosos em minha vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em especial aos professores pelo conhecimento adquirido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Programa de Apoio à Pesquisa da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina / Universidade do Estado de Santa Catarina pelo apoio financeiro.

Ao professor Jaime Antonio Almeida e seus orientados pela cessão de amostras de solo por eles coletadas.

Ao Matheus Rodrigo Machado pelo auxílio com as análises, principalmente as de antimônio.

Ao Dr. Andre Gargioni pelas palavras de incentivo.

A todos os amigos que fiz no laboratório. Com certeza, vocês têm um lugar especial em meu coração.

E a todos que de alguma forma contribuíram para minhas conquistas.

Obrigada!

(...)

O maior pintor do mundo
Está pintando a minha história
E ela não tinha cor
A cruz foi o pincel do autor

O maior pintor do mundo
Está pintando a minha história
Ele assinou a obra que sou eu
E na assinatura está escrito: Deus

(Pr. Lucas)

RESUMO

Em 2009, o CONAMA homologou a Resolução 420, que dispõe sobre critérios e valores orientadores (referência) de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabeleceu diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Em seu artigo 8º estabelece que os valores de referência de qualidade (VRQ) do solo, para 20 substâncias inorgânicas (elementos-traço), sejam estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal, em até quatro anos após sua publicação – portanto, até 2013. Entretanto, em 2013 foi homologada pelo CONAMA a Resolução 460 de 2013 prorrogando esse prazo até 2014. A necessidade de cada estado definir seus VRQ reside nas diferenças geomorfológicas e pedológicas presentes no país. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais dos elementos-traço vanádio (V), molibdênio (Mo) e antimônio (Sb), observando os diferentes materiais de origem, atributos físicos e químicos dos solos e estabelecer os VRQ de bário (Ba), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr), chumbo (Pb), cobalto (Co) e manganês (Mn) para solos de Santa Catarina (SC). Para determinação dos teores de V, Mo e Sb procedeu-se com a digestão de amostras de perfis de solos representativos de SC utilizando-se do método USEPA 3051 A e as quantificações ocorreram por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente. Os teores de V e Mo apresentaram diferenças significativas entre os diferentes materiais de origem de solos. V, Mo e Sb se correlacionaram com atributos físicos e químicos dos solos. Já para a determinação dos VRQ de Ba, Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Co e Mn foram utilizados os teores naturais anteriormente determinados em perfis de solo representativos do estado e procedeu-se com análise fatorial e análise de agrupamentos utilizando-se de parâmetros físicos e químicos dos solos e posteriormente procedeu-se com o cálculo dos VRQ a partir do percentil 75 para cada grupo de solo formado. Os VRQ para solos catarinenses são de 75,7 mg kg⁻¹ para Ba; 0,11 mg kg⁻¹ para Cd; 22,6 mg kg⁻¹ para Co; 47,7 mg kg⁻¹ para Cr; 93,8 mg kg⁻¹ para Cu; 799 mg kg⁻¹ para Mn; 18,3 mg kg⁻¹ para Ni; 16,1 mg kg⁻¹ para Pb; e 55,6 mg kg⁻¹ para Zn.

Palavras-chave: Elementos-traço. Solos Representativos. Teores em Solos. Qualidade Ambiental.

ABSTRACT

In 2009, CONAMA approved the Resolution 420, which provides about criteria and soil quality guiding values (reference) regarding a presence of chemical substances and established guidelines for the environmental management of areas contaminated by these substances because of human activities. In 8th article establishes that the quality reference values (QRV) of soil, for 20 inorganic substances (trace elements), must be established by the competent environmental agencies of the States and the Federal District, within four years after its publication - therefore, until 2013. However, in 2013, the Resolution 460 was approved by CONAMA, extending this term until 2014. The need for each state to define its QRV occurs by in the geomorphological and pedological differences in country. Thus, the objective this work was to determine the natural contents of the trace elements vanadium (V), molybdenum (Mo) and antimony (Sb) observing the different source materials, physical and chemical attributes of the soils and to establish the QRV of barium (Ba), cadmium (Cd), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), chromium (Cr), lead (Pb), cobalt (Co) and manganese (Mn) for soils of Santa Catarina (SC). To determine the levels of V, Mo, and Sb, we proceeded with the digestion of samples from 54 soil profiles representative of SC using the USEPA 3051 A method and the quantifications occurred by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. V and Mo contents showed significant differences between the different materials of soil origin. V, Mo, and Sb was correlated with physical and chemical attributes of soils. For determination the QRV of Ba, Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Co and Mn the natural contents previously determined in soil profiles representative were used and factor analysis and cluster analysis were performed using of physical and chemical parameters of the soils and then proceeded with the calculation of the VRQ from 75th percentile for each formed soil group. The VRQ for Santa Catarina soils are $75,7 \text{ mg kg}^{-1}$ for Ba; $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cd; $22,6 \text{ mg kg}^{-1}$ for Co; $47,7 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cr; $93,8 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cu; 799 mg kg^{-1} for Mn; $18,3 \text{ mg kg}^{-1}$ for Ni; $16,1 \text{ mg kg}^{-1}$ for Pb; e $55,6 \text{ mg kg}^{-1}$ for Zn.

Keywords: Trace Elements. Representative Soils. Soil Contents. Environmental Quality.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Algumas substâncias inorgânicas que podem representar uma ameaça à saúde humana e sua ordem de prioridade segundo análise de risco	68
Quadro 2 - Porcentagem de recuperação do NIST 2709A, LDQM, metodologia de extração e quantificação de cada elemento-traço estudado neste trabalho	81

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa do estado de Santa Catarina, sua localização no Brasil e localização dos perfis de solo amostrados.....	39
Figura 2 - Mapa do estado de Santa Catarina, sua localização no Brasil e localização dos solos coletados	79
Figura 3 - Dendrograma de classificação das amostras de solo em seis grupos, em função do teor de silte, argila e carbono orgânico, CTC, SB e AI.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho	40
Tabela 2. Teores recuperados e certificados de vanádio, molibdênio e antimônio para amostra referência SRM 2709 e Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico.....	46
Tabela 3 - Atributos físicos e químicos dos 54 perfis de solos estudados	47
Tabela 4. Teores médios de V, extraídos pelo método USEPA 3051 A e quantificados em ICP OES, no horizonte A de solos representativos de Santa Catarina, agrupados segundo o tipo de material de origem.	50
Tabela 5. Teores médios de Mo, extraídos pelo método USEPA 3051 A e quantificados em ICP OES, no horizonte A de solos representativos de Santa Catarina, agrupados segundo o tipo de material de origem.	51
Tabela 6. Teores médios de Sb para cada material de origem de solo, extraídos pelo método USEPA 3051 A e quantificados em ICP OES HG	52
Tabela 7. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de Mo, V, Sb e os atributos do solo	53
Tabela 8 - Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho	73
Tabela 9 - Teores médios e desvios padrão de Ba, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Mn e Co para cada classe de solo.....	84
Tabela 10 - Valores de Referência de Qualidade ⁽¹⁾ , determinados a partir do percentil 75 para os teores de Ba, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Mn e Co em solos do Estado de Santa Catarina	86
Tabela 11 - Comparação dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para teores de Ba, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Mn e Co em solos catarinenses com Valores de Referência (por percentil 75) ou valores médios em solos de outras regiões do Brasil e do mundo	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
CAV	Centro de Ciências Agroveterinárias
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
ES	Espírito Santo
EUA	Estados Unidos
EUA	Estados Unidos da América
HG	Geração de Hidretos
ICP OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente
LDQM	Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico
min	Minuto
MT	Mato Grosso
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
P.A.	Para Análise
PB	Paraíba
pH	potencial Hidrogeniônico
QS	Quartil Superior
RO	Rondônia
MG	Minas Gerais
RN	Rio Grande do Norte
PB	Paraíba
SB	Soma de Bases
SC	Santa Catarina
SP	São Paulo
SRM	<i>Standard Reference Materials</i>
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VI	Valor de Investigação

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

VO	Valores Orientadores
VP	Valor de Prevenção
VRQ	Valores de Referência de Qualidade

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
Ba	Bário
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Gg	Giga Gramas
HCl	Ácido Clorídrico
HMnO ₄ ⁻	Íon Hidrogenomolibdato
HNO ₃	Ácido Nítrico
kt	Quilo Tonelada
mg dia ⁻¹	Miligrama por dia
mg kg ⁻¹	Miligrama por Quilograma
mg L ⁻¹	Miligrama por Litro
mm	Milímetro
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MoO ₄ ²⁻	Íon Molibdato
Ni	Níquel
Nm	Nanômetro
Pb	Chumbo
pm	Picômetro
Sb	Antimônio
Ti	Titânio
V	Vanádio
V%	Valor de Saturação de Bases
VO ²⁺	Íon Vanadila
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	CAPÍTULO I - TEORES DE VANÁDIO, MOLIBDÊNIO E ANTIMÔNIO EM SOLOS DE DIFERENTES LITOLOGIAS EM SANTA CATARINA	20
	RESUMO	20
	ABSTRACT	21
2.1	INTRODUÇÃO.....	22
2.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.2.1	Vanádio (V).....	23
2.2.1.1	Físico-química e ocorrência.....	23
2.2.1.2	Vanádio no solo	24
2.2.1.3	Aplicações do vanádio.....	26
2.2.1.4	Vanádio e os seres vivos.....	27
2.2.2	Antimônio (Sb).....	28
2.2.2.1	Físico-química e ocorrência.....	28
2.2.2.2	Antimônio no solo	29
2.2.2.3	Aplicações do Antimônio	30
2.2.2.4	Antimônio e os seres vivos	31
2.2.3	Molibdênio (Mo)	33
2.2.3.1	Físico-química e ocorrência.....	33
2.2.3.2	Molibdênio no solo	34
2.2.3.3	Aplicações do molibdênio	35
2.2.3.4	Molibdênio e os seres vivos	36
2.3	OBJETIVOS	37
2.3.1	Objetivo Geral	37
2.3.2	Objetivos Específicos	37
2.4	HIPÓTESES.....	38
2.5	MATERIAIS E MÉTODOS	38
2.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
2.7	CONCLUSÕES.....	55
	REFERÊNCIAS	56

3	CAPÍTULO II – VALORES DE REFERÊNCIA DE ELEMENTOS-TRAÇO	
	PARA SOLOS DE SANTA CATARINA, BRASIL	64
	RESUMO	64
	ABSTRACT	65
3.1	INTRODUÇÃO.....	66
3.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	67
3.3	OBJETIVOS	71
3.3.1	Objetivo Geral	71
3.3.2	Objetivo Específico	71
3.4	HIPÓTESE	72
3.5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
3.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.7	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

Com o elevado crescimento demográfico mundial, cada vez mais tem aumentado a quantidade de indústrias para atendimento às demandas da população. Estas indústrias acabam gerando resíduos, muitas vezes descartados de forma irregular na natureza. Estes resíduos podem conter quantidades significativas de elementos-traço, os quais podem acarretar danos à saúde humana e aos ecossistemas de modo geral. Dessa forma, a contaminação do meio-ambiente por esses elementos tem-se tornado foco de vários estudos que visam o monitoramento e controle da qualidade dos diferentes compartimentos ambientais, água, atmosfera, sedimentos e solo (ALMEIDA JÚNIOR, 2014).

Os elementos-traço encontram-se naturalmente em solos e sua concentração depende principalmente do material de origem e grau de intemperismo. A ocorrência natural desses elementos em solos normalmente é em baixas concentrações e em formas lentamente disponíveis (ALTHAUS, 2017). Concentrações acima das naturais podem indicar contaminação antrópica, portanto o conhecimento dos teores de elementos-traço em locais sem intervenção humana é importante na adoção de práticas preventivas e/ou mitigadoras com a identificação e monitoramento de áreas contaminadas (BIONDI, 2010).

Os solos são de extrema importância ao meio ambiente, pois atuam como filtro, controlando o transporte de elementos-traço para a solução do solo e corpos d'água, por exemplo. Porém essa capacidade tampão é limitada, podendo assim os solos se tornarem fontes de contaminantes para outros compartimentos. Portanto, é essencial conhecer a composição dos solos e compreender os processos que ocorrem neles (BIONDI, 2010).

Desta forma, com a necessidade de proteger esse recurso, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) homologou a Resolução nº 420 (CONAMA, 2009) que estabelece valores orientadores para solo e águas subterrâneas e determina que os órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal estabeleçam os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) em virtude de suas particularidades geológicas, geomorfológicas e pedológicas. Os VRQ são baseados na avaliação dos teores naturais dos elementos nos solos, ou seja, a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo (CONAMA, 2009).

Com estes valores, é possível identificar áreas contaminadas e avaliar se existe necessidade de recuperá-las (ALTHAUS, 2017).

Considerando o exposto, esta tese está apresentada em dois capítulos. No primeiro capítulo é apresentado um estudo de determinação de teores naturais de vanádio (V), molibdênio (Mo) e antimônio (Sb) em solos de Santa Catarina (SC), já no segundo capítulo está a determinação dos Valores de Referência de Qualidade de cobre (Cu), zinco (Zn), como (Cr), chumbo (Pb), bário (Ba), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobalto (Co) e manganês (Mn) para solos de SC.

2 CAPÍTULO I - TEORES DE VANÁDIO, MOLIBDÊNIO E ANTIMÔNIO EM SOLOS DE DIFERENTES LITOLOGIAS EM SANTA CATARINA

A minha casa será uma bênção
 O meu trabalho será uma bênção
 Em tudo aquilo que eu fizer, prosperarei

Todos os arcos serão quebrados
 E os inimigos envergonhados
 Todo lugar que eu passar
 Abençoado serei
 E toda vida que eu ganhar será do Rei

(Marcelo Nascimento)

RESUMO

O conhecimento dos teores de elementos-traço em solos é importante para estabelecimento de padrões de qualidade. O objetivo deste estudo foi determinar os teores de vanádio (V), molibdênio (Mo) e antimônio (Sb) em solos de Santa Catarina, observando os diferentes materiais de origem e estabelecer relações entre esses elementos e propriedades físicas e químicas dos solos. A extrações ocorreram segundo protocolo USEPA 3051 A, com adição de ácido nítrico e clorídrico para V e Mo e somente com ácido clorídrico para Sb. A quantificação de V e Mo ocorreu por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente e de Sb por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente com geração de hidretos. Os resultados foram submetidos à análise de variância e teste de Scott-Knott e avaliados pela correlação de Pearson com atributos físicos e químicos dos solos. Os teores de V e Mo diferiram entre solos de diferentes materiais de origem, variando entre 7,38 e 572,24 mg kg⁻¹ e entre <1,01 e 5,36 mg kg⁻¹ respectivamente. Os maiores teores de V foram encontrados em solos de andesito e basalto e o Mo em solos de fonolito porfírio, granito, micaxisto e rochas sedimentares. V e Sb apresentaram correlação positiva entre si e com óxidos de ferro, silte e carbono orgânico. O Mo apresentou correlação negativa com CTC, óxidos de ferro e carbono orgânico.

Palavras-chave: Elementos-Traço. Teores Naturais. Material de Origem.

ABSTRACT

Trace element levels knowledge in soils is important for establishing quality standards. This study has objective to determine levels of vanadium (V), molybdenum (Mo) and antimony (Sb) in soils from Santa Catarina, observing the different source materials and establishing relationships between these elements and soil properties. The extractions occurred according to USEPA 3051 A protocol, with nitric and hydrochloric acid addition for V and Mo and only with hydrochloric acid for Sb. The quantification of V and Mo occurred by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and of Sb by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The results were submitted to variance analysis and Scott-Knott test and evaluated by Pearson's correlation with soil attributes. V and Mo contents differed between soils of different source materials, ranging between 7,38 and 572,24 mg kg⁻¹ and between <1,01 and 5,36 mg kg⁻¹ respectively. Highest V levels were found in andesite and basalt soils and Mo in porphyry phonolite, granite, mica schist and sedimentary rocks. V and Sb showed a positive correlation with each other and with oxides of iron, silt, and organic carbon. The Mo showed a negative correlation with cation exchange capacity (CEC), iron oxides and organic carbon.

Keywords: Trace Elements. Natural Contents. Source Material.

2.1 INTRODUÇÃO

Com o elevado crescimento demográfico mundial, cada vez mais tem aumentado a quantidade de indústrias para atendimento às demandas da população. Estas indústrias acabam gerando resíduos, muitas vezes descartados irregularmente na natureza. Estes resíduos podem conter quantidades significativas de elementos-traço, os quais podem acarretar danos à saúde humana e aos ecossistemas. Dessa forma, a contaminação do meio-ambiente por esses elementos tem-se tornado foco de estudos em todo o mundo. (ALMEIDA JÚNIOR, 2014)

Os solos são de extrema importância no meio ambiente, pois atuam como filtro, controlando o transporte de elementos-traço para corpos d'água, por exemplo. Porém essa capacidade tampão é limitada, podendo assim os solos se tornarem fontes de contaminantes para outros compartimentos. Portanto, é essencial conhecer a composição dos solos e compreender os processos que ocorrem neles.(BIONDI, 2010)

Elementos-traço (ET) são elementos químicos presentes nos solos em concentrações menores que 1000 mg kg^{-1} . Diferenças na composição geoquímica dos materiais de origem do solo, bem como as variações na intensidade dos processos de formação podem resultar em amplas faixas de concentração de elementos-traço nos solos, mesmo naqueles não afetados pela contaminação.(GUAGLIARDI *et al.*, 2018) Ressalta-se que mesmo em condições rigorosas de intemperismo, a rocha mãe ainda exerce grande influência no conteúdo de elementos-traço no solo.(REBÊLO *et al.*, 2020) Já como fontes antropogênicas pode-se citar a mineração, atividades industriais, emissões de tráfego, uso de pesticidas e fertilizantes químicos.(HUANG, Y. *et al.*, 2018)

Alguns elementos-traço são considerados essenciais do ponto de vista biológico, porém, em grandes quantidades podem causar impactos negativos, já outros não possuem funções biológicas (ALLOWAY, 1995).

A distribuição de elementos-traço em solos pode fornecer aos pesquisadores evidências do impacto antropogênico sobre os ecossistemas. A acumulação de elementos-traço e elementos tóxicos no solo pode ser um risco potencial para plantas, animais e saúde humana (AGNIESZKA; BARBARA, 2012).

A determinação dos teores de elementos-traço em condições naturais é fundamental para o estabelecimento de padrões de qualidade do solo. Esses valores podem servir como ferramentas legislativas no desenvolvimento de valores orientadores para prevenção, controle e remediação da poluição do solo. (FERNANDES *et al.*, 2018)

O ideal é ter um banco de solos de referência coletados em local de ausência, quando possível, ou de mínima atividade antrópica.(BIONDI, 2010) Porém quase toda a superfície terrestre foi influenciada por atividades humanas, por isso termo concentração de base (*background*), que é a concentração encontrada em um determinado tempo, durante um estudo ou trabalho, é o mais correto a se utilizar, (CAMPOS *et al.*, 2013; RICE, 1999) considerando assim o tempo da amostragem como tempo zero para fins de monitoramento, pois o aumento no teor total do elemento após a determinação da concentração de base será antropogênico.(HUGEN, 2010) Dessa forma, a concentração natural de elementos-traço em solos pode ser utilizada como referência para estimar o grau de poluição dos solos por estes elementos (COSTA, 2013).

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1 Vanádio (V)

2.2.1.1 Físico-química e ocorrência

O vanádio é um elemento químico com número atômico 23. Na natureza, pode ocorrer em pelo menos seis estados de oxidação (1-, 0, 2+, 3+, 4+ e 5+), sendo os estados de oxidação 3+, 4+ e 5+ os mais comuns. Vanádio 5+ e 4+ predominam em condições oxidantes e moderadamente redutoras, já o vanádio 3+ existe em condições fortemente redutoras, como em solos saturados e turfas. Em minerais do solo, o vanádio é encontrado nos estados de oxidação tetravalente (4+) e trivalente (3+) (SHAHEEN *et al.*, 2019).

