

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**

NELSI SANTOS DAL CORTIVO

**QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS NAS FRAÇÕES TFSA,
AREIA, SILTE E ARGILA DE SOLOS NO ENTORNO DO PARQUE
NACIONAL DO IGUAÇU - PR**

DISSERTAÇÃO

MEDIANEIRA

2019

NELSI SANTOS DAL CORTIVO

**QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS NAS FRAÇÕES TFSA,
AREIA, SILTE E ARGILA DE SOLOS NO ENTORNO DO PARQUE
NACIONAL DO IGUAÇU - PR**

**QUANTIFICATION OF METAL IONS IN TFSA, SAND, SILT, AND
CLAY FRACTIONS OF SOILS AROUND THE IGUAZU NATIONAL
PARK, STATE OF PARANÁ**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Medianeira.

Orientador: Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch.

Coorientador: Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior.

MEDIANEIRA

2019



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Dal Cortivo, Nelsi Santos

Quantificação de íons metálicos nas frações TFSA, areia, silte e argila de solos no entorno do Parque Nacional do Iguaçu - Pr / Nelsi Santos Dal Cortivo. – Medianeira, 2019.

1 arquivo de texto (101 f):PDF/A ; 4,56 MB.

Orientador: Adelmo Lowe Platsch

Coorientador: Ismael Laurindo Costa Junior

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Medianeira, 2019.

Inclui bibliografias.

1.Íons metálicos. 2.Solos - Análise. 3. Solos – Composição. 4. Tecnologias Ambientais - Dissertações I. Platsch, Adelmo Lowe, orient. II. Costa Junior, Ismael Laurindo, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. IV. Título.

Biblioteca da UTFPR - Câmpus Medianeira

Bibliotecária/Documentalista:

Marci Lucia Nicodem Fischborn – CRB-9/1219

TERMO DE APROVAÇÃO

Quantificação de íons metálicos nas frações TFSA, areia, silte e argila de solos no entorno do Parque Nacional do Iguaçu - PR

Por

NELSI SANTOS DAL CORTIVO

Essa dissertação foi apresentada às 14 horas, do dia vinte e sete de agosto de dois mil e dezenove, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Prevenção e Controle de Impactos Ambientais, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch (Orientador – PPGTAMB)

Profa. Dra. Giovana Clarice Poggere (Membro Externo – UTFPR)

Profa. Dra. Marcela Boroski (Membro – Externo - UNILA)

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela proteção durante este percurso que me permitiu concluir esse trabalho.

Aos meus pais, Arcolino e Fatima, pelo amor, carinho, dedicação, incentivo e incansável esforço para que eu chegasse até aqui.

Ao meu irmão Adriano, que mesmo em momentos difíceis me incentivou, ajudou e auxiliou na realização das amostragens de solo.

Ao Felipe por me acompanhar e auxiliar nas amostragens de solo, e pela compreensão e estímulos ao longo de todo o percurso.

Ao meu orientador professor Dr. Adelmo Lowe Pletsch, pelos ensinamentos, paciência, disponibilidade, orientações e apoio recebido em todos os momentos.

Ao meu coorientador professor Dr. Ismael Laurindo Costa Junior pela disponibilidade, sugestões e ensinamentos.

A professora Dr^a. Giovana Clarice Poggere pela paciência, sugestões, ensinamentos, disponibilidade e ajuda.

A professora Dra. Juliane Maria Bergamin Bocardi por todas as sugestões e auxílios durante o trabalho.

As minhas amigas Stephanie e Ana por todo o auxílio durante o trabalho, principalmente durante as análises.

Ao amigo Fábio Luiz Fronza pelo companheirismo e pela confecção dos mapas.

A técnica Maria Aparecida Carvalho e o técnico Sandro Gauto Souza Cruz pela dedicação, paciência e auxílio durante as análises.

Aos meus colegas de mestrado Bruna Bazei, Jéssica Botega, Giselle Back, Thais Lisboa pela parceria durante toda essa jornada.

A UTFPR por oferecer o a estrutura e viabilizar todo o aprendizado adquirido durante a graduação e pós-graduação.

A todos que estiveram presentes e que direta ou indiretamente contribuíram com a realização deste trabalho.