O tamanho e a carga das espécies de vanádio permitem substituir elementos de transição como ferro e alumínio em minerais primários e secundários, sendo encontrado em depósitos de magnetita e bauxita (EVANS; BARABASH, 2010).

Como o vanádio facilmente substitui o ferro nos minerais, é mais abundante em rochas maficas que em félsicas (HUANG et al., 2015). Sua concentração em basaltos e gabros pode chegar a 300 mg kg^{-1} (HUANG et al., 2015), enquanto em rochas ígneas ácidas, 90 mg kg^{-1} e em arenitos 60 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). É extraído principalmente na África do Sul, Rússia e China (HUANG et al., 2015). Como o íon vanadato (VO_4^{3-}) tem comportamento semelhante ao íon fosfato (PO_4^{3-}), o vanádio também é encontrado em rochas com altas concentrações de minerais contendo fósforo (EVANS; BARABASH, 2010). As concentrações de vanádio também são altas em depósitos ricos em carbono, como de carvão, xisto betuminoso e petróleo bruto (EVANS; BARABASH, 2010).

As classes de minerais de vanádio, que englobam minerais primários e secundários, incluem óxidos e hidróxidos e silicatos (HUANG et al., 2015). Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007), o vanádio não forma muitos minerais próprios, porém os mais comuns são: vanadinita, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$; roscoelite, $\text{KV}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$; motramita, $\text{Pb}(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{VO}_4)(\text{OH})$; e patronita, de composição variável: VS_2 , VS_4 e V_2S_5 . O vanádio ocorre em cerca de 70 minerais, mas a maioria são de origem secundária, porém é frequentemente associado a minerais primários como: piroxênios, hornblenda, biotita e magnetita (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Até o início dos anos 80 o vanádio não era muito estudado e embora nos últimos 30 anos tenha-se investido em estudos sobre o elemento, seu comportamento geoquímico permanece menos estudado que o de outros elementos potencialmente tóxicos (SHAHEEN et al., 2019).

2.2.1.2 Vanádio no solo

O vanádio é um dos 20 elementos mais abundantes na crosta terrestre, na mesma faixa de concentração do chumbo e do cobre (LARSSON, 2014). Sua origem natural no solo depende do intemperismo do material de origem. Concentrações de vanádio, portanto, dependem da ocorrência de minerais contendo o elemento na rocha-mãe (SHAHEEN et al., 2019). Concentrações elevadas de vanádio no solo são mais frequentemente encontradas em solos derivados de rochas de xisto, rochas fosfatadas, básicas e ultrabásicas e devem ser baixas em solos originados de rochas sedimentares arenosas e ígneas neutras (YANG et al. 2017a).

Sob condições naturais, a mobilidade de vanádio nos solos é frequentemente regida por processos de intemperismo e redox (YANG et al. 2017a). Os óxidos hidratados de ferro, alumínio e manganês são geralmente considerados sorventes primários de vanádio em solos e sedimentos, porém, a mobilidade do elemento também pode ser afetada pelo conteúdo de matéria orgânica, através da formação de complexos fortes e por minerais de argila (SHAHEEN et al., 2019). Geralmente, o vanádio que está presente de forma natural nos solos tem baixa mobilidade e a sua adsorção máxima ocorre normalmente em pH 4. (HUANG, J. et al., 2015).

Grandes diferenças na composição geoquímica dos materiais de origem dos solos, bem como variações na intensidade dos processos de formação do solo podem resultar em amplas faixas de concentrações de vanádio nos solos, mesmo naqueles não contaminados (GUAGLIARDI et al., 2018).

Intervalos de concentração típicos de vanádio em solos e sedimentos variam fortemente em todo o mundo (SHAHEEN et al., 2019). A concentração média mundial de vanádio em solos é de 60 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS, 2001).

Os solos de referência dos EUA apresentam vanádio na faixa de 36 a 150 mg kg^{-1} (GOVINDARAJU apud KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Valores entre 79 e 91 mg kg^{-1} , foram encontrados em solos de diferentes regiões da Rússia (PROTASOVA; KOPAYEVA apud KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O teor médio de vanádio em solos representativos da Polônia é de $18,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (DUDKA; MARKERT apud KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Guagliardi et al. (2018), analisando solos italianos, encontraram teores de vanádio variando entre 184 e 239 mg kg^{-1} em solos rurais e teores entre 54 e 133 mg kg^{-1} em solos urbanos.

No Brasil, foram determinados os seguintes VRQ de vanádio para solos:

- Estado do Espírito Santo: $109,96 \text{ mg kg}^{-1}$ (PAYE et al. 2010);
- Estado de Minas Gerais: 129 mg kg^{-1} (COPAM, 2011);
- Estado do Rio Grande do Sul: 567 mg kg^{-1} para solos de basalto e 89 mg kg^{-1} para outros materiais de origem (ALTHAUS et al. 2013);
- Planície Litorânea do estado do Paraná: $60,24 \text{ mg kg}^{-1}$ (BUSCHLE, 2013);
- Estado do Rio Grande do Norte: $28,71 \text{ mg kg}^{-1}$ (PRESTON et al., 2014);
- Estado de Pernambuco: 24 mg kg^{-1} (CPRH, 2014);
- Fernando de Noronha: $207,04 \text{ mg kg}^{-1}$ (FABRICIO NETA et al., 2018).

Teores elevados de vanádio são observados em solos de regiões urbanas e industriais, especialmente em torno de usinas de queima de carvão, refinaria de petróleo, instalações movidas a combustível de reciclagem de resíduos domésticos e em locais com tráfego de veículos pesados (YANG et al. 2017a). O uso de fertilizantes fosfatados também pode aumentar as concentrações de vanádio nos solos (SHAHEEN et al., 2019).

2.2.1.3 Aplicações do vanádio

Entre os anos 1995 e 2010 o vanádio foi muito utilizado em fármacos para tratamento de diabetes, devido seus efeitos tipo insulina, porém estudos mais recentes têm demonstrado que o elemento pode estar induzindo a estresses oxidativos mitocondriais, o que tem dificultado a aplicação clínica desses compostos (COSTA PESSOA, 2015).

Os perfis de reatividade fisiológica e bioquímica de algumas formas de vanádio no tratamento de câncer revelam participação e influência sobre a supressão do crescimento e disseminação de tumores (KIOSEOGLOU et al. 2015). Porém, as respostas à administração de compostos de vanádio são bastante diversificadas e as preocupações quanto à sua utilização clínica têm dificultado o seu progresso na terapêutica (COSTA PESSOA, 2015).

Devido suas características refratárias, o vanádio é amplamente utilizado nas indústrias que utilizam altas temperaturas, como as de refino de aço e ferro, eletrônica e nuclear (SHAHEEN et al., 2019). O vanádio no estado metálico é aplicado como aditivo ao ferro para a preparação de vários aços inoxidáveis e como componente de várias ligas supercondutoras, já o V₂O₅ é um catalisador versátil, eficiente e utilizado em vários processos industriais, como para a produção de ácido sulfúrico (devido à sua eficácia na conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre), como catalisador na redução das emissões de NOx em muitas centrais elétricas, entre outras atividades (COSTA PESSOA, 2015).

Anualmente aproximadamente 230 Gg de vanádio são introduzidas no meio ambiente através de atividades antropogênicas, pois a recuperação do vanádio na indústria de acabamento é de apenas 60 a 70% (SHAHEEN et al., 2019). A China, é o maior produtor de vanádio do mundo, contribuindo com 57% de sua produção

mundial, sendo que a mineração, produção e consumo desse elemento trouxeram sérios problemas de contaminação em graus variados (YANG et al. 2017a).

2.2.1.4 Vanádio e os seres vivos

A maioria dos alimentos, naturalmente, têm baixas concentrações de vanádio. O marisco geralmente contém concentrações mais elevadas de vanádio do que a carne de animais terrestres. A concentração média de vanádio na água da torneira é de aproximadamente $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ (ATSDR, 2012).

Dificilmente encontra-se relatos de deficiência de vanádio em mamíferos, mas um baixo suprimento pode afetar o nível de lipídios no sangue e processos de mineralização óssea. Sua função biológica está relacionada ao metabolismo de lipídios, glicose e fosfotransferrina (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O vanádio é conhecido por estimular a fotossíntese em algas, especialmente as azuis (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007) e também é utilizado pelas algas oceânicas nas enzimas haloperoxidase. (TIAN et al. 2014).

O vanádio 5+ é considerado mais tóxico para humanos do que o vanádio 4+, pois pode afetar a atividade de enzimas específicas e também atuar como um inibidor dos equilíbrios de sódio/potássio e cálcio/magnésio no organismo. O vanádio 5+ é considerado um poluente perigoso da mesma classe do mercúrio, chumbo e arsênio, principalmente levando em consideração o número crescente de pessoas que são afetadas pela poluição por vanádio em nos Estados Unidos, África do Sul e China (SHAHEEN et al., 2019). Embora o vanádio seja essencial para os organismos vivos, quantidades excessivas no corpo humano podem causar asma, rinite, anemia, aumentar a possibilidade de ocorrência de uremia e talvez de câncer de pulmão, uma vez que muitos estudos têm explorado o potencial carcinogênico do vanádio, porém sem evidências conclusivas (YANG et al., 2017).

O vanádio originado de processos de intemperismo é adsorvido ou incorporado nas estruturas dos minerais de argilas e óxidos de ferro, onde existe principalmente em estados de menor valência e é menos móvel e tóxico para plantas e microrganismos. Já o vanádio antropogênico, originado da mineração, queima de combustíveis fósseis, fertilizantes, catalisadores e como subproduto das indústrias siderúrgica e petrolífera é mais móvel e tóxico, o que pode ocasionar retardos do crescimento, degradação da clorofila, deformação radicular (AIHEMAITI et al., 2020),

redução da germinação e produção e redução da atividade de enzimas (principalmente das que o fósforo é essencial) em plantas (YANG, Jinyan *et al.*, 2017) e inibição de atividades microbianas nos solos, com redução da biomassa microbiana, atividade de desidrogenase do solo e respiração basal, podendo ainda os dois últimos serem utilizados como indicadores biológicos da poluição do solo com V (XIAO, X. Yuan *et al.*, 2017).

2.2.2 Antimônio (Sb)

2.2.2.1 Físico-química e ocorrência

O antimônio é um elemento químico de número atômico 51. É tipicamente encontrado em quatro estados de oxidação: 3-, 0, 3+ e 5+, sendo as formas 3+ e 5+ as mais comuns (MULTANI *et al.*, 2016). Em ambientes com oxigênio, o Sb⁵⁺ é mais estável que o Sb³⁺. O Sb⁺³ associado à matéria orgânica, carbono orgânico dissolvido e ácidos húmicos é facilmente oxidado por foto-oxidantes como o peróxido de hidrogênio. (HERATH *et al.* 2017).

O antimônio pode substituir o arsênio em vários minerais, embora ambos tenham diferença no raio iônico (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O antimônio e o arsênio estão no mesmo grupo da tabela periódica, possuem estruturas eletrônicas similares e estão fortemente associados em alguns depósitos minerais hidrotermais, sendo assim, é admitido que eles exibem comportamento geoquímico similar e podem competir por sítios de sorção (FAWCETT, *et al.* 2015).

O antimônio possui propriedades calcofílicas e assim se combina prontamente com sulfetos. Seu conteúdo em rochas ígneas maficas varia entre 0,1 e 1 mg kg⁻¹, em ígneas ácidas entre 0,2 e 2 mg kg⁻¹, em sedimentares argilosas entre 0,8 e 4 mg kg⁻¹ e em arenitos em torno de 0,05 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O antimônio não está presente na natureza em altas concentrações, mas está presente em mais de 200 minerais, entre primários e secundários, sendo os primários tipicamente sulfetos, pois o antimônio tem maior afinidade pelo enxofre que pelo oxigênio (MULTANI *et al.*, 2016). Sendo os minerais mais comuns a estibina (Sb_2S_3), valentinita (Sb_2O_3), pirargirita (Ag_2SbS_3); e bournonite (PbCuSbS_3) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). A estibina é encontrada em amplas quantidades na China, África do Sul, México, Bolívia e Chile (VIEIRA, 2008).

Grandes quantidades de Sb são encontradas em depósitos minerais hidrotermais, tornando a exploração destas minas uma fonte de Sb ao meio ambiente (VIEIRA, 2008). Níveis elevados de antimônio em solos são encontrados em regiões de mineração, fundição e tiroteio (MULTANI et al., 2016).

A formação de minerais secundários de antimônio via precipitação e adsorção em oxi-hidróxidos metálicos são processos naturais que podem controlar a mobilidade e transformação de espécies Sb em vários sistemas ambientais, incluindo águas subterrâneas e superficiais, solo e sedimentos (HERATH et al. 2017).

2.2.2.2 Antimônio no solo

O antimônio é um elemento-traço que ocorre naturalmente nos solos, normalmente na forma de óxido, hidróxido ou oxiânon, no entanto, até o momento, existem poucos dados sobre o comportamento biogeoquímico do Sb em sistemas solo-planta, em relação à sua especiação química. O antimônio também é relatado como existindo em diferentes formas químicas (orgânicas e inorgânicas) no solo (PIERART et al., 2015).

Óxidos de ferro, alumínio, manganês, minerais de argila e matéria orgânica são adsorventes que podem controlar a mobilidade de espécies de Sb na água, solo e sedimentos (HERATH et al. 2017). O antimônio trivalente e pentavalente se liga fortemente aos hidróxidos de Fe, Al e Mn, porém de forma fraca aos minerais de argila (ZHANG, H.; LI, L.; ZHOU, 2014). Arai (2010) cita que a sorção de antimônio tende a aumentar com a diminuição do pH em solos orgânicos e em sedimentos não contaminados.

Em solos, espécies móveis de antimônio podem ser complexadas com metais alcalinos como cálcio, magnésio, sódio e potássio, precipitando como sais de hidroxiamonato com baixa solubilidade (MULTANI et al., 2016). O antimônio é considerado relativamente imóvel sob condições oxidantes devido aos fortes mecanismos de fixação de suas espécies pentavalentes em matrizes de solo (ARAI, 2010). A maior parte do antimônio no solo parece ficar retido nas camadas superficiais, devido sua baixa solubilidade no solo, não sendo transferido para lençóis subterrâneos (VIEIRA, 2008).

A concentração média de antimônio na crosta terrestre é de aproximadamente 0,2 a 0,3 mg kg⁻¹ (MULTANI et al., 2016). O background de antimônio em solos superficiais varia entre 0,05 a 4,0 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Em solos japoneses, os teores médios de Sb foram 0,7 mg kg⁻¹, para Cambissolos (TAKEDA et al. 2005 apud KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). As concentrações de Sb em solos de referência da China variam de 0,5 a 60 mg kg⁻¹ com média de 3,6mg kg⁻¹ e nos dos EUA, entre 0,11 a 14 mg kg⁻¹, com de média 2,4 mg kg⁻¹ (GOVINDARAJU apud KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Os solos ácidos e arenosos da Grã-Bretanha contêm concentrações de Sb em torno de 0,7 mg kg⁻¹ (AINSWORTH et al. apud KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

No Brasil, foram definidos os seguintes VRQ de antimônio para solos:

- Estado de Minas Gerais: 0,5 mg kg⁻¹ (COPAM, 2011);
- Planície Litorânea do estado Paraná: 3,12 mg kg⁻¹ (BUSCHLE, 2013);
- Estado do Rio Grande do Norte: 0,18 mg kg⁻¹ (PRESTON et al., 2014);
- Estado da Paraíba: 0,39 mg kg⁻¹ (ALMEIDA JUNIOR, 2014);
- Estado de Pernambuco: 0,2 mg kg⁻¹ (CPRH, 2014);
- Estado de São Paulo: <0,5 mg kg⁻¹ (CETESB, 2014);
- Fernando de Noronha: 5,96 mg kg⁻¹ (FABRICIO NETA et al., 2018).

2.2.2.3 Aplicações do Antimônio

Existem evidências que compostos de antimônio eram usados no antigo Egito em louças, vidros e também e em pintura para os olhos (NICHOLSON; SHAW, 2000).

O antimonato de metiglumina é utilizado de maneira injetável para tratamento de Leishmaniose visceral (ANVISA, 2015). Porém alguns efeitos colaterais tóxicos em humanos após seu uso foram relatados, incluindo eletrocardiogramas alterados, vômitos, diarreia e dores articulares e/ou musculares (ATSDR, 2019)

Além disso, o antimônio tem sido usado na medicina homeopática na forma de antimonil tartarato de potássio hidratado, $K_2Sb_2(C_4H_2O_6)_2 \cdot 3H_2O$ para expectoração, mas também já foi utilizado como emético e laxante (MULTANI et al. 2017).

O antimônio aumenta a resistência e rigidez das ligas de chumbo, é usado em retardadores de chama (em plásticos, vinil e fibras sintéticas), também como liga em baterias chumbo-ácida, em soldas e rolamentos e, associado com chumbo, em

revestimentos de tubos, válvulas e bombas na indústria química (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007) e em freios (PIERART et al., 2015).

O antimônio é utilizado como endurecedor em balas de chumbo (MULTANI et al. 2017). As munições de 5,56 mm são compostas por quase 0,7% de antimônio, enquanto as de 9 mm contêm 1,8% (PIERART et al., 2015).

Os compostos de antimônio também são utilizados como semicondutores em aparelhos de detecção de gases (C_4H_{10} , C_3H_8 , H_2 , CO, entre outros) e em detectores por infravermelho (MULTANI et al., 2016).

A produção global de Sb foi de cerca de 150 kt em 2001 e 155 kt em 2003 (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). A China é o principal produtor de antimônio, sendo responsável por quase 80% da produção mundial (MULTANI et al., 2016).

2.2.2.4 Antimônio e os seres vivos

Assim como outros elementos o antimônio está presente na natureza em diferentes formas físico-químicas e a sua toxicidade é dependente da forma que ele se encontra disponível no meio de estudo. Os organoantimoniais, por exemplo, são menos tóxicos que o Sb pentavelente, que por sua vez é menos tóxico que o Sb trivalente (FÖLDI et al., 2018). A exposição a níveis baixos de Sb no ambiente é inevitável, mas a exposição aguda a Sb pode resultar em efeitos adversos (QI et al. 2008).

Tanto em humanos como em animais, o pulmão é o alvo predominante da toxicidade de antimônio após a exposição por inalação e efeitos como tosse, laringite, pneumoconiose, inflamação dos pulmões, bronquite crônica e enfisema crônico, bem como, irritação ocular, dermatite, dor abdominal, vômito, náusea e úlcera são observados em trabalhadores que têm contato com antimônio. Além disso, efeitos cardiovasculares, especialmente danos ao miocárdio e alterações em eletrocardiogramas, têm sido observados em humanos e animais expostos ao antimônio (ATSDR, 2019).

Em animais expostos ao gás estibino (SbH_3) foram relatadas irritações oculares e em animais repetidamente expostos ao trióxido de antimônio no ar, aumento de catarata (ATSDR, 2019).

Estudos em humanos são inconclusivos em relação à exposição à Sb relacionada ao câncer, porém estudos em animais mostraram evidências de tumores de pulmão em ratos expostos ao trióxido de antimônio via inalação. A ingestão excessiva de antimônio por humanos pode resultar em efeitos gastrointestinais, alterações hematológicas (como diminuição da contagem de glóbulos vermelhos e dos níveis de hemoglobina) e alterações histológicas na tireoide (QI et al., 2008; ATSDR, 2019).

Ratas expostas oralmente ao tricloreto de antimônio ($SbCl_3$) durante a gestação e lactação tiveram diminuições no crescimento de seus filhotes, já em ratas em que foram administrados compostos de antimônio pentavalente ou tricloreto de antimônio via injeção intramuscular, houve diminuições no peso fetal (ATSDR, 2019).

O antimônio não é essencial para as plantas, no entanto, é conhecido por ser facilmente absorvido por elas, se presente em formas solúveis em meios de crescimento (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Algumas espécies de plantas (*Agrostis canina*, *Achillea tenuis*, *Pseudosuga taxifolia*, *Pityrogramma calomelanos*, *Pteris vittata*, *Pohlia wahlenbergii* e *Brachythecium cf. reflexum*) podem acumular altos níveis de Sb (ARAI, 2010).

O acúmulo excessivo de antimônio em plantas pode ser tóxico. Como efeitos, pode ocorrer inibição de crescimento; peroxidação lipídica; inibição da síntese de clorofila e perturbação na captação e distribuição de elementos essenciais (cálcio, potássio, sódio, cobre, magnésio, ferro, manganês e zinco) (FENG et al., 2013).

Ortega et al. (2017) em um estudo com plantas de girassol verificou que a contaminação com antimônio ocasionou a presença de clorose foliar; redução do crescimento radicular e do caule e da produção de biomassa; alteração do teor de magnésio, ferro, cobre e zinco; estresse oxidativo; redução de pigmentos fotossintéticos e consequentemente na eficiência fotossintética.

Altas concentrações de Sb podem ocasionar baixa diversidade bacteriana em solos. (XIAO et al., 2019). Micro-organismos como *Stibiobacter senarmontii*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Agrobacterium tumefaciens* são mais resistentes às concentrações de Sb e desempenham um papel crucial no ciclismo biogeoquímico de Sb, transformando espécies mais tóxicas (Sb^{3+}) em espécies menos tóxicas (Sb^{5+}), demonstrando importante papel ecológico (HERATH; VITHANAGE; BUNDSCUH, 2017; XIAO, E. et al., 2019)

2.2.3 Molibdênio (Mo)

2.2.3.1 Físico-química e ocorrência

O molibdênio é um elemento de número atômico 42. Pode ocorrer em 5 estados de oxidação (2+, 3+, 4+, 5+, 6+), sendo os predominantes na natureza 4+ e 6+ (BARCELOUX, 1999). Em seu estado tetravalente, o molibdênio é insolúvel em fluidos aquosos, mas quando oxidado em seu estado hexavalente torna-se solúvel. (GREANEY et al., 2018).

O molibdênio apresenta um comportamento geoquímico mutável, pois pode exibir comportamento siderófilo, calcófilo, ou litófilo, dependendo da temperatura, pressão e composição do sistema de interesse (presença de oxigênio ou enxofre) (GREANEY et al., 2018). Na maioria das vezes forma oxiâniões, porém sob condições redutoras, tem alta afinidade pelo enxofre (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O Mo⁶⁺ coordenado octaédricamente tem um raio iônico similar ao Titânio 4+ (Ti⁴⁺) coordenado octaédricamente (59 e 60.5 pm, respectivamente), de modo que aquele pode substituir esse em uma substituição acoplada para manter a neutralidade elétrica, ou então, o Mo pode ser localmente reduzido a Mo⁴⁺ antes de substituir o Ti⁴⁺ em uma substituição isovalente (GREANEY et al., 2018). O molibdênio ainda pode substituir o ferro 3+ e o alumínio 3+, pela semelhança entre os raios iônicos dos elementos (EVANS; BARABASH, 2010).

O molibdênio está presente na crosta terrestre em pequenas quantidades e se concentra preferencialmente em rochas félscicas (CAMARGO, 1945). rochas ígneas ultramáficas (0,2 a 0,3 mg kg⁻¹), em maficas (0,2 a 1,0 mg kg⁻¹), em intrmediárias (0,6 a 1,0 mg kg⁻¹) e em félscicas (1,0 a 2,0 mg kg⁻¹) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; EVANS; BARABASH, 2010) e nos xistos (podendo chegar a 34 mg kg⁻¹) (DAS et al. 2007).

A molibdenita (MoS₂), é o mineral de molibdênio mais comum e geralmente se forma em ambientes de alta temperatura, como aqueles associados a rochas ígneas e metamorfismo de contato, mas há evidências de que ela pode se formar a baixas temperaturas no solo e em sedimentos em condições anaeróbicas (EVANS; BARABASH, 2010). Outros de seus compostos importantes são povelita (CaMoO₄), ferrimolibdito (Fe₂(MoO₄)) e ilsemanita (MoO₃O₈) (ATSDR, 2020).

2.2.3.2 Molibdênio no solo

A química de molibdênio nos solos está relacionada principalmente às suas formas aniônicas. O ânion MoO_4^{2-} predomina em pH neutro e moderadamente alcalino, enquanto o HMnO_4^- ocorre em valores de pH mais baixos, ambos ocorrem em solução do solo (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O molibdênio é pouco móvel em solos ácidos ($\text{pH} < 4-5$) e fortemente mobilizado em solos alcalinos ($\text{pH} > 6,5$), no entanto, ânions de Mo podem ser precipitados por carbonato de cálcio, ferro, manganês, cobre, zinco (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007), prata e chumbo (EVANS; BARABASH, 2010).

As associações do molibdênio com a matéria orgânica não são perfeitamente compreendidas, alguns autores encontram baixos teores de Mo em solos orgânicos, enquanto outros afirmam que o elemento está fortemente ligado à matéria orgânica do solo (CAMARGO, 2006). Os íons molibdato podem ser adsorvidos pelo ácido húmico presente no solo ou complexados com os grupos carboxílico e fenol (EVANS; BARABASH, 2010).

A concentração de Mo nos solos tem um valor mundial médio de $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e suas concentrações se assemelham a sua abundância nas rochas-mãe (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). A concentração média de molibdênio nos solos dos Estados Unidos é de $1,2\text{--}1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (EPA 1979 apud ATSDR, 2020).

Fontes naturais amostradas de: solos que cobriam uma área mineralizada, solo derivado de xistos negros marinhos, solos aluviais nas encostas leste da Serra Nevada e solos formados a partir de cinzas vulcânicas em Kauai, Havaí, continham concentrações médias de molibdênio de 76; 12; 17,4 e $14,9 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente. (EPA 1979 apud ATSDR, 2020).

O valor do percentil 90 para Mo em solos finlandeses é de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (KÖLJONEN apud KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O teor médio de Mo em solos lituanos é de $0,62 \text{ mg kg}^{-1}$ (KADUNAS et al. apud KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

No Brasil, foram definidos os seguintes VRQ para solos:

- Estado do Espírito Santo: $1,74 \text{ mg kg}^{-1}$ (PAYE et al., 2010);
- Estado de Minas gerais: $< 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (COPAM, 2011);
- Planície Litorânea do estado do Paraná: $1,44 \text{ mg kg}^{-1}$ (BUSCHLE, 2013);
- Estado da Paraíba: $< 2 \text{ mg kg}^{-1}$ (ALMEIDA JUNIOR, 2014);

- Estado de São Paulo: < 4 mg kg⁻¹ (CETESB, 2014);
- Estado de Pernambuco: 0,5 mg kg⁻¹ (CPRH, 2014).

2.2.3.3 Aplicações do molibdênio

Devido seu alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, resistência à altas temperaturas e corrosão, o molibdênio é amplamente utilizado em vários processos industriais (PYRZYNSKA, 2007). O Mo é obtido tanto como produto primário como subproduto na produção de cobre. (DAS et al. 2007).

A produção mundial de molibdênio foi estimada em 258.000 toneladas em 2013, com aproximadamente 92% produzidos pela China, Estados Unidos, Chile, Peru, México e Canadá. Em 2013, os Estados Unidos responderam por 24% da produção mundial, com 60.700 toneladas, sendo que 53% da produção total de molibdênio no país foi através do molibdênio primário (ATSDR, 2020).

O molibdênio, principalmente na forma de trióxido de molibdênio, é utilizado em ligas com aço e ferro fundido para melhorar propriedades como a temperabilidade, tenacidade e resistência ao desgaste e corrosão (ATSDR, 2020). Aços inoxidáveis contendo molibdênio têm os requisitos de resistência para uso em sistemas de distribuição de água, equipamentos de manipulação de alimentos e de processamento químico, peças automotivas e tubos de transmissão de gás (EVANS; BARABASH, 2010).

É usado em catalisadores, pigmentos de tinta, inibidores de corrosão, retardadores de fumaça e chamas e em lubrificantes secos. Como um metal puro, o molibdênio é usado por causa de sua alta temperatura de fusão, como suporte de filamentos em lâmpadas, matrizes de metal e peças de forno. Cátodos de Mo são usados em aplicações elétricas especiais (EVANS; BARABASH, 2010).

As aplicações metalúrgicas responderam por cerca de 87% do uso total de molibdênio em 2013, sendo que o principal uso não-metalúrgico foi em catalisadores, principalmente os usados na refinação de petróleo (ATSDR, 2020).

O molibdênio-99 (⁹⁹Mo) é o único radioisótopo de molibdênio de importância comercial, sendo usado como fonte para produzir o radioisótopo tecnécio-99m (^{99m}Tc), que é usado na grande maioria dos exames de imagens médicas realizados atualmente (ATSDR, 2020).

2.2.3.4 Molibdênio e os seres vivos

O molibdênio é um elemento essencial para os seres vivos (PYRZYNSKA, 2007). O molibdênio é comum no meio ambiente e a principal forma de exposição humana ao Mo é através dos alimentos. Grãos, legumes, nozes e laticínios possuem níveis mais altos do elemento. A ingestão diária recomendada de molibdênio para adultos é de $0,045 \text{ mg dia}^{-1}$, sendo menor para crianças (ATSDR, 2020).

O molibdênio é co-fator das enzimas sulfito oxidase, xantina oxidase e aldeído oxidase que estão envolvidas em processos de redução e oxidação, bem como a regulagem do metabolismo das purinas e gorduras (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; ATSDR, 2020). Nos últimos anos, uma quarta enzima dependente do molibdênio, o componente mitocondrial que reduz a amidoxima, foi identificada em mamíferos (ATSDR, 2020).

Não há relatos de sinais claros de deficiência de molibdênio em humanos saudáveis. No entanto, uma deficiência nos cofatores de molibdênio é considerada uma deficiência metabólica severa e foi observada em alguns indivíduos. Este problema ocasiona efeitos no sistema nervoso central como convulsões intratáveis, dificuldades de alimentação, atrofia cerebral progressiva e dilatação ventricular (ATSDR, 2020).

O excesso de Mo na dieta humana influencia seu acúmulo no soro, urina, cabelo e está relacionado ao câncer do estômago (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007), podendo também prejudicar o sistema reprodutor masculino e feminino e causar danos aos rins e fígado, se ingerido em doses mil vezes maiores que as essenciais (ATSDR, 2020).

Poucos estudos investigaram a toxicidade do molibdênio por inalação, mas foram observadas, diminuições na função pulmonar, tosse, aumento nos níveis de ácido úrico em trabalhadores expostos ao pó de trióxido de molibdênio (ATSDR, 2020).

A deficiência de molibdênio em animais raramente é observada. As galinhas parecem ser mais sensíveis e apresentam baixo crescimento quando fornecidos alimentos deficientes em Mo. Existem algumas evidências de que o molibdênio está envolvido no metabolismo do cálcio nos ossos, sendo que seu excesso pode levar à osteoporose e deformação óssea (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A função do molibdênio em animais ruminantes está intimamente relacionada às reações de interação com cobre e enxofre, sendo que a toxicidade potencial para esses animais é 10 mg de Mo por quilograma, e qualquer aumento da quantidade ideal de molibdênio, pode acarretar deficiência de cobre, uma vez que ambos são antagonistas biológicos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; PYRZYNSKA, 2007).

O molibdênio em plantas é um componente das enzimas nitrogenase e nitrato redutase, envolvidas no metabolismo do nitrogênio e também tem funções reguladoras na atividade de DNA e RNA (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A toxicidade de plantas por molibdênio é muito rara. Alguns sintomas são clorose amarela-alaranjada; inibição do crescimento e lesões necróticas (ANKE; SEIFERT, 2007). MCGRATH et al. (2010) em um experimento com canola, trevo vermelho, azevém e tomateiro, perceberam que o rendimento das plantas diminuiu com o aumento das concentrações de molibdênio.

O molibdênio é um micronutriente essencial para a maioria dos microrganismos, principalmente para as bactérias *Rhizobium* e outros microrganismos fixadores de N (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Avila-Arias et al. (2019) em seu estudo com micro-organismos dos domínios *Archaea*, *Bacteria* e *Eukarya* percebeu que as estruturas das comunidades microbianas foram afetadas pela presença de nanomateriais de molibdênio, sendo essas alterações ainda mais perceptíveis com o aumento da concentração do óxido metálico.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 Objetivo Geral

Determinar os teores naturais de V, Mo e Sb para solos de Santa Catarina.

2.3.2 Objetivos Específicos

Obter os teores de V, Sb e Mo observando os diferentes materiais de origem;
Correlacionar os valores de V, Sb e Mo com atributos físicos e químicos dos solos;

Discriminar as diferenças entre materiais de origem de solos quanto aos teores naturais de V, Sb e Mo.

2.4 HIPÓTESES

Os teores de vanádio serão maiores em solos derivados de rochas maficas, com maior teor de argila e matéria orgânica;

Os teores de molibdênio e antimônio serão superiores em solos originados de rochas ígneas ácidas e sedimentares e com maior teor de matéria orgânica.

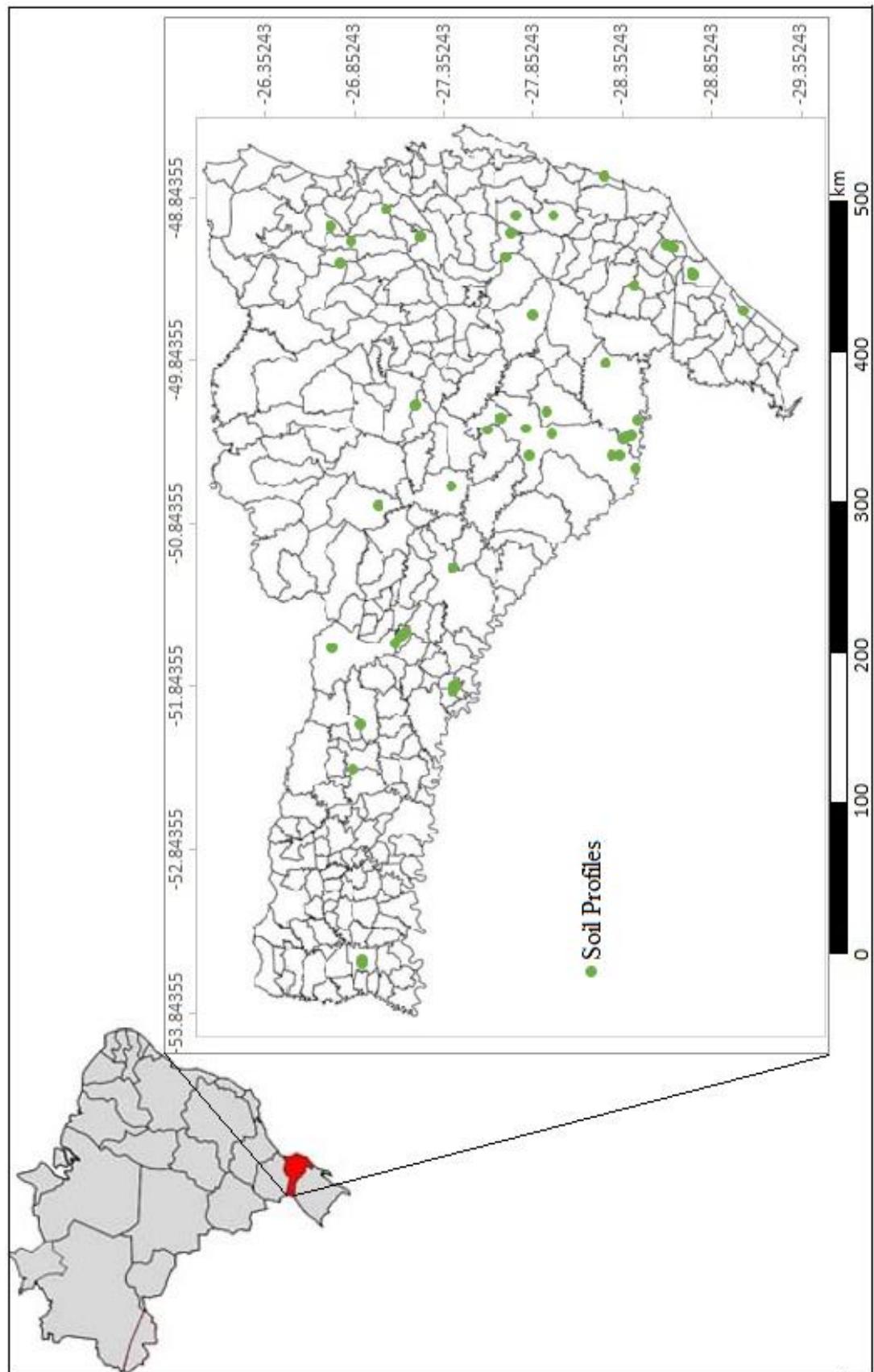
2.5 MATERIAIS E MÉTODOS

A litologia do estado de Santa Catarina, localizado na região sul do Brasil caracteriza-se pela presença de rochas como migmatitos, granulitos do Arqueano; granítoides, rochas metassedimentares e metamórficas de idade proterozóica; rochas sedimentares gondwânicas paleozóicas da Bacia do Paraná; rochas basálticas, intermediárias e ácidas mesozóicas representadas pelo Planalto da Serra Geral; rochas alcalinas do final do Mesozóico e início do Terciário e os sedimentos de idade cenozóica que compreendem a Planície Costeira.(SCHEIBE, 1986)

Para esta pesquisa, foram utilizadas amostras do banco de solos da Universidade do Estado de Santa Catarina, oriundas do horizonte A (profundidade de 0 – 20 cm) de 54 perfis de solos representativos do estado, coletados em áreas não sujeitas à contaminação antropogênica (Figura 1 e Tabela 1). Destes, 15 são Argissolos, 14 Cambissolos, 4 Chernossolos, 3 Latossolos, 6 Neossolos e 12 Nitossolos.

Os perfis de solo já haviam sido previamente coletados, descritos e classificados por ALMEIDA, CARARO e UBERTI, 2009; ALMEIDA, TORRENT e BARRON, 2003; BRINGHENTI, ALMEIDA e HOFER, 2012; CORREA, 2003; COSTA *et al.*, 2013; FERREIRA, 2013; LUNARDI NETO e ALMEIDA, 2013; PAES SOBRINHO, ALMEIDA e ERHART, 2009; TESKE *et al.*, 2013. As amostras de solo foram moídas em gral de ágata e tamisadas em peneira de 0,053 mm.

Figura 1 - Mapa do estado de Santa Catarina, sua localização no Brasil e localização dos perfis de solo amostrados



Fonte: Produção do próprio autor (2021).