RESUMO

CORTIVO, Nelsi Santos Dal. **Quantificação de íons metálicos nas frações TFSA, areia, silte e argila de solos no entorno do Parque Nacional do Iguaçu – PR.** 2019. 101 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

Os íons metálicos ocorrem naturalmente nos solos, no entanto, atividades antropogênicas como a mineração e agricultura, têm contribuído para o aumento da sua concentração. Estudos em áreas de mata nativa são dados de referência para solos expostos à degradação, sendo necessária a determinação dos íons metálicos por classe de solo e região, uma vez que, solos de mesma origem geológica, mas de usos e classes diferentes, possuem concentrações distintas. Este estudo teve como objetivo determinar a concentração de íons metálicos (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) nas frações areia, silte, argila e terra fina seca ao ar (TFSA) de solos agricultáveis e de mata no entorno do Parque Nacional do Iguaçu - PR. Para isso, foram coletados solos que foram caracterizados através das determinações de pH, carbono orgânico (CO), matéria orgânica (MO), fósforo disponível, capacidade de troca de cátions e granulometria (Embrapa). A separação das frações dos solos foi realizada de acordo com metodologia de Gee e Bauder (1986) e Lei de Stokes. A caracterização mineralógica das argilas foi feita por difratometria de raios-X. Foram quantificadas as concentrações de metais pseudototais (USEPA 3051a) das frações areia, silte, argila e TFSA, e disponíveis (Mehlich-1: Embrapa) para a fração TFSA. Por meio das concentrações de metais pseudototais foram indicados os valores de referência de qualidade (VRQ) para os solos de mata. Dentre os solos coletados, houve o predomínio de solos moderadamente ácidos e de texturas argilosa e muito argilosa. Teores elevados de fósforo disponível foram encontrados em solos agrícolas pelo uso de adubação fosfatada. Em contrapartida, os teores de MO e CO foram superiores nos solos de mata. Para a saturação por bases (V%), 68,75% dos solos apresentaram $V\% < 50\%$ mostrando a baixa fertilidade dos solos. As argilas dos Neossolos, Latossolos e Nitossolos, apresentaram caulinita, hematita, maghemita e quartzo. E nos Gleissolos caulinita, quartzo, vermiculita, anatásio e rutilo. De modo geral, os valores médios pseudototais encontrados na fração TFSA de solos de mata, são próximos somente aos estudos com solos de mesma origem geológica. De acordo com os usos, os teores de Al, Cr e K foram superiores nos solos de agricultura e os elementos Fe, Mn, Ni e Zn, os teores foram superiores nos solos de mata, demonstrando a riqueza destes íons nestes solos. Os teores de íons metálicos se concentraram na fração areia e isso pode estar relacionado com o material de origem, minerais ferrimagnéticos e metodologia utilizada na separação das frações do solo. Os VRQ no percentil 75 foram: Cd (1,00), Cr (73,35), Cu (203,30), Ni (45,26), Zn (152,12); e para o percentil 90: foram Cd (1,16), Cr (105,88), Cu (226,96), Ni (47,48), Zn (188,02). Os valores encontrados ficaram próximos aos estudos com solos oriundos de basalto e este estudo evidenciou a necessidade de se levar em consideração as classes de solos na determinação dos VRQ.

Palavras-chave: Íons metálicos. Solos agrícolas. Solos de mata. Valores de referência.

ABSTRACT

CORTIVO, Nelsi Santos Dal. **Quantification of metal ions in TFSA, sand, silt, and clay fractions of soils around the Iguazu National Park, State of Paraná.** 2019. 101 f. Dissertation (Postgraduate Program in Environmental Technologies), Federal University of Technology – Paraná. Medianeira, 2019.

Metal ions occur naturally in soils. Anthropogenic activities such as mining and agriculture have, however, contributed to increase the concentration of these elements. Studies in native forest areas are reference data for soils exposed to degradation, requiring the determination of metal ions by soil class and region, since soils of the same geological origin but of different uses and classes have different concentrations. This study aimed to determine the concentration of metal ions (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) in sand, silt, clay, and air-dried fine earth (ADFE) fractions of agricultural and forest soils around the Iguazu National Park, State of Paraná. For this, soils were collected, and their characterization was performed through determinations of pH, organic carbon (OC), organic matter (OM), available phosphorus, cation exchange capacity, and granulometry (Embrapa). Soil fraction separation was performed according to Gee and Bauder's methodology (1986) and Stokes' law. The mineralogical characterization of clays was made by X-Ray Diffractometry. Pseudo-total metal concentrations (USEPA 3051a) of sand, silt, clay, and ADFE were quantified, as well as available metals (Mehlich-1: Embrapa) in the ADFE fraction. The quality reference values (QRVs) for forest soils were indicated through pseudo-total metal concentrations. Among the soils collected, there was a predominance of moderately acidic soils and clayey and very clayey textures. Due to the use of phosphate fertilizers, high levels of available phosphorus were found in agricultural soils. In contrast, the levels of OM and OC were higher in the forest soils. For base saturations (V%), 68.75% of soils presented $V\% < 50\%$, indicating low fertility. The clays of the Neosols, Latosols, and Nitisols presented kaolinite, hematite, maghemite, and quartz. Gleysols presented kaolinite, quartz, vermiculite, anatase, and rutile. In general, the pseudo-total average values found in the ADFE fraction of forest soils are close only to studies with soils of the same geological origin. According to its use, the levels of Al, Cr, and K were higher in agricultural soils, and the levels of Fe, Mn, Ni, and Zn were higher in forest soils, showing the richness of these ions in such grounds. The levels of metal ions concentrated in the sand fraction, and this can be related to the source material, ferrimagnetic minerals, and the methodology used to separate the soil fractions. The QRVs in the 75th percentile were: Cd (1,00), Cr (73,35), Cu (203,30), Ni (45,26), Zn (152,12); in the 90th percentile, they were: Cd (1,16), Cr (105,88), Cu (226,96), Ni (47,48), Zn (188,02). The values found were close to the studies with soils of basaltic origin, and this research evidenced the need for taking soil classes into account while defining the QRVs.