Tabela 1. Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continua)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
1	Argissolo Amarelo Alítico típico	Micaxisto	Botuverá	-27,190	-49,064
2	Argissolo Amarelo Distrófico latossólico	Migmatito	São Bonifácio	-27,939	-48,937
3	Argissolo Amarelo Distrófico típico	Granito e Granulito	Rancho Queimado	-27,697	-49,047
4	Argissolo Amarelo Distrófico típico	Horblendito	Pomerode	-26,738	-49,228
5	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico	Argilito e Siltito	Alfredo Wagner	-27,668	-49,187
6	Argissolo Vermelho distrófico	Siltito e Arenito	İçara	-28,724	-49,289
7	Argissolo Vermelho Distrófico abrup्�tico	Siltito e Arenito	İçara	-28,727	-49,295
8	Argissolo Vermelho Distrófico abruptico	Siltito e Arenito	İçara	-28,727	-49,295
9	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico típico	Granulito Máfico	Massaranduba	-26,682	-49,009
10	Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico	Metaarenito	Gaspar	-26,994	-48,903
11	Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico	Granulito Máfico	Blumenau	-26,798	-49,089

Tabela 1. Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continuação)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
12	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Arenito e Siltito	Lauro Müller	-28,390	-49,368
13	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Migmatito	Águas Mornas	-27,722	-48,936
14	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Arenito e Siltito	Lauro Müller	-28,390	-49,368
15	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	Granito	Treze de Maio	-28,617	-49,131
16	Cambissolo Háplico Alítico típico	Riodacito	Lages	-28,268	-50,395
17	Cambissolo Háplico Alítico típico	Riodacito	Lages	-28,395	-50,177
18	Cambissolo Háplico Alítico típico	Riodacito	Lages	-28,411	-50,174
19	Cambissolo Háplico Alumínico típico	Fonolito Porfirítico	Palmeira	-27,564	-50,240
20	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico	Fonolito	Lages	-27,779	-50,232
21	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico	Riodacito	Lages	-27,930	-50,273
22	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico	Riodacito	Lages	-28,311	-50,396
23	Cambissolo Háplico Eutroférrego típico	Basalto	Descanso	-27,396	-51,806

Tabela 1. Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continuação)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
24	Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico	Basalto	Luzerna	-27,091	-51,489
25	Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico	Granito	Treze de Maio	-28,567	-49,117
26	Cambissolo hístico	Siltito	Otacílio Costa	-27,815	-49,544
27	Cambissolo Húmico Alumínico típico	Sienito Porfirítico	Lages	-27,644	-50,164
28	Cambissolo Húmico Distróférrico típico	Basalto	Lages	-27,794	-50,403
29	Cambissolo Húmico Distrófico típico	Riodacito	Lages	-28,331	-50,303
30	Chernossolo Argilúvico Férreco típico	Basalto	Descanso	-26,863	-53,480
31	Chernossolo Argilúvico Férreco típico	Basalto	Ipira	-27,396	-51,806
32	Chernossolo Háplico Férreco típico	Basalto	Descanso	-26,863	-53,489
33	Chernossolo Háplico Órtico típico	olivina melilitito	Palmeira	-27,161	-50,092
34	Latossolo Vermelho Distroférrico húmico	Basalto	Faxinal dos Guedes	-26,811	-52,306
35	Latossolo Vermelho Distrófico retráctico úmbriko	Basalto	Campos Novos	-27,375	-51,085
36	Latossolo Vermelho Distrófico retráctico úmbriko	Basalto	Campos Novos	-27,376	-51,091

Tabela 1. Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continuação)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
37	Neossolo Litólico Álico húmico	riodacito	São Joaquim	-28,233	-49,833
38	Neossolo Litólico Eutrófico chernossólico	Basalto	Ipira	-27,386	-51,799
39	Neossolo Quartzarênico Órtico típico	sedimentos arenosos	Imbituba	-28,220	-48,696
40	Neossolo Quartzarênico Órtico típico	sedimentos arenosos	Araranguá	-29,005	-49,518
41	Neossolo Regolítico Eutrófico típico	Granito	Sangão	-28,617	-49,131
42	Neossolo Regolítico Húmico típico	Fonolito	Lages	-27,779	-50,232
43	Nitossolo Bruno Distroférrico típico	Andesito Basalto	Água Doce	-26,691	-51,566
44	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbrico	Riodacito	Ponte Serrada	-26,856	-52,042
45	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbrico	Basalto	Curitibanos	-27,370	-50,579
46	Nitossolo Bruno Distrófico rúbrico	Basalto	Lebon Régis	-26,947	-50,706
47	Nitossolo Bruno Distrófico típico	Basalto	Painel	-27,895	-50,129
48	Nitossolo Háplico Distrófico típico	riodacito	Luzerna	-27,044	-51,537

Tabela 1. Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(conclusão)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
49	Nitossolo Háplico Distrófico típico	Basalto	Luzerna	-27,079	-51,502
50	Nitossolo Vermelho Alítico típico	Basalto	Lages	-28,376	-50,286
51	Nitossolo Vermelho Distroférrico típico	Basalto	Lages	-28,345	-50,294
52	Nitossolo Vermelho Eutroférrico chernossólico	Basalto	Descanso	-26,860	-53,496
53	Nitossolo Vermelho Eutroférrico típico	Basalto	Ipira	-27,378	-51,830
54	Nitossolo Vermelho Eutrófico típico	Basalto	Luzerna	-27,112	-51,478

Fonte: Produção do próprio autor (2021).

Para análise de V e Mo, foi transferido para tubos de teflon 0,25g de solo, onde foram adicionadas 4,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) 65% P.A e 1,5 mL de ácido clorídrico (HCl) 37% P.A. Após 12 horas de contato das amostras com o ácido, a digestão ocorreu em forno de micro-ondas Multiwave 3000 (método USEPA 3051A) descrito pela United States Environmental Protection Agency.(USEPA, 2007) Os extratos foram filtrados, usando-se papel filtro quantitativo (faixa azul) e armazenados em tubos Falcon. A quantificação dos elementos foi por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES).

Para análise de Sb foram utilizados 33 perfis de solos (1-3, 5-8, 10-12, 14, 18, 19, 22, 29-31, 35, 39-51, 53, 54). Foi transferido 1,5g de solo para tubos de teflon e acrescentados 5 mL de HCl 37% P.A. As amostras ficaram em contato com o ácido por 12 horas, então foram submetidas à digestão em forno de micro-ondas Multiwave

3000 (método USEPA 3051A). (USEPA, 2007) Após a digestão, as amostras foram colocadas em centrífuga modelo 206 BL, a 3000 rpm por 3 minutos, a fim de separar as fases sólida e líquida. Para a determinação foi realizada uma etapa de pré-redução do Sb (V) para Sb (III), para isso foi adicionado a todas as amostras uma solução de iodeto de potássio a 5% e ácido ascórbico a 5% suficientes para atingir 0,2%, então as amostras ficaram em repouso por 12 horas. A quantificação de Sb foi por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente com geração de hidretos (ICP OES HG).

Em todas as baterias de digestão foi incluída uma amostra certificada NIST 2709A (SRM San Joaquin Soil) e provas em branco. O Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQM) foi calculado segundo a equação $LDQM = Fd \times (M \pm t \times s)$, (APHA, 2012) onde Fd é o fator de diluição, M é a média das provas em branco, t é o valor t-Student para 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. As taxas de recuperação da amostra certificada e os LDQM são apresentados na tabela 2. Os teores certificados dos elementos-traço na amostra referência são os teores totais, obtidos através de digestão utilizando ácido fluorídrico, extraindo assim os elementos que estão nas estruturas dos silicatos. Já para este trabalho, utilizou-se de metodologias de digestão “pseudo-totais”, que são sugeridas pela resolução do CONAMA 420 (CONAMA, 2009) e refletem com maior aproximação a disponibilidade ambiental dos elementos-traço. O certificado da amostra referência traz ainda uma tabela com uma faixa de teores médios dos elementos obtidos por laboratórios utilizando metodologias de digestão “pseudo-total” e análise em ICP, o que também é apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Teores recuperados e certificados de vanádio, molibdênio e antimônio para amostra referência SRM 2709 e Limite de Detecção Qualitativo do Método

Analítico

Elemento	Teor Recuperado ^a	Teor Certificado ^b	Teor Extraível ^c	Recuperação ^d	LDQM
-----mg kg ⁻¹ -----					
V	64	110	43-71	58	0,70
Mo	2,35	-	-	-	1,01
Sb	1,29	1,55	1,2 – 1,5	83	0,05

^a Teores médios obtidos após digestão e leitura da amostra de solo referência SRM 2709;

^b Teores certificados NIST SRM 2709;

^c Faixa de valores obtidos por laboratórios utilizando uma metodologia de digestão “pseudo-total” da amostra referência SRM San Joaquin Soil e apresentada no certificado da amostra;

^d Cálculo da porcentagem de recuperação: %recuperação = [(teor recuperado/ teor certificado) * 100];
- Teor não certificado.

Fonte: Produção do próprio autor (2021).

As análises estatísticas foram conduzidas utilizando-se o software R. (R CORE TEAM, 2016) Os resultados foram submetidos aos testes F e de Scott-Knott, a partir da transformação logarítmica dos valores de V, Mo e Sb, a fim de comparar os materiais de origem. Para todos os testes, foi considerado o nível mínimo de 5% de significância. Os teores de V, Mo e Sb encontrados também foram avaliados pela correlação de Pearson, utilizando-se as variáveis argila, silte, carbono orgânico (CO), capacidade de troca catiônica (CTC) e óxidos de ferro (Fe).

Estes parâmetros físicos e químicos já haviam sido determinados por Almeida *et al.* (2003); Correa (2003); Almeida e Erhart (2009); Paes Sobrinho *et al.* (2009); Bringhenti *et al.* (2012); Costa *et al.* (2013); Ferreira (2013); Lunardi Neto e Almeida (2013); Teske *et al.* (2013) e encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Atributos físicos e químicos dos 54 perfis de solos estudados
(continua)

Perfil	Silte (g kg⁻¹)	Argila (g kg⁻¹)	C (g kg⁻¹)	CTC (cmolc kg⁻¹)	Fe (g kg⁻¹)
1	240,00	230,00	21,70	15,65	12,66
2	320,00	370,00	33,00	8,97	23,79
3	440,00	330,00	35,30	11,00	25,30
4	210,00	260,00	28,40	9,61	27,07
5	520,00	320,00	30,20	21,30	15,83
6	140,00	180,00	17,00	6,21	13,02
7	368,00	170,00	14,60	6,20	13,75
8	368,00	170,00	14,60	6,20	16,92
9	220,00	360,00	30,00	15,89	27,17
10	110,00	380,00	27,00	14,50	10,39
11	180,00	240,00	24,90	15,07	14,52
12	126,00	157,00	12,80	5,80	11,42
13	180,00	450,00	21,00	6,65	20,39
14	80,00	300,00	20,00	5,80	12,33
15	80,00	300,00	9,00	2,68	17,98
16	260,00	640,00	33,00	25,50	46,11
17	328,80	610,00	32,70	26,30	44,29
18	330,80	570,00	33,00	23,40	39,14
19	240,00	500,00	20,80	12,40	50,37
20	240,00	550,00	22,20	13,20	22,93
21	240,00	620,00	43,30	19,60	91,69
22	360,00	580,00	33,70	23,90	41,24
23	230,00	500,00	40,70	15,34	113,64
24	190,00	480,00	34,30	14,28	104,12
25	170,00	300,00	14,00	5,71	10,70
26	207,00	481,00	33,00	22,12	37,98
27	360,00	460,00	39,00	17,40	38,97
28	220,00	540,00	31,80	11,30	80,47
29	208,00	600,00	39,10	19,00	44,06

Tabela 3 - Atributos físicos e químicos dos 54 perfis de solos estudados
(conclusão)

Perfil	Silte (g kg⁻¹)	Argila (g kg⁻¹)	C (g kg⁻¹)	CTC (cmolc kg⁻¹)	Fe (g kg⁻¹)
30	360,00	420,00	29,99	20,18	85,58
31	440,00	230,00	31,50	27,00	123,06
32	370,00	310,00	53,60	27,14	115,14
33	430,00	170,00	52,30	14,00	57,80
34	190,00	736,00	26,40	25,60	105,22
35	210,00	774,00	22,00	15,52	130,82
36	227,00	754,00	40,20	17,00	105,29
37	330,00	475,00	57,90	31,30	37,89
38	580,00	280,00	32,80	23,18	98,70
39	21,00	36,00	4,00	-	1,60
40	23,00	58,00	7,40	-	0,40
41	210,00	140,00	7,00	2,24	11,97
42	230,00	540,00	29,60	15,30	24,73
43	390,00	446,00	38,07	16,60	164,65
44	284,00	614,00	32,70	19,00	67,81
45	294,00	684,00	38,30	18,90	59,99
46	313,00	641,00	46,50	20,00	103,15
47	316,00	578,00	33,90	15,50	98,25
48	580,00	280,00	32,80	23,10	98,60
49	260,00	670,00	46,50	15,29	108,02
50	152,00	680,00	16,40	21,00	130,86
51	261,20	590,00	32,40	23,60	115,98
52	270,00	550,00	45,10	17,46	122,02
53	460,00	370,00	51,40	19,26	134,48
54	370,00	420,00	27,90	11,96	117,23

Fonte: Os atributos físicos e químicos apresentados nesta tabela foram obtidos por Almeida *et al.* (2003); Correa (2003); Almeida e Erhart (2009); Paes Sobrinho *et al.* (2009); Bringhenti *et al.* (2012); Costa *et al.* (2013); Ferreira (2013); Lunardi Neto e Almeida (2013); Teske *et al.* (2013).

2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar os teores obtidos nesse trabalho, notou-se que houve diferença significativa para os teores de V e Mo entre materiais de origem, o que não foi observado para os teores de Sb.

Em relação ao material de origem, houve a formação de 3 grupos (A, B, C) para o elemento vanádio, onde solos de mesmo agrupamento não tiveram diferenças estatísticas entre seus teores médios. Os solos do grupo A (Tabela 4) apresentaram os maiores teores de vanádio. Estes solos possuem como material de origem andesito basalto e basalto.

O V^{3+} possui raio iônico 0,065 nm e tem semelhança geoquímica com o Fe^{3+} , que possui raio iônico 0,067 nm, o que permite a substituição em minerais primários e secundários. (EVANS; BARABASH, 2010; BOCARDI *et al.*, 2020) Como o vanádio facilmente substitui o ferro nos minerais, é mais abundante em rochas maficas que em félasicas.(HUANG *et al.*, 2015) O basalto é composto principalmente de minerais de silicato mafico primário, incluindo feldspato, piroxênio, olivina, hornblenda e biotita, estes minerais geralmente têm elevado teor de elementos de transição, como o vanádio.(WU *et al.*, 2021)

O grupo B, que apresenta teores intermediários, engloba solos originados de riódacito e olivina melítito, os demais solos ficaram no grupo C. Ainda no grupo C, as menores concentrações de V foram encontrados em solos oriundos de sedimentos arenosos, que são materiais com predominância da fração areia, ou seja, têm menor eficiência na adsorção de metais pesados, devido ao menor número de sítios de ligação e consequentemente serão mais pobres em V.(COSTA, 2013)

Os teores médios de V ($350,06 \text{ mg kg}^{-1}$) encontrados nos Latossolos catarinenses foram superiores aos encontrados por Paye *et al.* (2010) em Latossolos do Espírito Santo (102,25). Em relação aos Argissolos, os teores de V em solos de SC ($31,50 \text{ mg kg}^{-1}$) foram menores que em solos do ES ($90,10 \text{ mg kg}^{-1}$). Já os teores médios e máximos de V em solos de SC (201,80 e $690,20 \text{ mg kg}^{-1}$), foram bastante superiores aos teores médios em máximos em solos do RN (22,39 e $183,94 \text{ mg kg}^{-1}$)(COSTA, W. P. L. B. Da, 2013) e da planície litorânea do Paraná (37,12 e $261,75 \text{ mg kg}^{-1}$).(MELO *et al.*, 2017) Os teores de vanádio superiores em solos de SC refletem a grande quantidade de solos de origem basáltica no estado. Já os Argissolos, que

apresentaram menores teores de V, são solos que apresentam, em sua maioria, material de origem com baixos teores de Fe.

Tabela 4. Teores médios de V, extraídos pelo método USEPA 3051 A e quantificados em ICP OES, no horizonte A de solos representativos de Santa Catarina, agrupados segundo o tipo de material de origem

Grupos^a	Material de Origem^b	Teores de V (mg kg⁻¹)
A	Andesito Basalto	572,24
A	Basalto	418,41
B	Riodacito	130,89
B	Olivina Melítito	127,72
C	Siltito	65,24
C	Sienito Porfírico	56,01
C	Hornblendito	48,99
C	Siltito e Arenito	45,08
C	Migmatito	40,23
C	Argilito e Siltito	38,04
C	Fonolito Porfírico	35,55
C	Granito e Granulito	34,39
C	Granulito Máfico	32,00
C	Fonolito	21,79
C	Meta-arenito	21,62
C	Granito	19,82
C	Micaxisto	16,29
C	Arenito e Siltito	14,25
C	Sedimentos Arenosos	7,38

^a Médias pertencentes ao mesmo grupo não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$)

^b O teor de V corresponde ao teor médio do elemento-traço vanádio em todos os solos analisados que contenham o material de origem apresentado.

Fonte: Produção do próprio autor (2021).

Quanto ao molibdênio, analisando os diferentes materiais de origem dos solos, houve a formação de 2 grupos (A, B) (Tabela 5), onde solos de mesmo agrupamento não tiveram diferenças estatísticas entre seus teores médios.

Tabela 5. Teores médios de Mo, extraídos pelo método USEPA 3051 A e quantificados em ICP OES, no horizonte A de solos representativos de Santa Catarina, agrupados segundo o tipo de material de origem

Grupos^a	Tratamentos^b	Teores de Mo (mg kg⁻¹)
A	Fonolito Porfírico	5,36
A	Arenito e Siltito	3,57
A	Siltito e Arenito	3,51
A	Granito	3,30
A	Meta-Arenito	3,13
A	Sedimentos Arenosos	2,82
A	Micaxisto	2,71
A	Granito e Granulito	2,54
B	Andesito Basalto	2,20
B	Argilito e Siltito	2,20
B	Riodacito	1,67
B	Basalto	1,65
B	Granulito Máfico	1,64
B	Fonolito	1,59
B	Migmatito	1,40
B	Siltito	1,37
B	Sienito Porfírico	1,19
-	Hornblendito	<1,01
-	Olivina Melítito	<1,01

^a Médias pertencentes ao mesmo grupo não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$)

^b O teor de Mo corresponde ao teor médio do elemento-traço molibdênio em todos os solos analisados que contenham o material de origem apresentado.

Fonte: Produção do próprio autor (2021).

Os maiores teores de Mo encontrados neste trabalho foram em solos derivados de fonolito porfírio, granito, micaxisto e rochas sedimentares. Como visto, a presença de molibdênio nos solos também está relacionada ao seu material de origem. O Mo está presente na crosta terrestre em pequena quantidade (CAMARGO, 1945) porém se concentra principalmente em rochas sedimentares e em magmáticas félscicas (EVANS; BARABASH, 2010) já que a fonte magmática de molibdênio é bastante

ácida, ou seja, está presente em magmas ricos em sílica e pobres em ferro e magnésio.(CAMARGO, 1945)

Os teores médios e máximos de Mo em solos de Santa Catarina (2,19 e 5,36 mg kg⁻¹) foram superiores aos teores médios e máximos em solos da Paraíba (0,1 e 0,43 mg kg⁻¹)(ALMEIDA JÚNIOR, Agenor Bezerra De *et al.*, 2016) e da Amazônia Central (0.06 e 0,49 mg kg⁻¹). (FERNANDES *et al.*, 2018) O molibdênio está presente nos solos em baixas quantidades, variando entre 0,1 e 7 mg kg⁻¹. (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007)

Já os teores de antimônio nos solos de diferentes materiais de origem não apresentaram diferenças significativas. Além disso nota-se que os teores de antimônio nos solos de Santa Catarina são bastante baixos (Tabela 6).

Tabela 6. Teores médios de Sb para cada material de origem de solo, extraídos pelo método USEPA 3051 A e quantificados em ICP OES HG

Tratamentos ^a	Teores de Sb (mg kg ⁻¹)
Granulito Máfico	0,81
Meta-Arenito	0,80
Basalto	0,51
Riodacito	0,41
Argilito e Siltito	0,32
Migmatito	0,29
Andesito Basalto	0,26
Sedimentos Arenosos	0,20
Arenito e Siltito	0,19
Siltito e Arenito	0,19
Fonolito	0,18
Micaxisto	0,17
Granito	0,16
Granito e Granulito	0,11
Fonolito Porfirítico	0,10

^a O teor de Mo corresponde ao teor médio do elemento-traço molibdênio em todos os solos analisados que contenham o material de origem apresentado.

Fonte: Produção do próprio autor (2021).

O antimônio está presente na natureza em baixas quantidades nos diferentes tipos de rochas e minerais, o que refletiu nos baixos teores do elemento nos solos analisados.(MULTANI; FELDMANN; DEMOPOULOS, 2016)

Os teores médios de Sb em SC ($0,37 \text{ mg kg}^{-1}$) foram semelhantes aos teores encontrados na PB ($0,42 \text{ mg kg}^{-1}$) (ALMEIDA JÚNIOR *et al.*, 2016) e menores que os de Fernando de Noronha (4.60 mg kg^{-1}),(FABRICIO NETA *et al.*, 2018) estes teores altos em Fernando de Noronha ocorrem pela presença de rochas ultramáficas e ankaratritos, o que não acontece em SC.

A variação observada teores naturais de V, Mo e Sb em relação aos em outras regiões do Brasil está relacionada principalmente à diversidade dos materiais de origem, mas também com as características climáticas e processos de formação dos solos. Diante disso, confirma-se que é necessário a determinação de elementos-traço para as diferentes regiões, a fim de orientar corretamente os órgãos ambientais.

Parâmetros físicos e químicos como teor de argila, conteúdo de matéria orgânica e óxidos de Fe contribuem para a variabilidade dos resultados.(PAYE *et al.*, 2010) Diante disso, correlacionou-se os elementos determinados com as variáveis argila, silte, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e óxidos de ferro (Tabela 7).

Tabela 7. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de Mo, V, Sb e os atributos do solo

	Mo	V	Sb
Mo	1,00		
V	-0,31	1,00	
Sb	NS	0,49	1,00
Argila	NS	0,35	NS
Silte	NS	0,39	0,33
CO	-0,54	0,45	0,39
CTC	-0,41	0,43	NS
Fe	-0,32	0,94	0,46

NS – Não Significativo.

Fonte: Produção do próprio autor (2021).

A relação negativa entre molibdênio e o carbono orgânico pode indicar que o aumento do conteúdo de matéria orgânica nos solos estudados pode reduzir a concentração de molibdênio(FERNANDES *et al.*, 2018). A associação do molibdênio com a matéria orgânica não é bem compreendida, alguns autores afirmam que o Mo está fortemente ligado a matéria orgânica do solo, enquanto outros encontram baixos teores do elemento em solos orgânicos.(CAMARGO, 2006) Autores como Almeida Júnior (2016), Melo *et al.* (2017) Paye *et al.* (2010) não encontraram relação significativa entre matéria orgânica e molibdênio. Fernandes *et al.* (2018) encontraram relação significativa e positiva entre Mo e o carbono orgânico.

A relação negativa entre Mo e V pode indicar que em solos com maior teor de um elemento, há menor teor de outro, o que pode ser explicado pela diferença na composição do material de origem dos solos.

O molibdênio normalmente se apresenta nos solos na forma de ânions (MoO_4^{2-} e HMnO_4^-) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007) e a relação negativa com a CTC pode ocorrer pela maior disponibilidade de Mo na solução do solo e possível lixiviação ou porque os solos com maior CTC são os originados de basalto e riocacito, que contém naturalmente menor quantidade do elemento que os de granito, que apresentaram menor CTC.

A fração argila possui capacidade de adsorver cátions como o vanádio devido sua maior área superficial específica e carga negativa.(COSTA, W. P. L. B. Da, 2013) A adsorção do elemento na argila reduz a sua lixiviação.(BOCARDI *et al.*, 2020) A correlação encontrada entre silte e vanádio e silte e antimônio provavelmente ocorre pela presença de minerais de argila e óxidos de Fe e Mn associados, que formam agregados do tamanho de silte.(COSTA, 2013)

A CTC apresentou correlação positiva com o vanádio, demonstrando a importância deste parâmetro na retenção do elemento, que está presente predominantemente na forma de cátion, no solo. (COSTA, 2013)

Normalmente o vanádio forma complexos orgânicos de baixa reatividade com a matéria orgânica, inclusive a ligação covalente do VO^{2+} com matéria orgânica é muito forte (REIJONEN; METZLER; HARTIKAINEN, 2016) explicando a correlação positiva entre V e carbono orgânico. A matéria orgânica, devido seus grupos funcionais, é importante na retenção e consequente redução da mobilidade de Sb no solo (HERATH; VITHANAGE; BUNDSCUH, 2017)

Características como raio iônico e estados de oxidação semelhantes favorecem a correlação entre elementos-traço (FERNANDES *et al.*, 2018). A substituição isomórfica de Fe³⁺ (0,067 nm) por V³⁺ (0,065 nm), Sb³⁺ (0,076 nm), na estrutura dos óxidos Fe é favorecida devido à proximidade do raio iônico entre ambos. (BOCARDI *et al.*, 2020)

Óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe desempenham um papel muito importante na adsorção de elementos-traço, através da incorporação, na sua superfície ou estrutura, por adsorção específica. (HERATH; VITHANAGE; BUNDSCHUH, 2017)

2.7 CONCLUSÕES

Os teores de elementos-traço encontrados nos solos de Santa Catarina são fortemente influenciados pelo material de origem dos solos, sendo os maiores teores de vanádio encontrados em solos com origem máfica. Já os teores mais elevados de molibdênio foram encontrados em outros tipos de solo, mais precisamente nos originados de fonolito porfírio, granito, micaxisto e rochas sedimentares.

Teores de V, Mo e Sb encontrados em solos de Santa Catarina diferiram dos teores encontrados em solos de outras regiões do Brasil. Em geral, as concentrações de V e Mo foram maiores em SC.

Os teores dos elementos vanádio e antimônio em solos de Santa Catarina estão positivamente correlacionados com a capacidade de troca catiônica e com os teores de silte, carbono orgânico e óxidos de ferro.

A determinação de teores de vanádio, antimônio e molibdênio em solos não contaminados é essencial para futuras ações de monitoramento dos elementos em solos do estado, auxiliando assim na identificação de áreas contaminadas, demonstrando se haverá a necessidade de adoção de práticas preventivas ou mitigadoras com a identificação e monitoramento de áreas contaminadas.

REFERÊNCIAS

- AGNIESZKA, J.; BARBARA, G. Chromium, nickel and vanadium mobility in soils derived from fluvioglacial sands. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 237, 2012. p.315-322.
- AIHEMAITI, A.; GAO, Y.; LIU, L.; YANG, G.; HAN, S.; JIANG, J. Effects of liquid digestate on the valence state of vanadium in plant and soil and microbial community response. **Environmental Pollution**, 2020. v. 265, p. 114916.
- ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRON, V. . Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, 2003. v. 27, n. 6, p. 985–1002.
- 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**, abr. 2009. v. 33, n. 2, p. 405–416.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. **Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do estado da Paraíba**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2014.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. DE; NASCIMENTO, C. W. A. DO; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. DE; BARROS, F. M. DO R. Background and Reference Values of Metals in Soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016.
- ALTHAUS, D. Teores naturais e efeitos da adição de metais pesados em solos do estado do Rio Grande Do Sul. 2017. Tese (Doutorado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017
- ALTHAUS, D.; SILVA, K.J; FELISBERTO, R.; TEDESCO, M.J.; BISSANI, C.A.. GIANELLO, C. Teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 34., 2013, Florianópolis. **Anais...**
- ANKE, M., SEIFERT, M. The biological and toxicological importance of molybdenum in the environment and in the nutrition of plants, animals and man: Part 1: Molybdenum in plants. *Acta Biologica Hungarica*, 58(3), 311-324. 2007.
- ANVISA. **GLUCANTIME® (antimoniato de meglumina)**: Sanofi-Aventis Farmacêutica Ltda. Solução injetável 300 MG/ML. 2015.
- ARAI, Y. Arsenic and antimony In: HOODA, P.S. **Trace elements in soil**. Wiley: Chichister, 2010. p. 383-408.
- ATSDR. 2012. Toxicological profile for vanadium. Acesso em out. 2018.

- ATSDR. 2019. Toxicological profile for antimony. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>>. Acesso em fev. 2020.
- ATSDR. 2020. Toxicological profile for molybdenum. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp212.pdf>>. Acesso em out. 2020.
- AVILA-ARIAS, H.; NIES, L. F.; BISCHOFF, M.; TURCO, R. F. Science of the Total Environment Impacts of molybdenum-, nickel-, and lithium- oxide nanomaterials on soil activity and microbial community structure. **Science of the Total Environment**, 2019. v. 652, p. 202–211.
- BARCELOUX, D.G. Molybdenum. **Clinical Toxicology**, v. 37, n. 2, 1999. p. 231-237.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22nd ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation: Washington, 2012.
- AVILA-ARIAS, H.; NIES, L.F., BISCHOFF, M.; TURCO, R. F. Science of the Total Environment Impacts of molybdenum-, nickel-, and lithium- oxide nanomaterials on soil activity and microbial community structure. **Science of the Total Environment**, 2019. v. 652, p. 202–211.
- BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010.
- BUSCHLE, B.N. **Valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná**. 2013 49f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- BOCARDI, J. M. B.; PLETSCH, A. L.; MELO, V. F.; QUINAIA, S. P. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, n. May, p. 106591, 2020.
- BRINGHENTI, I.; ALMEIDA, J.A.; HOFER, A. Mineralogia e gênese de argissolos das Serras do Tabuleiro/Itajaí, Estado de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, 2012. v. 36, n. 4, p. 1057–1072.
- 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. 321f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- CAMARGO, O. A. De. Reações e interações de micronutrientes no solo. **Micronutrientes na agricultura**, 2006. n. 1, p. 243–272.
- CAMARGO, W. G. R. De. **Sobre a gênese de uma jazida de molibdenita**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, 1945.

CAMPOS, M.L; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; ARAÚJO, A.S.A.; MIQUELLUTI, D.J.; LOPES, C.; SPIAZZI, F.R. (2013). Teores de arsênio e cádmio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 1, 2013. p. 281-286.

CAMPOS, M.L; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; ARAÚJO, A.S.A.; MIQUELLUTI, D.J.; LOPES, C.; SPIAZZI, F.R. Teores de arsênio e cádmio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 1, 2013. p. 281-286.

CETESB. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E. Valores orientados para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2005.

CETESB. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. D.C.P. CASARINI et al., São Paulo: CETESB, 2001. 246p.

CETESB. Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo 2014. São Paulo: CETESB, 2014.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 420**, de 28 de dezembro de 2009.

COPAM. 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: fev. 2019

CORREA, J. **Mineralogia e Gênese das Principais Classes de Solos de Encostas Basálticas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, 2003.

COSTA PESSOA, J. Thirty years through vanadium chemistry. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 147, 2015. p. 4-24.

COSTA, R. D.S.; PAULA NETO, P., CAMPOS, M. C. C., NASCIMENTO, W. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, L. S.; CUNHA, J. M. Natural contents of heavy metals in soils of the southern Amazonas state, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 38, n. 6, 2017. p. 3499-3513.

COSTA, W.P.L.B. **Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: Valores de referência de qualidade e relações geopedológicas**. 2013. 123f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

COSTA, A. ALBUQUERQUE, J. A.; ALMEIDA, J. A. DE; COSTA, A. DA; LUCIANO, R. V.. Pedotransfer functions to estimate retention and availability of water in soils of the state of Santa Catarina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, ago. 2013. v. 37, n. 4, p. 889–910.

COSTA PESSOA, J. Thirty years through vanadium chemistry. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 147, 2015. p. 4-24.

- DAS, A.K.; CHAKRABORTY, R.; CERVERA, M.L.; GUARDIA, M. A review on molybdenum determination in solid geological samples. **Talanta**. v.71, 2007. p. 987-1000.
- EVANS, L.J.; BARABASH, J. Molybdenum, silver, thallium and vanadium. In: HOODA, P.S. **Trace elements in soil**. Wiley: Chichester, 2010. p. 515-549.
- FABRICIO NETA, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; van STRAATEN, P.; BITTAR, S. M. Natural concentrations and reference values for trace elements in soils of a tropical volcanic archipelago. **Environmental Geochemistry and Health**, 25 fev. 2018. v. 40, n. 1, p. 163–173.
- FAWCETT, S.E.; JAMIESON, H.E.; NORDSTROM, D.K.; McCLESKEY, R.B. Arsenic and antimony geochemistry of mine wastes, associated waters and sediments at the Giant Mine, Yellowknife, Northwest Territories, Canada. **Applied Geochemistry**. v.62, 2015. p. 3-17.
- FENG, R.; WEI, C.; TU, S.; DING, Y.; WANG, R. The uptake and detoxification of antimony by plants: A review. **Environmental and Experimental Botany**, 2013. v. 96, p. 28–34.
- FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. DE; DE SOUZA BRAZ, A. M.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. J. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, 2018. v. 190, n. April, p. 453–463.
- FERREIRA, É. R. N. C. **Química e Mineralogia de solos desenvolvidos de rochas alcalinas e ultrabásicas do Domo de Lages**. Tese (Doutorado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, 2013.
- FÖLDI, C.; SAUERMANN, S.; DOHRMANN, R.; MANSFELDT, T. Traffic-related distribution of antimony in roadside soils. **Environmental Pollution**. v.237, 2018. p. 707-712.
- GREANEY, A.T.; RUDNICK, R.L.; GASCHNIG, R.M.; WHALEN, J.B.; LUAIS, B.; CLEMENS, J.D. Geochemistry of molybdenum in the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 238, 2018. p. 36-54.
- GUAGLIARDI, I.; CICCHELLA, D.; ROSA, R.; RICCA, N.; BUTTAFUOCO, G. J. Geochemical sources of vanadium in soils: Evidences in a southern Italy area. **Journal of Geochemical Exploration**, 2018. v. 184, p. 358–364.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J., PIERANGELI, M. A. P., ZULIANI, D. Q., CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. . Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, 2005. v. 4, n. July, p. 345–390.
- HERATH, I.; VITHANAGE, M.; BUNDSCUH, J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. **Environmental Pollution**, 2017. v. 223, p. 545–559.

HUANG, J.; HUANG, F.; EVANS, L.; GLASAUER, S. Vanadium : Global (bio) geochemistry. **Chemical Geology**, 2015. v. 417, p. 68–89.

HUANG, Y.; CHEN, Q.; DENG, M.; JAPENGA, J.; LI, T.; YANG, X.; HE, Z. J. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China. **Journal of Environmental Management**, 2018. v. 207, p. 159–168.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb E Zn em solos de Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, 2010.

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

KIOSEOGLOU, E.; PETANIDS, S.; GABRIEL, C.; SALIFOGLOU, A. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 301, 2015. p. 87-105.

LARSSON, M.A. **Vanadium in Soils: Chemistry and ecotoxicity**. 2014. 60f. Tese (Doutorado) - Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala 2014.

LUNARDI NETO, A.; ALMEIDA, J. A.; Mineralogia das frações silte e argila em Argissolos com horizontes subsuperficiais escurecidos em Santa Catarina. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, 2013. v. 12, n. 3, p. 282–293.

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

MCGRATH, S. P., MICÓ, C., ZHAO, F. J., STROUD, J. L., ZHANG, H., & FOZARD, S. Predicting molybdenum toxicity to higher plants: estimation of toxicity threshold values. **Environmental Pollution**, 158 (10), 3085-3094. 2010.

MELO, V. F.; BUSCHLE, B.; SOUZA, L. C. P.; BONFLEUR, E. J. J. Reference values for potentially harmful elements in soils from Atlantic Rainforest, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, 2017a. v. 181, n. January, p. 138–147.

MULTANI, R.S.; FELDMANN, T.; DEMOPOULOS, G.P. Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. **Hydrometallurgy**. v. 164, 2016. p. 141-153.

NICHOLSON, P.T.; SHAW, I. **Ancient Egyptian Materials and Technology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 176p.

ORTEGA, A.; GARRIDO, I.; CASIMIRO, I.; ESPINOSA, F. Effects of antimony on redox activities and antioxidant defence systems in sunflower (*Helianthus annuus* L.) plants. 2017. p. 1–21.

PAES SOBRINHO, J. B.; ALMEIDA, J.A.; ERHART, J. Mineralogia, propriedades químicas e classificação de solos das Serras do Leste Catarinense. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, 2009. v. 8, n. 1, p. 9–24.

PAYE, H. S. MELLO, J. W. V.; MELLO, S. B. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, dez. 2010. v. 34, n. 6, p. 2041–2051.

PIERART, A.; SHAHID, M.; DELMAS, N..S.; DUMAT, C. Antimony bioavailability: Knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. **Journal of Hazardous Materials**.v. 289, 2015. p. 219-234.

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, 2014. p. 1028-1037.

PYRZYNSKA, K. Determination of molybdenum in environmental samples. **Analytica Chimica Acta**. v.590, 2007. p. 40-48.

QI, C.; LIU, G.; CHOU, C.L.; ZHENG, L. Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals. **Science of the Total Environment**. v.389, 2008. p.225-234.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. R Foundation for Statistical Computing.

REBÉLO, A.; MONTEIRO, M.; FERREIRA, S.; RÍOS-VILLAMIZAR, E.; QUESADA, C.; DUVOISIN JUNIOR, S. Valores de referência da concentração de metais pesados em solos na Amazônia Central. **Química Nova**, 2020. v. 43, n. 5, p. 534–539.

REIJONEN, I.; METZLER, M.; HARTIKAINEN, H. Impact of soil pH and organic matter on the chemical bioavailability of vanadium species: The underlying basis for risk assessment. **Environmental Pollution**, mar. 2016. v. 210, p. 371–379.

RICE, K. Trace-Element Concentrations in Streambed Sediment Across the Conterminous United States. **Environmental Science Technology**, 1999. v. 33, p. 2499–2504.

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, 2013. p. 5737-5748.

SCHEIBE, L. A geologia de Santa Catarina: sinopse provisória. **Geosul**, 1986. v. 1, n. 1, p. 7–38.

SHAHEEN, S. M., ALESSI, D. S., TACK, F. M., OK, Y. S., KIM, K. H., GUSTAFSSON, J. P; RINKLEBE, J. Redox chemistry of vanadium in soils and sediments: Interactions with colloidal materials, mobilization, speciation, and relevant environmental implications-A review. **Advances in colloid and interface science**, 2019.

SILVA COSTA, R. D.; PAULA NETO, P., CAMPOS, M. C. C., NASCIMENTO, W. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, L. S.; CUNHA, J. M. Natural contents of heavy metals in soils of the southern Amazonas state, Brazil. **Semina: Ciencias Agrarias**, 2017. v. 38, n. 6, p. 3499–3513.

TESKE, R.; ALMEIDA, J. A. DE; HOFFER, A.; NETO, A. L. Caracterização química , física e morfológica de solos derivados de rochas efusivas no Planalto Sul de Santa Catarina , Brasil. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 12, n. 2, p. 175–186, 2013.

TIAN, L.; YANG, J.; ALEWELL, C.; HUANG, J.H. Speciation of vanadium in Chinese cabbage (*Brassica rapa* L.) and soils in response to different levels of vanadium in soils and cabbage growth. **Chemosphere**, v. 111, 2014. p. 89-95.

USEPA. **Method 3051a microwave**: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007.

VIEIRA, F.A. **Estudos sobre o comportamento do antimoniato de meglumina no corpo humano e em macacos Rhesus**. 2008. 193f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

WU, W.; QU, S.; NEL, W.; JI, J. The influence of natural weathering on the behavior of heavy metals in small basaltic watersheds: A comparative study from different regions in China. **Chemosphere**, 2021. v. 262, p. 127897.

XAVIER, B. T. de L. **Mineralogia e teores naturais de metais pesados em solos da bacia sedimentar amazônica**. 2013. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

XIAO, E.; NING, Z.; XIAO, T.; SUN, W.; QIU, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, J.; GOU, Z.; CHEN, Y. Variation in rhizosphere microbiota correlates with edaphic factor in an abandoned antimony tailing dump. **Environmental Pollution**, 2019. v. 253, p. 141–151.

XIAO, X. Y.; WANG, M.; ZHU, H.; GUO, Z.; HAN, X.; ZENG, P. Response of soil microbial activities and microbial community structure to vanadium stress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2017. v. 142, p. 200–206.

YANG, J.; TENG, Y.; WU, J.; CHEN, H.; WANG, G.; SONG, L.; YUE, W.; ZUO,R.; ZHAI, Y.. Chemosphere Current status and associated human health risk of vanadium in soil in China. **Chemosphere**, 2017a. v. 171, p. 635–643.

YANG, J.; WANG, M.; JIA, Y.; GOU, M.; ZEYER, J. Toxicity of vanadium in soil on soybean at different growth stages . **Environmental Pollution**, 2017b. v. 231, p. 48–58.

YANG, J., TANG, Y., YANG, K., ROUFF, A. A., ELZINGA, E. J.; HUANG, J. H. Leaching characteristics of vanadium in mine tailings and soils near a vanadium titanomagnetite mining site. **Journal of hazardous materials**, v. 264, 2014. p. 498–504.

ZHANG, H.; LI, L.; ZHOU, S. Chemosphere Kinetic modeling of antimony (V) adsorption – desorption and transport in soils. **Chemosphere**, 2014. v. 111, p. 434–440.

3 CAPÍTULO II – VALORES DE REFERÊNCIA DE ELEMENTOS-TRAÇO PARA SOLOS DE SANTA CATARINA, BRASIL

Nos Teus braços eu quero descansar,
 Correndo irei pra Te abraçar, meu Pai
 Tu és a minha herança, meu Pai
 Razão da minha vida, meu Pai
 Tudo o que eu preciso está em Ti...

Eu quero estar na casa do Pai
 Comer em Tua mesa, meu Pai
 Tudo o que eu sou é para Ti
 Vivo só pra Ti.

(Josué Godoi, Pr. Lucas)

RESUMO

A presença de elementos-traços nos solos acima das concentrações naturais pode indicar contaminação antrópica. Sendo assim, o conhecimento dos teores naturais de elementos-traço dos solos é de extrema importância no monitoramento e remediação de áreas contaminadas. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) determina que os estados e o Distrito Federal estabeleçam os Valores de Referência de Qualidade (VRQ), baseados nos teores naturais de substâncias inorgânicas nos solos. Dessa forma, este trabalho objetivou determinar os VRQ de bário (Ba), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr), chumbo (Pb), manganês (Mn) e cobalto (Co) para solos de Santa Catarina. Para tanto foram utilizados os teores naturais de Cu, Zn, Cr, Pb, Ba, Cd, Ni, Co e Mn obtidos para 43 perfis representativos do estado. Os teores naturais e a determinação dos Valores de Referência de Qualidade para solos de Santa Catarina obedeceram ao preconizado pela Resolução CONAMA nº 420. Os VRQ foram determinados com base no percentil 75 (quartil superior) e devido às diferenças entre materiais de origem nos solos de SC, viu-se a necessidade de manter os VRQ por grupo de solos com características físicas e químicas semelhantes, a fim de reduzir a possibilidade de erros em futuras fiscalizações.

Palavras-chave: Teores Naturais. Solos Representativos. Monitoramento Ambiental. Poluição Ambiental.

ABSTRACT

Presence of trace elements in the soils, above its natural concentrations, can indicate anthropogenic contamination. Therefore, knowing the natural level of trace elements contents in soils is extremely important in monitoring and remediating contaminated areas. The Brazilian National Environment Council (CONAMA) determines that the states and the Federal District establish the Quality Reference Values (QRV), based on the natural levels of inorganic substances content in soils. Thus, this study aimed to determine the QRV of barium (Ba), cadmium (Cd), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), chromium (Cr), lead (Pb), manganese (Mn) and cobalt (Co) for soils from Santa Catarina. For such, the natural content levels of Cu, Zn, Cr, Pb, Ba, Cd, Ni, Co and Mn were obtained for 43 representative profiles from the state. The natural content and the Quality Reference Values determination for soils from Santa Catarina complied with the foreboded by the current legislation. The QRV (mg kg^{-1}) was determined based on the 75th percentile (upper quartile) and it was evident, due to the differences among the source materials in SC soils, the need in keeping it by soil groups with similar physical and chemical characteristics, in order to reduce the error possibility in future inspections.

Keywords: Natural Contents. Representative Soils. Environmental Monitoring. Environmental Pollution.

3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo atende a objetivos do convênio de colaboração técnica da Universidade do Estado de Santa Catarina e Instituto de Meio Ambiente de Santa Catarina publicado no Diário Oficial - SC - nº 21.334 e estabelece a primeira instrução normativa de Valores de Referência de Qualidade para o estado de Santa Catarina.

A concentração de elementos-traço em solos pode ser devido ao material de origem, grau de intemperismo e processos de deposição natural. Porém estes teores podem ser aumentados por fontes antrópicas, como por atividades industriais, agrícolas e de mineração, queima de carvão, emissão por veículos, depósito ou incineração de resíduos sólidos, o que pode ocasionar entrada na cadeia alimentar e danos à saúde (MARRUGO-NEGRETTE et al., 2017; MA et al., 2018). Alguns elementos-traço são essenciais aos seres vivos, outros não, porém em concentrações elevadas todos podem ocasionar desequilíbrios ecológicos. É importante investigar o teor dos elementos-traço nos solos para proteger o meio ambiente e a saúde humana (MAZHARI et al., 2017).

O conhecimento dos níveis de elementos-traço em solos sem, ou com mínima atividade humana, é importante para se constatar contaminação em solos, uma vez que esses valores poderão ser usados na adoção de práticas preventivas, mitigadoras de controle e na identificação, monitoramento e recuperação de áreas contaminadas (SILVA et al., 2017; NOGUEIRA et al., 2018). Em todo o mundo, a comparação do teor de elementos-traço com valores padrão estabelecidos pela legislação é frequentemente usada para verificar a contaminação do solo e caracterização do risco potencial (MAZHARI et al., 2017).

Assim sendo, em 2009 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) homologou a Resolução nº 420 (CONAMA, 2009) que determina que os órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal estabeleçam os Valores de Referência de Qualidade (VRQ). Estes valores são baseados na avaliação dos teores naturais dos elementos nos solos e podem ser estabelecidos com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias (CONAMA, 2009). Esta resolução também apresenta os termos: *Valor de Prevenção (VP), que é a concentração limite de determinada substância no solo, em que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais e * Valor de Investigação (VI), que é a concentração de determinada substância no solo, acima da qual existem potenciais

riscos à saúde humana, levando em conta um cenário de exposição padronizado (agrícola, industrial e residencial).

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2019) traz uma lista, por ordem de prioridade, de poluentes que podem representar uma ameaça potencial significativa para a saúde humana devido à sua toxicidade (suspeita ou conhecida) e ao potencial de exposição humana. Esta lista é revista a cada dois anos, visando refletir informações adicionais sobre substâncias perigosas e determina a priorização de substâncias levando em conta a frequência, toxicidade e potencial de exposição humana. O quadro 1 apresenta algumas substâncias inorgânicas incluídas nesta lista, juntamente com sua prioridade.

O interesse no solo em estudar a qualidade do solo, especificamente, é bem mais recente que o interesse na qualidade do ar e da água. Antes de 1970, o solo era considerado nas esferas políticas como um sistema com capacidade de limpeza quase infinita, devido à menor percepção visível de suas mudanças em comparação com o ar e a água. Em 1972, o Conselho da Europa reconheceu na Carta Europeia do Solo a necessidade de proteger este "recurso não renovável". Em 1979, a Convenção de Genebra sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça à Longa Distância, reconheceu que a ausência de danos aos ecossistemas só ocorre quando a capacidade neutralizadora do solo não é excedida (VÁSQUEZ; ANTA, 2009).

A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, levando em consideração a multifuncionalidade do solo, formulando uma lista como guia de avaliação e remediação de locais contaminados no ano de 1983. Em 1987 seu Governo Federal promulgou a Lei de Proteção do Solo e em 1994 publicou uma proposta de novos valores de orientação com três níveis de qualidade para os solos: *Valor de Referência – S: indica de qualidade para solo sem ação antrópica, levando em conta o conceito de multifuncionalidade; *Valor de Alerta – T: representa a média entre o valor S e o valor I, o qual indica mudanças das propriedades funcionais do solo e *Valor de Intervenção – I: indica o limite, acima do qual existe risco à saúde humana e ao ambiente (CETESB, 2001).

Quadro 1 - Algumas substâncias inorgânicas que podem representar uma ameaça à saúde humana e sua ordem de prioridade segundo análise de risco

Prioridade	Substância
1	Arsênio
2	Chumbo
3	Mercúrio
7	Cádmio
52	Cobalto
58	Níquel
75	Zinco
78	Cromo
120	Cobre
136	Bário
140	Manganês
147	Selênio
183	Alumínio
201	Vanádio
226	Nitrato
229	Prata
244	Antimônio
334	Molibdênio
337	Boro
751	Ferro

Fonte: Adaptado de ATSDR (2019).

Em 1993, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), apresentou, valores genéricos para solos de 30 substâncias, derivados a partir de modelos padronizados de exposição humana, sob um cenário de ocupação residencial do solo. Foram então feitas sugestões por técnicos da agência ambiental e de outras instituições, melhorando assim a metodologia apresentada, desta forma, a USEPA desenvolveu um procedimento de avaliação da contaminação em solos, que representa a primeira, de uma série de ferramentas para desenvolver uma avaliação e remediação padronizada de solos. Com isso, em 1994, a USEPA apresentou um relatório preliminar com valores genéricos para 107 substâncias, já em 1996, a

USEPA apresentou um relatório final, onde a lista foi revisada e passou a ter 110 substâncias (CETESB, 2001).

Os modelos propostos nos Estados Unidos da América (EUA) e na Holanda foram usados como referência em diferentes países da Europa, como Suécia, Alemanha, Reino Unido, Itália e Espanha (VÁSQUEZ; ANTA, 2009).

No Brasil, o primeiro estado a se preocupar com os VRQ foi São Paulo, que em 2001 publicou o Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001), com atualizações em 2005 (CETESB, 2005) e 2014 (CETESB, 2014).

Os VRQ determinados para o estado de São Paulo foram compilados para Resolução CONAMA 420 que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Tal resolução determina que os órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal estabeleçam seus VRQ. As substâncias presentes no quadro 1 são as substâncias inorgânicas que, de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009, devem ter os seus VRQ estabelecidos (CONAMA, 2009).

Os VRQ são baseados na avaliação dos teores naturais dos elementos nos solos, sem a influência de atividade humana (CONAMA, 2009). Esta resolução também apresenta os termos: *Valor de Prevenção (VP), que é a concentração limite de determinada substância no solo, em que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais; * Valor de Investigação (VI), que é a concentração de determinada substância no solo, acima da qual existem potenciais riscos à saúde humana, levando em conta um cenário de exposição padronizado (agrícola, industrial e residencial).

Para a avaliação dos teores naturais e da variabilidade dos mesmos, pode-se utilizar classes de solo representativas da região (BIONDI, 2010). É ideal ter um banco de solos de referência, os quais tenham representativa extensão, grande quantidade de dados e importância para uso do solo e/ou ecológica significativa, devendo ser coletados em local com ausência ou de mínima atuação antrópica e possuir características conhecidas que possibilite a classificá-los em 3º ou 4º nível categórico (USDA, 2015).

As metodologias de digestão de amostras de solo, que visam à determinação de teores ambientalmente disponíveis de elementos-traço em solos (exceto de mercúrio), determinadas pela resolução CONAMA 420 são a USEPA 3050, USEPA 3051 ou suas atualizações.

Vários autores têm se dedicado ao estabelecimento dos VRQ para solos nas diversas regiões do Brasil:

- Pérez et al. (1997) determinaram teores de 31 elementos em 15 solos brasileiros;
- Marques et al. (2004) estudaram 22 elementos nos solos do Cerrado;
- Caires (2009) determinou os teores naturais de alumínio, ferro, arsênio, bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, manganês, níquel, chumbo e zinco para solos do estado de Minas Gerais;
- Biondi (2010) determinou teores naturais de ferro, manganês, zinco, bário, cobre, níquel, arsênio, mercúrio cobalto, cromo, chumbo e cádmio em solos de Pernambuco;
- Hugen (2010) determinou os VRQ para cromo, cobre, chumbo e zinco para solos de Santa Catarina;
- Paye et al. (2010) estabeleceram os VRQ de arsênio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, manganês, molibdênio, níquel, chumbo, vanádio e zinco para solos do Espírito Santo;
- COPAM (2011) apresenta os VRQ de solos de Minas Gerais para 16 das 20 substâncias inorgânicas elencadas na Resolução do CONAMA nº 420;
- Santos & Alleoni (2013) determinaram os VRQ de cádmio, cobalto, cromo, cobre, níquel, zinco e chumbo em solos do Mato Grosso e Rondônia;
- Althaus et al (2013) determinaram VRQs para solos do Rio Grande do Sul, para zinco, cobre, cromo, níquel, chumbo, cádmio, cobalto e vanádio;
- Campos et al. (2013) determinaram teores de arsênio e cádmio em solos do bioma Cerrado;
- Xavier (2013) determinou teores de ferro, alumínio, arsênio, bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco na Bacia Amazônica;
- Buschle (2013) determinou os VRQ de solos da Planície Litorânea do Paraná de 14 das 20 substâncias inorgânicas elencadas na Resolução do CONAMA nº 420;
- Preston et al. (2014) determinaram os VRQ de prata, antimônio, vanádio, bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco para solos do Rio Grande do Norte;
- Almeida Junior (2014) estabeleceu os VRQ de prata, antimônio, molibdênio, bário, cádmio, cobre, cromo, chumbo, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco para solos da Paraíba;

- Souza (2015) determinou os teores naturais de arsênio em três regiões catarinenses e os VRQ para bário, cádmio, níquel para o estado de Santa Catarina;
- Costa et al. (2017) determinaram os teores naturais de bário, zinco, ferro, cobre, chumbo, cobalto e cádmio para 12 solos do sul do estado do Amazonas.
- Suppi et al. (2018) determinaram os teores naturais de cobalto e manganês para solos de Santa Catarina.
- Fabricio Neta et al. (2018) determinaram os VRQ de níquel, zinco, cobre, cromo, vanádio, antimônio, cobalto e bário para solos de Fernando de Noronha.
- Rebêlo et al. (2020) determinaram os teores de bário, boro, cromo, zinco, ferro, cobre, cobalto, manganês, molibdênio, níquel e vanádio para solos da Amazônia Central.

A determinação de teores naturais e o estabelecimento dos valores de referência de qualidade é de grande importância, pois esses valores poderão ser usados em análises de risco, no estabelecimento de condutas minimizadoras de impacto ambiental, criação de inventário de áreas contaminadas e consequente construção de planos de recuperação e monitoramento das mesmas (SUPPI, 2017). O uso de valores genéricos, pode ocasionar erros, uma vez que concentrações consideradas normais para solos em certa região, podem assim ser considerados anômalos (HUGEN, 2010).

3.3 OBJETIVOS

3.3.1 Objetivo Geral

Estabelecer os Valores de Referência de Qualidade para bário (Ba), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr), chumbo (Pb), cobalto (Co) e manganês (Mn) para solos de Santa Catarina, não somente com a finalidade de atender a legislação federal, mas principalmente, contribuir com o órgão ambiental catarinense no monitoramento dos elementos nos solos do estado.

3.3.2 Objetivo Específico

Obter e interpretar os Valores de Referência de Qualidade de Ba, Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Co e Mn através de técnicas estatísticas.

3.4 HIPÓTESE

Devido às diferenças de material de origem de solos em Santa Catarina, será necessária a definição de mais de um Valor de Referência de Qualidade para cada elemento no estado.

3.5 MATERIAIS E MÉTODOS

O estado de Santa Catarina, localizado na região sul do Brasil, possui 95,4 mil km², o que corresponde a 1,1% da área total brasileira, possui grande diversidade geológica, com sedimentos recentes, uma faixa de rochas magmáticas e metamórficas mais antigas, sucessão das rochas sedimentares gondwânicas e derrames de lavas básicas, intermediárias e ácidas (SCHEIBE, 1986).

A Universidade do Estado de Santa Catarina conta com um banco de solos que contém amostras de diversos solos do estado. Com a necessidade de determinar os teores naturais e, consequentemente, os VRQ para elementos-traço em solos catarinenses, buscou-se nesse banco, solos que tivessem sido coletados em locais com ausência ou mínima atividade antrópica. Dessa forma, foram escolhidos 43 perfis que representam a variabilidade de solos dentro do estado (Tabela 8 e Figura 2). As amostras haviam sido coletadas e os perfis classificados por Almeida *et al.* (2003); Correa (2003); Almeida e Erhart (2009); Paes Sobrinho *et al.* (2009); Bringhenti *et al.* (2012); Costa *et al.* (2013); Ferreira (2013); Lunardi Neto e Almeida (2013); Teske *et al.* (2013).

Tabela 8 - Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continua)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
	Argissolo Amarelo				
1	Alítico típico (Acrisol)	Micaxisto	Botuverá	-27.190	-49.064
	Argissolo Amarelo				
2	Distrófico latossólico (Acrisol)	Migmatito	São Bonifácio	-27.939	-48.937
	Argissolo Amarelo				
3	Distrófico típico (Acrisol)	Granito e Granulito	Rancho Queimado	-27.697	-49.047
	Argissolo Amarelo				
4	Distrófico típico (Acrisol)	Horblendito	Pomerode	-26.738	-49.228
	Argissolo Bruno- Acinzentado Alítico típico (Acrisol)	Argilito e Siltito	Alfredo Wagner	-27.668	-49.187
6	Argissolo Vermelho Distrófico (Acrisol)	Siltito e Arenito	İçara	-28.724	-49.289
7	Argissolo Vermelho Distrófico abrup्�tico (Acrisol)	Siltito e Arenito	İçara	-28.727	-49.295
8	Argissolo Vermelho Distrófico abruptico (Acrisol)	Siltito e Arenito	İçara	-28.727	-49.295
9	Argissolo Vermelho- Amarelo Alítico típico (Acrisol)	Granulito Máfico	Massaranduba	-26.682	-49.009

Tabela 8 - Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continuação)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
10	Argissolo Vermelho-típico (Acrisol) Amarelo Alumínico	Metaarenito	Gaspar	-26.994	-48.903
11	Argissolo Vermelho-típico (Acrisol) Amarelo Alumínico	Granulito Máfico	Blumenau	-26.798	-49.089
12	Argissolo Vermelho-típico (Acrisol) Amarelo Distrófico latossólico (Acrisol)	Arenito e Siltito	Lauro Müller	-28.390	-49.368
13	Argissolo Vermelho-típico (Acrisol) Amarelo Distrófico latossólico (Acrisol)	Migmatito	Águas Mornas	-27.722	-48.936
14	Argissolo Vermelho-típico (Acrisol) Amarelo Distrófico latossólico (Acrisol)	Arenito e Siltito	Lauro Müller	-28.390	-49.368
15	Argissolo Vermelho-típico (Acrisol) Amarelo Distrófico	Granito	Treze de Maio	-28.583	-49.110
16	Cambissolo Háplico Alítico típico (Cambisol)	Riodacito	Lages	-28.268	-50.395
17	Cambissolo Háplico Alítico típico (Cambisol)	Riodacito	São Joaquim	-28.395	-50.177
18	Cambissolo Háplico Alítico típico (Cambisol)	Riodacito	Lages	-28.405	-50.473

Tabela 8 - Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continuação)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
19	Cambissolo Háplico Alumínico típico (Cambisol)	Fonolito Porfirítico	Palmeira	-27.564	-50.240
20	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico (Cambisol)	Fonolito	Lages	-27.779	-50.232
21	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico (Cambisol)	Riodacito	Lages	-27.930	-50.273
22	Cambissolo Háplico Alumínico úmbrico (Cambisol)	Riodacito	Lages	-28.311	-50.396
23	Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico (Cambisol)	Basalto	Luzerna	-27.091	-51.489
24	Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico (Cambisol)	Granito	Treze de Maio	-28.567	-49.117
25	Cambissolo hístico (Cambisol)	Siltito	Bom Retiro	-27.815	-49.544
26	Cambissolo Húmico Alumínico típico (Cambisol)	Sienito Porfirítico	Lages	-27.644	-50.164
27	Cambissolo Húmico Distráferrico típico (Cambisol)	Basalto	Lages	-27.794	-50.403

Tabela 8 - Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continuação)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
	Cambissolo Húmico				
28	Distrófico organossólrico (Cambisol)	Basalto	Bom Jardim da Serra	-28.372	-49.565
	Cambissolo Húmico				
29	Distrófico típico (Cambisol)	Riodacito	Lages	-28.331	-50.303
	Latossolo Vermelho				
30	Distroférrico húmico (Ferralsol)	Basalto	Faxinal dos Guedes	-26.811	-52.306
	Latossolo Vermelho				
31	Distrófico retráctico úmbrico (Ferralsol)	Basalto	Campos Novos	-27.375	-51.085
	Latossolo Vermelho				
32	Distrófico retráctico úmbrico (Ferralsol)	Basalto	Campos Novos	-27.376	-51.091
	Neossolo Regolítico				
33	Eutrófico típico (Regosol)	Granito	Sangão	-28.617	-49.131
	Neossolo Regolítico				
34	Húmico típico (Regosol)	Fonolito	Lages	-27.779	-50.232
	Nitossolo Bruno				
35	Distroférrico típico (Nitisol)	Andesito Basalto	Água Doce	-26.691	-51.566

Tabela 8 - Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(continuação)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
36	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbrico (Nitisol)	Riodacito	Ponte Serrada	-26.856	-52.042
37	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbrico (Nitisol)	Basalto	Curitibanos	-27.370	-50.579
38	Nitossolo Bruno Distrófico rúbrico (Nitisol)	Basalto	Lebon Régis	-26.947	-50.706
39	Nitossolo Bruno Distrófico típico (Nitisol)	Basalto	Painel	-27.895	-50.129
40	Nitossolo Háplico Distrófico típico (Nitisol)	Basalto	Luzerna	-27.044	-51.537
41	Nitossolo Vermelho Alítico típico (Nitisol)	Basalto	São Joaquim	-28.376	-50.286
42	Nitossolo Vermelho Distroférrico típico (Nitisol)	Basalto	Lages	-28.345	-50.294

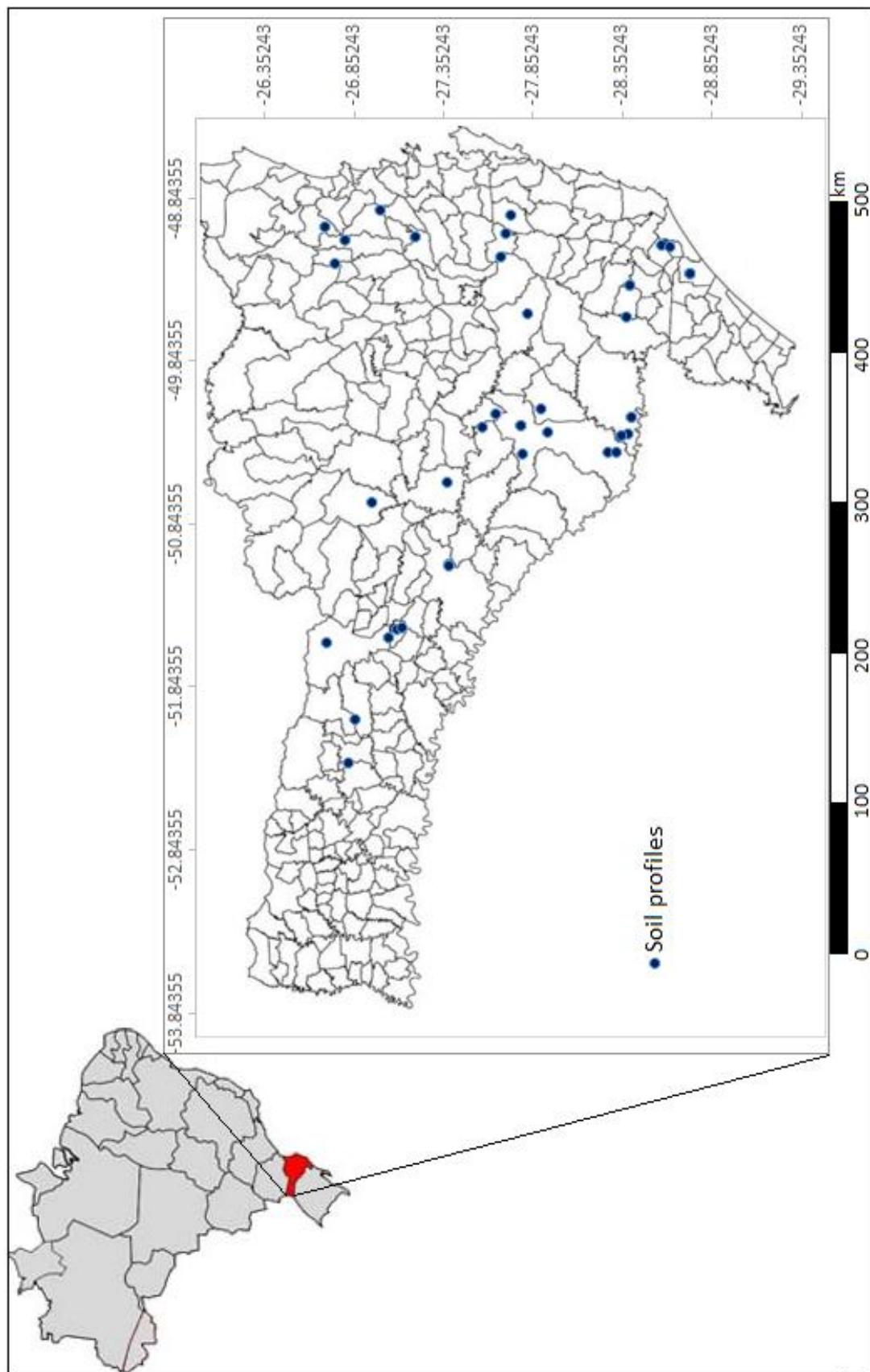
Tabela 8 - Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

(conclusão)

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
Nitossolo Vermelho					
43	Eutrófico típico (Nitisol)	Basalto	Luzerna	-27.112	-51.478

Fonte: Perfis de solos coletados e classificados por Almeida *et al.* (2003); Correa (2003); Almeida e Erhart (2009); Paes Sobrinho *et al.* (2009); Bringhenti *et al.* (2012); Costa *et al.* (2013); Ferreira (2013); Lunardi Neto e Almeida (2013); Teske *et al.* (2013).

Figura 2 - Mapa do estado de Santa Catarina, sua localização no Brasil e localização dos solos coletados



Fonte: Produção do próprio autor (2021).

Com essas amostras de solos foram determinados, no horizonte A (0-20cm), os teores naturais de Cu, Zn (HUGEN *et al.*, 2013), Cr, Pb (HUGEN, 2010), Ba, Cd, Ni (SOUZA, 2015), Co e Mn (SUPPI *et al.*, 2018). Em cada grupo de digestão (30 amostras) foi incluída uma amostra referência Standard Reference Materials (SRM) 2709A, San Joaquin Soil, certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) e uma amostra em branco para cálculo do Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQM) (APHA, 2005). As metodologias para determinação dos teores dos elementos, a porcentagem de recuperação e LDQ) de cada elemento estudado encontram-se no Quadro 2. Todas as vidrarias e reagentes utilizados eram certificados.

Os teores naturais de Cu, Zn, Cr, Pb, Ba, Cd, Ni, Co e Mn dos 43 perfis de solos foram avaliados por meio da análise de análise fatorial e análise de agrupamento utilizando o software R (R CoreTeam, 2019).

Para a análise fatorial e análise de agrupamento, os dados foram padronizados (média = 0 e variância = 1). As variáveis utilizadas foram: teor de silte, argila e carbono orgânico, capacidade de troca catiônica (CTC), soma de bases (SB) e óxidos de alumínio, Al₂O₃ por ataque sulfúrico (Al) determinados anteriormente por Almeida *et al.*, 2003; Correa, 2003; Almeida and Erhart, 2009; Paes Sobrinho *et al.*, 2009; Bringhenti *et al.*, 2012; Costa *et al.*, 2013; Ferreira, 2013; Lunardi Neto e Almeida, 2013; Teske *et al.*, 2013 e como medida de similaridade a distância euclidiana entre os perfis. O algoritmo de aglomeração adotado foi o método hierárquico de Ward, a fim de formar grupos mais homogêneos.

Para que as amostras pudessem ser agrupadas pelo seu grau de semelhança, procurou-se construir grupos baseados na contribuição conjunta das variáveis teor de silte, argila e carbono orgânico, CTC, SB e Al, de maneira que os valores de referência pudessem ser estimados para cada grupo. O dendrograma resultante da análise de agrupamento (Figura 3) apresentou seis grupos de acordo com a similaridade das amostras (Grupo 1, Grupo 2, Grupo 3, Grupo 4, Grupo 5, Grupo 6). A delimitação para a distância de ligação foi estabelecida com base na análise visual.

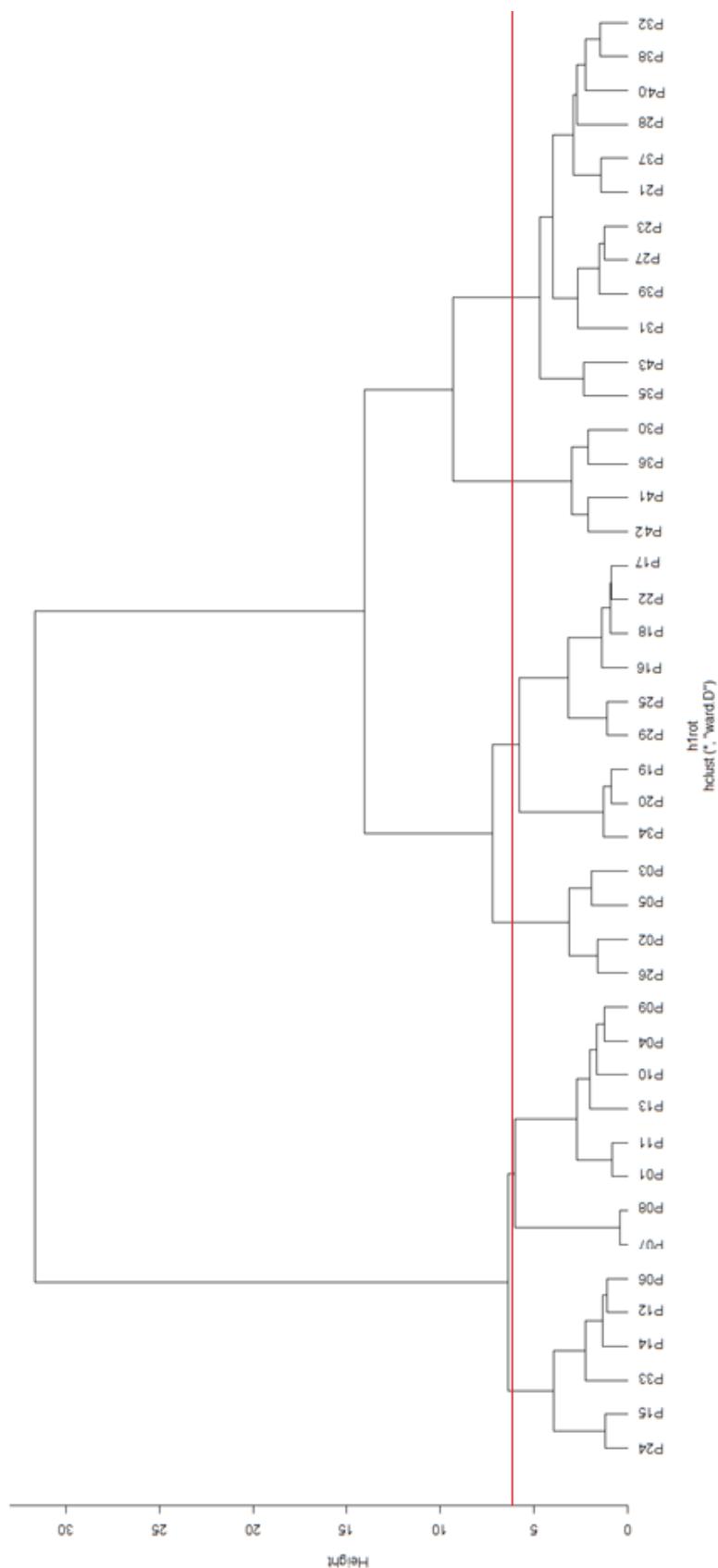
Quadro 2 - Porcentagem de recuperação do NIST 2709A, LDQM, metodologia de extração e quantificação de cada elemento-traço estudado neste trabalho

Elementos	Recuperação NIST⁽¹⁾ (%)	LDQM (mg kg⁻¹)	Metodologia de Extração	Metodologia de quantificação
Cu	71,02	0,86	Água Régia (HCl+HNO ₃) ISO 11466	Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS)
Zn	54,21	2,37		
Cr	83,46	10,64		
Pb	70,55	3,18		
Ni	125	5,91	HNO ₃ em forno de micro-ondas USEPA 3051A	Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS)
Ba	102	18,54		
Cd	52	0,07	HNO ₃ em forno de micro-ondas USEPA 3051A	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS)
Co	65	1,83	HNO ₃ + H ₂ O ₂ em bloco digestor USEPA 3050B	Espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES)
Mn	77	1,94		

⁽¹⁾Cálculo da porcentagem de recuperação obtido por: %recuperada = [(teor recuperado * 100) / teor certificado].

Fonte: Teores naturais determinados por Hugen *et al.* 2013, Hugen, 2010; Souza, 2015, Suppi *et al.* 2018.

Figura 3 - Dendrograma de classificação das amostras de solo em seis grupos, em função do teor de silte, argila e carbono orgânico, CTC, SB e AI



Fonte: Produção do próprio autor (2021).

O Grupo 1 engloba solos da região sul de Santa Catarina (Perfis 6, 12, 14, 15, 22 e 33), originados de arenito e siltito ou granito, com baixo teor de silte e argila e menor CTC.

No Grupo 2 estão Argissolos (Acrisols) de cidades com baixas altitudes, da Grande Florianópolis, Vale do Itajaí e sul de SC (Perfis 1, 4, 7, 8, 9, 10, 11 e 13), com maiores teores de silte, argila e CTC.

No Grupo 3 concentram-se Argissolos (Acrisols) e um Cambissolo (Cambisol) de regiões com maior altitude (Perfis 2, 3, 5 e 26) e possuem também maiores teores de argila e Al_2O_3 que o grupo anterior.

No Grupo 4 ficaram Cambissolos (Cambisols) e um Neossolo (Regosol) da região serrana de Santa Catarina (Perfis 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 29 e 34), originados de riódacito, fonolitos ou siltito e com valores elevados de Al.

O Grupo 5 reuniu três Nitossolos (Nitisols) e um Latossolo (Ferralsol) com elevados teores de argila, SB e CTC (Perfis 30, 36, 41 e 42).

O Grupo 6 compõe-se de Latossolos (Ferralsols), Nitossolos (Nitisols) e Cambissolos (Cambisols) originados de basalto ou andesito basalto das regiões serrana, oeste e meio-oeste catarinense (Perfis 21, 23, 27, 28, 31, 32, 35, 37, 38, 39, 40 e 43), com altos teores de argila e CTC.

Os VRQ de Cu, Zn, Cr, Pb, Ba, Cd, Ni, Co e Mn foram calculados a partir dos teores naturais dos mesmos, adotando-se o percentil 75, ou quartil superior (QS). Optou-se por escolher esse percentil por ter menor permissividade que o percentil 90, ocasionando assim maior segurança ambiental. Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5%.

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de média e desvio padrão para os teores de Cu, Zn, Cr, Pb, Ba, Cd, Ni, Co e Mn para as diferentes classes de solos de Santa Catarina são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Teores médios e desvios padrão de Ba, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Mn e Co para cada classe de solo

Elemento	Classe ⁽¹⁾									
	Argissolos (Acrisols)		Nitossolos (Nitisols)		Cambissolos (Cambisols)		Latossolos (Ferralsols)		Neossolos (Regosols)	
	m ⁽²⁾	s ⁽³⁾	m	s	M	s	m	S	m	S
-----mg kg ⁻¹ -----										
Ba	37,12	39,2	88,53	86,62	67,9	58,53	22,34	1,07	37,56	28,9
Cd	0,10	0,02	0,09	0,02	0,10	0,04	0,09	0,02	0,09	0,03
Ni	10,8	6,16	23,64	23,01	13,92	7,80	10,30	4,84	7,20	1,80
Cu	4,95	3,35	117,2	49,28	57,8	46,76	94,12	19,01	3,18	4,07
Zn	19,52	10,48	67,45	18,22	47,2	20,19	46,77	18,82	32,48	3,54
Cr	29,7	22,98	65,78	50,67	27,29	24,45	50,36	18,26	10,52	2,33
Pb	8,34	10,5	10,81	4,07	15,28	12,51	13,83	2,44	31,25	16,01
Mn	254,7	384	1033	1015	689,1	864,3	272,5	54,18	768,3	389
Co	10,23	7,13	47,28	44,2	23,27	28,17	13,56	2,27	9,22	0,15

⁽¹⁾ Classificação do 1º Nível categórico – Ordem, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo e o sistema internacional WRB; ⁽²⁾ Média aritmética; ⁽³⁾Desvio padrão.

Fonte: Produção do próprio autor (2021).

Observando as diferentes classes de solo, nota-se que os maiores teores de Ba, Ni, Cu, Zn, Cr, Mn e Co foram encontrados em Nitossolos. Dos 9 Nitossolos avaliados neste estudo, 8 são originados de rochas maficas. Apesar de os maiores teores terem sido encontrados em Nitossolos, as classes de solo não parecem ser um determinante para a concentração dos elementos-traço neste estudo. As regiões do estado, e por consequência o material de origem dos solos, aparentam ter maior importância no teor dos elementos. A relação do teor de elementos-traço com material de origem (rocha basáltica), e ausência de influência do grau de desenvolvimento pedogenético foram observadas por Bocardi *et al.* (2020).

Observando os teores médios, dos elementos-traço avaliados, em cada grupo formado, percebe-se que os maiores teores de Ni, Cu, Zn, Cr, Mn e Co foram encontrados nos grupos 5 e 6. Estes grupos são formados predominantemente de solos originados de basalto e andesito basalto, rochas maficas. Geralmente, solos

originados de rochas maficas e ultramaficas apresentam maiores concentrações de elementos-traço que solos originados de rochas felsicas (TILLER, 1989). Ferro, cobalto e cromo, por exemplo são concentrados nas rochas ultramaficas, Cu, Zn, Cd e Mn são concentrados nos basaltos e em andesitos (Alleoni *et al.*, 2005). Biondi *et al.* (2011), Zinn *et al.* (2020), Caires (2009) e Althaus *et al.* (2018) analisando teores naturais de elementos-traço em solos também encontraram maiores teores dos mesmos em solos originados de rochas com concentrações mais elevadas de Fe.

Os teores médios obtidos para Ba, Ni, Cu, Zn, Cr, Mn e Co nos grupos 5 e 6, que possuem os maiores teores de argila e CTC, são mais altos que os teores no grupo 1, que possui os menores teores de argila e CTC. A relação entre elementos-traço e argilas pode ser explicada por processos de adsorção nas superfícies, ou seja, solos com maiores CTC e teores de argila são melhores adsorventes químicos de elementos-traço que os com predominância da fração areia, composta predominantemente de quartzo e feldspatos, minerais com pouca capacidade de adsorção (SANTOS *et al.*, 2017). Xavier (2013), Costa (2013) e Fernandes *et al.* (2018) correlacionaram positivamente os teores encontrados para elementos-traço com os teores de argila, CTC e matéria orgânica. Já Almeida Júnior *et al.* (2016) relacionaram os baixos valores encontrados em seu trabalho com o material de origem (rochas com baixos teores de ferro) e baixos valores de pH, CTC e teor de argila.

O carbono orgânico do solo também exerceu influência nos teores de Ba, Ni, Cu, Zn, Cr e Co. Os elementos-traço ao serem liberados das rochas pelo intemperismo, podem ser adsorvidos nos grupos funcionais da matéria orgânica ou complexar-se com a mesma, diminuindo sua mobilidade no solo (ALLEONI *et al.*, 2005; FERNANDES *et al.*, 2018).

Os teores médios de Ba, Cd, Ni e Cr em Argissolos (37,12; 0,10; 10,8; 29,7 mg kg⁻¹) e Cambissolos (67,9; 0,10; 13,92; 27,29 mg kg⁻¹) de Santa Catarina foram inferiores aos teores médios dos elementos em Argissolos (133,12; 0,47; 22,55 72,97 mg kg⁻¹) e Cambissolos (231,67; 0,72; 26,47; 97,37 mg kg⁻¹) de Minas Gerais (Caires, 2009). O contrário ocorreu com os teores de Co, Pb e Mn (Argissolos: 9,55; 2,08 and 240,99 mg kg⁻¹; Cambissolos: 14,76; 10,76; 337,12 mg kg⁻¹). Essas diferenças podem ocorrer pelas diferenças litológicas, topográficas, climáticas e por consequência diferentes graus de intemperismo.

O agrupamento das amostras segundo os teores silte, argila e carbono orgânico, CTC, SB e Al, possibilitou conhecer a distribuição dos teores de Cu, Zn, Cr, Pb, Ba, Cd, Ni, Co e Mn em diferentes níveis. Isto pode ser observado na Tabela 10, onde são apresentados os valores de referência de qualidade propostos para solos do Estado de Santa Catarina. Para estimar os VRQ, adotou-se como base o valor correspondente ao quartil superior (QS), equivalente a 75% da distribuição de frequências dos dados de cada grupo.

Tabela 10 - Valores de Referência de Qualidade⁽¹⁾, determinados a partir do percentil 75 para os teores de Ba, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Mn e Co em solos do Estado de Santa Catarina

Grupos	Elemento								
	Ba	Cd	Ni	Cu	Zn	Cr	Pb	Mn	Co
-----Teor ⁽²⁾ em mg kg ⁻¹ -----									
1	23,52	0,11	10,52	3,58	27,59	24,48	34,36	506,79	8,80
2	19,62	0,1	14,23	6,94	23,07	48,27	3,73	99,11	8,92
3	90,01	0,12	13,07	6,40	41,10	21,63	22,8	325,6	15,06
4	57,99	0,12	10,69	66,58	48,11	13,83	18,09	963,25	12,01
5	167,81	0,11	18,54	117,93	75,40	45,24	16,82	2558,8	92,82
6	88,58	0,11	27,81	146,92	78,10	67,71	12,18	1303	54,28
QS_m⁽³⁾	75,76	0,11	18,3	93,84	55,60	47,68	16,08	799,28	22,58

⁽¹⁾Teor para os solos pertencentes a cada grupo, correspondente ao valor do quartil superior da distribuição de frequências dos dados amostrais em cada grupo; ⁽²⁾Quartil superior médio entre grupos; ⁽³⁾Quartil superior médio geral para os grupos.

Fonte: Produção do próprio autor (2021).

O Valor de Referência de Qualidade de cobalto determinado para o estado de Santa Catarina ($22,58 \text{ mg kg}^{-1}$) é próximo ao Valor de Prevenção (25 mg kg^{-1}) e o de cobre ($93,84 \text{ mg kg}^{-1}$) é maior que o Valor de Prevenção (60 mg kg^{-1}) estabelecido pelo CONAMA (2009). No entanto, o provável é que os VP estejam subestimados, uma vez que foram determinados em solos distintos dos encontrados em SC, evidenciando a importância de também determinar os VP e VI para elementos-traço no estado.

Com a adoção de um único VRQ para o estado, os teores da maioria dos elementos-traço nos grupos 5 e 6 poderiam ser consideradas advindas de contaminação antrópica, quando na verdade são naturais para solos originados de rochas maficas. Já nos solos dos grupos 1, 2 e 3, os teores da maioria dos elementos-traço analisados são muito inferiores aos VRQ sugeridos para o estado, o que permitiria a contaminação antrópica futuramente.

Devido a diversidade materiais de origem dos solos de Santa Catarina, a adoção de um único VRQ para o estado pode induzir a erros na fiscalização. Desta forma, propõe-se o uso dos valores de referência por grupo compostos por solos com características semelhantes. Diminuindo assim a possibilidade de erros no momento da fiscalização, ao evitar que um solo originado de basalto seja apontado como contaminado por elementos-traço, quando na verdade possui teores naturais, ou então que solos originados, por exemplo de arenito e siltito, que estejam contaminados antropicamente sejam considerados com concentração natural.

Outra questão importante é que elementos-traço em solos não contaminados têm menor mobilidade que os elementos-traço advindos da contaminação antropogênica, isto porque os primeiros estão ligados a silicatos e minerais, já os advindos de atividades antrópicas apresentam-se de forma menos estável, podendo estar mais facilmente disponíveis (SUNGUR *et al.*, 2014; BOTSOU *et al.*, 2016). Sendo assim, altos teores naturais de elementos-traço em solos, não necessariamente indicariam risco para os seres vivos, devido sua menor disponibilidade.

Na Tabela 11 são apresentados os VRQ para várias regiões do Brasil, bem como teores médios dos elementos deste estudo para outras regiões do mundo:

Tabela 11 - Comparação dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para teores de Ba, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Mn e Co em solos catarinenses com Valores de Referência (por percentil 75) ou valores médios em solos de outras regiões do Brasil e do mundo

Local	Elemento								
	Ba	Cd	Ni	Cu	Zn	Cr	Pb	Mn	Co
-----mg kg ⁻¹ -----									
SC*(1)	75,76	0,11	18,3	93,84	55,6	47,68	16,08	799,28	22,58
SP*(2)	75	<0,5	13	35	60	40	17	-	13
ES*(3)	-	<0,13	9,17	5,91	29,87	54,13	<4,54	137,8	10,21
MT e RO*(4)	-	<0,3	2,1	20,6	3	44,8	9	-	21,3
MG *(5)	93	<0,4	21,5	49	46,5	75	19,5	-	6
RN *(6)	58,91	0,1	19,84	13,69	23,85	30,94	-	-	15,41
PB*(7)	87,96	0,06	-	11,22	23,46	28,81	10,01	350,83	-
Planície Costeira - PR*(8)	111,4	1,02	17,22	17,8	52,5	48,7	16,9	-	<0,17
Bacia do Rio Paraná *(9)	148,5	0,8	7,7	103,8	62,3	39,1	15,0	-	-
Pará *(10)	14,3	0,4	-	9,9	-	24,1	-	72	-
Fernando de Noronha*(11)	834,88	-	58,75	41,49	117,58	266,13	-	-	19,61
Cuba*(12)	111	0,6	170	83	86	153	50	1947	25
Flórida***(13)	13,7	0,01	9,08	2,21	5,12	8,45	5,38	20,3	-
Índia***(14)	983,01	-	25,4	18,15	38,09	134,31	50,12	-	7,24
Catalunha, Espanha***(15)	241	-	36,1	28,1	92,8	45,4	59,6	-	-

*VRQ por percentil 75. **Teores médios em solos. ⁽¹⁾ Este trabalho; ⁽²⁾ (CETESB, 2014); ⁽³⁾(PAYE et al., 2010); ⁽⁴⁾(SANTOS e ALLEONI, 2013); ⁽⁵⁾(COPAM, 2011); ⁽⁶⁾(PRESTON et al., 2014); ⁽⁷⁾(ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016); ⁽⁸⁾(MELO et al., 2017); ⁽⁹⁾ (BOCARDI et al., 2020); ⁽¹⁰⁾ (FERNANDES et al., 2018); ⁽¹¹⁾ (FABRICIO NETA et al., 2018); ⁽¹²⁾(ALFARO et al., 2015); ⁽¹³⁾(CHEN et al., 1999); ⁽¹⁴⁾(DANTU, 2010); ⁽¹⁵⁾(BECH et al., 2005).

Os VRQ de Santa Catarina, para a maioria dos elementos-traço analisados, foram maiores que os VRQ dos estados Rio Grande do Norte, Paraíba, Espírito Santo, Mato Grosso e Rondônia e que os teores médios no estado da Flórida - EUA. Em SC há grande quantidade de solos originados de rochas maficas e intermediárias, material naturalmente rico em elementos-traço, o que não ocorre nas regiões acima citadas.

Os VRQ gerados neste trabalho, com exceção do cobre, foram menores que os VRQ de Fernando de Noronha e de Cuba. Estas regiões apresentaram altos teores de elementos-traço e por consequência, altos VRQ devido ao seu material de origem. No caso de Fernando de Noronha, a ilha é um arquipélago vulcânico, com rochas ultramáficas a intermediárias resultantes de eventos vulcânicos, com presença de ankaratritos (FABRICIO NETA *et al.*, 2018). Cuba possui solos desenvolvidos sobre rochas ultramáficas (ALFARO *et al.*, 2015).

3.7 CONCLUSÃO

Os Valores de Referência de Qualidade de elementos-traço para solos de Santa Catarina são diferentes daqueles de outras regiões, reforçando a necessidade de determinar os VRQ para cada estado, conforme a exigência do CONAMA.

Para que haja maior representatividade, os valores dos percentis 75 determinados para cada grupo podem ser usados para solos com características semelhantes.

A presença de material de origem basalto e andesito basalto nos solos de Santa Catarina resultou em VRQ de elementos-traço, em geral, superiores àqueles de estados onde os solos não tem material de origem mafico.

Maior CTC, teor de argila e carbono orgânico contribuem para maior concentração de elementos traço nos solos.

O VRQ de Cu excedeu e o de Co foi próximo ao VP adotado pelo CONAMA, ilustrando a importância da determinação deste valor orientador para elementos-traço nos estados, considerando a geologia regional.

REFERÊNCIAS

- APHA. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21sted. Washington, DC, New York: American Public Health Association.
- ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; NASCIMENTO, C. W. A. DO; AGUIAR ACCIOLY, A. M. DE; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. DA. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p. 4198, 14 jan. 2015.
- ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. DE. Metais pesados: Da cosmogênese aos solos brasileiros. **Topicos em Ciência do Solo**, v. 4, p. 1–42, 2005.
- ALMEIDA, J. A. DE; 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, n. 2, p. 405–416, abr. 2009.
- ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRON, V.. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 27, n. 6, p. 985–1002, 2003.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. DE; NASCIMENTO, C. W. A. DO; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. DE; BARROS, F. M. DO R. Background and Reference Values of Metals in Soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016.
- ALTHAUS, D. Teores naturais e efeitos da adição de metais pesados em solos do estado do Rio Grande Do Sul. 2017. Tese (Doutorado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- ALTHAUS, D.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J.; SILVA, K. J.; BISSANI, C. A.; FELISBERTO, R. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 42, p. 1–15, 2018.
- ATSDR. 2019. The priority list of hazardous substances that will be the candidates for toxicological profiles. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/>>. Acesso em dez. 2020
- 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, n. 1–3, p. 309–322, 2005.
- BIONDI, C. M.; WILLIAMS, C.; BRITO, A. DE; NETA, F.; ROSAS, M. Teores de Fe , Mn , Zn , Cu , Ni E Co em solos de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 1057–1066, 2011.

BOCARDI, J. M. B.; PLETSCH, A. L.; MELO, V. F.; QUINAIA, S. P. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, n. May, p. 106591, 2020.

BOTSOU, F.; SUNGUR, A.; KELEPERTZIS, E.; SOYLAK, M. Insights into the chemical partitioning of trace metals in roadside and off-road agricultural soils along two major highways in Attica's region, Greece. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 132, p. 101–110, 2016.

BRINGHENTI, I.; ALMEIDA, J. A. DE; HOFER, A. Mineralogia e gênese de argissolos das Serras do Tabuleiro/Itajaí, Estado de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 36, n. 4, p. 1057–1072, 2012.

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

CAMPOS, M.L; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; ARAÚJO, A.S.A.; MIQUELLUTI, D.J.; LOPES, C.; SPIAZZI, F.R. Teores de arsênio e cádmio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 1, 2013. p. 281-286.

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. 321f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

CETESB. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E. Valores orientados para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2005.

CETESB. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2001. 246p.

CETESB. Valores Orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo. 2014.

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.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009.** 2009.

CORREA, J. Mineralogia e Gênese das Principais Classes de Solos de Encostas Basálticas. [s.l.] Lages: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2003.

COSTA, ANDRÉ DA; ALBUQUERQUE, J. A.; ALMEIDA, J. A. DE; COSTA, ADRIANO DA; LUCIANO, R. V. Pedotransfer functions to estimate retention and availability of water in soils of the state of Santa Catarina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 4, p. 889–910, ago. 2013.

COSTA, R. D.S.; PAULA NETO, P., CAMPOS, M. C. C., NASCIMENTO, W. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, L. S.; CUNHA, J. M. Natural contents of heavy metals in soils of the southern Amazonas state, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 38, n. 6, 2017. p. 3499-3513.

COSTA, W.P.L.B. **Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: Valores de referência de qualidade e relações geopedológicas**. 2013. 123f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

DANTU, S. Geochemical patterns in soils in and around Siddipet, Medak District, Andhra Pradesh, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 170, n. 1–4, p. 681–701, 2010.

FABRICIO NETA, A. DE B.; NASCIMENTO, C. W. A. DO; BIONDI, C. M.; STRAATEN, P. VAN; BITTAR, S. M. B. Natural concentrations and reference values for trace elements in soils of a tropical volcanic archipelago. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 40, n. 1, p. 163–173, 25 fev. 2018.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. DE; SOUZA BRAZ, A. M. DE; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, n. September 2016, p. 453–463, 2018.

FERREIRA, É. R. N. C. **Química e Mineralogia de solos desenvolvidos de rochas alcalinas e ultrabásicas do Domo de Lages**. Tese (Doutorado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, 2013.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J., PIERANGELI, M. A. P., ZULIANI, D. Q., CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, 2005. v. 4, n. July, p. 345–390.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb E Zn m solos do estado de Santa Catarina**. 2010. 71f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Manejo do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010.

HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. DE; FERREIRA, É. 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.

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

LUNARDI NETO, A.; ALMEIDA, J. A. DE; Mineralogia das frações silte e argila em Argissolos com horizontes subsuperficiais escurecidos em Santa Catarina. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 12, n. 3, p. 282–293, 2013.

MA, W.; TAI, L.; QIAO, Z.; ZHONG, L.; WANG, Z.; FU, K.; CHEN, G. Contamination source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil around municipal solid waste incinerator: A case study in North China. **Science of the Total Environment**, v. 631–632, p. 348–357, 2018.

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

MARRUGO-NEGROTE, J.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. **Environmental Research**, v. 154, n. November 2016, p. 380–388, 2017.

MAZHARI, S. A.; SHARIFIYAN ATTAR, R.; HAGHIGHI, F. Heavy metals concentration and availability of different soils in Sabzevar area, NE of Iran. **Journal of African Earth Sciences**, v. 134, p. 106–112, 2017.

MELO, V. F.; BUSCHLE, B.; SOUZA, L. C. P.; BONFLEUR, E. J. Reference values for potentially harmful elements in soils from Atlantic Rainforest, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 181, n. January, p. 138–147, 2017.

NOGUEIRA, T. A. R.; ABREU-JUNIOR, C. H.; ALLEONI, L. R. F.; HE, Z.; SOARES, M. R.; SANTOS VIEIRA, C. DOS; LESSA, L. G. F.; CAPRA, G. F. Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 221, n. March, p. 10–19, set. 2018.

PAES SOBRINHO, J. B.; ALMEIDA, J. A.; ERHART, J. Mineralogia, propriedades químicas e classificação de solos das Serras do Leste Catarinense. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 8, n. 1, p. 9–24, 2009.

PAYE, H. DE S.; MELLO, J. W. V. DE; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B. DE; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 6, p. 2041–2051, dez. 2010.

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

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A. DO; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S. DE; SILVA, W. R. DA; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do rio grande do norte. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 38, n. 3, p. 1028–1037, 2014.

REBÊLO, A.; MONTEIRO, M.; FERREIRA, S.; RÍOS-VILLAMIZAR, E.; QUESADA, C.; DUVOISIN JUNIOR, S. Valores de referência da concentração de metais pesados em solos na Amazônia Central. **Química Nova**, 2020. v. 43, n. 5, p. 534–539.

SANTOS, L. M. R. DOS; GLOAGUEN, T. V.; FADIGAS, F. DE S.; CHAVES, J. M.; MARTINS, T. M. O. Metal accumulation in soils derived from volcano-sedimentary rocks, Rio Itapicuru Greenstone Belt, northeastern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, p. 1762–1774, 2017.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, 2013, n. 7, p. 5737–5748.

SCHEIBE, L. A geologia de Santa Catarina: sinopse provisória. **Geosul**, v. 1, n. 1, p. 7–38, 1986.

SILVA, F. L.; APARECIDA, M.; PIERANGELI, P.; ANDRÉ, F.; SANTOS, S. Natural backgrounds and reference values of trace-element in earth murundus fields on the Southern Amazon. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 12, n. 2, p. 172–178, 2017.

SILVA COSTA, R. D.; PAULA NETO, P., CAMPOS, M. C. C., NASCIMENTO, W. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, L. S.; CUNHA, J. M. Natural contents of heavy metals in soils of the southern Amazonas state, Brazil. **Semina: Ciencias Agrarias**, 2017. v. 38, n. 6, p. 3499–3513.

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

SUNGUR, A.; SOYLUK, M.; OZCAN, H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: Relationship between soil properties and heavy metals availability. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 26, n. 4, p. 219–230, 2014.

SUPPI, I. M.; CAMPOS, M. L.; MIQUELLUTI, D. J.; BUENO, D. K. Teores de cobalto e manganês em solos de Santa Catarina. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 17, n. 4, p. 579–588, 21 nov. 2018.

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

TESKE, R.; ALMEIDA, J. A. DE; HOFFER, A.; NETO, A. L. Caracterização química , física e morfológica de solos derivados de rochas efusivas no Planalto Sul de Santa Catarina , Brasil. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 12, n. 2, p. 175–186, 2013.

USDA - United States Department of Agriculture. Disponível em:
www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/ref/?cid=nrcs142p2_054241.
 Acesso em nov. 2020.

ZINN, Y. L.; FARIA, J. A. DE; ARAUJO, M. A. DE; SKORUPA, A. L. A. Soil parent material is the main control on heavy metal concentrations in tropical highlands of Brazil. **CATENA**, v. 185, n. October 2019, fev. 2020.

XAVIER, B. T. de L. **Mineralogia e teores naturais de metais pesados em solos da bacia sedimentar amazônica**. 2013. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.