Keywords: Metal ions. Agricultural soils. Forest soils. Reference values.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da área de estudo.....	32
Figura 2: Remanescentes florestais da área de estudo.....	35
Figura 3: Mapa pedológico da área de estudo.	36
Figura 4: Exemplificação da proximidade dos pontos coletados.	37
Figura 5: Esquemática do local de coleta.	38
Figura 6: Distribuição do pH de acordo com as classes de solo.....	52
Figura 7: Distribuição da acidez potencial de acordo com as classes de solo.....	53
Figura 8: Distribuição da CTC de acordo com as classes de solo.....	53
Figura 9: Distribuição do somatório de bases trocáveis (S) de acordo com as classes de solo.	54
Figura 10: Distribuição do potencial de saturação por bases (V%) de acordo com as classes de solo.	54
Figura 11: Distribuição da granulometria de acordo com as classes de solo.....	56
Figura 12: Distribuição do fósforo disponível de acordo com as classes de solo.	57
Figura 13: Distribuição do carbono orgânico (CO) de acordo com as classes de solo.	58
Figura 14: ACPS das 16 amostras de solos agrícolas e naturais do entorno do Parque Nacional do Iguaçu. (a) dispersão dos pontos, (b) variáveis com o círculo de autovetores.	60
Figura 15: Difractogramas de raios-X da fração argila natural dos Neossolos.	64
Figura 16: Difractogramas de raios-X da fração argila natural dos Nitossolos.	64
Figura 17: Difractogramas de raios-X da fração argila natural dos Latossolos.	65
Figura 18: Difractogramas de raios-X da fração argila natural dos Gleissolos.	65
Figura 19: Distribuição do Al (g kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	72
Figura 20: Distribuição do Cd (mg kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	73
Figura 21: Distribuição do Cr (mg kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	74

Figura 22: Distribuição do Cu (mg kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	75
Figura 23: Distribuição do Fe (g kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	76
Figura 24: Distribuição do K (g kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	77
Figura 25: Distribuição do Mg (g kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	78
Figura 26: Distribuição do Ni (mg kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	79
Figura 27: Distribuição do Zn (mg kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.	80
Figura 28: Gráficos de ACPs das frações TFSA, areia, silte e argila dos elementos avaliados.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos solos a partir do pH.....	22
Tabela 2: Frações granulométricas para os solos.....	23
Tabela 3: Influência das frações do solo sobre algumas de suas propriedades ^a	24
Tabela 4: Valores orientadores para solos em mg kg ⁻¹	28
Tabela 5: VRQ (mg kg ⁻¹) para solos de oito Estados brasileiros.....	28
Tabela 6: Coordenadas geográficas, geologia, uso do solo, município e tipo de solo.	39
Tabela 7: Condições experimentais de medida dos íons metálicos no FAAS.	47
Tabela 8: Parâmetros de caracterização para os 16 solos coletados da fração TFSA.	51
Tabela 9: Matriz de correlação de Pearson para os solos agrícolas e de mata.....	61
Tabela 10: Estimativas dos autovalores (λ_i), das contribuições percentuais ($\% \lambda_i$) e os autovetores associados, envolvendo as características dos solos.	62
Tabela 11: Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) por FAAS e percentual de recuperação do CRM.....	67
Tabela 12: Média da concentração de íons metálicos pseudototal nas frações TFSA, argila, silte e areia e disponível na fração TFSA das 8 amostras de solos agrícola e 8 amostras de solos de mata no entorno do Parque Nacional do Iguaçu.....	68
Tabela 13: Elementos traços em minerais ricos em ferro.....	70
Tabela 14: VRQ para os solos do Parque Nacional do Iguaçu e valores de investigação e prevenção de acordo com a Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009) em mg kg ⁻¹	85
Tabela 15: VRQ para os solos amostrados e outras localidades.....	86
Tabela 16: VRQ e teores médios dos metais dos solos de mata de acordo com as classes.....	87
Tabela 17: VRQ, VP e VI, e teores médios dos íons metálicos dos solos agrícolas de acordo com as classes de solo.....	88
Tabela 18: Coeficiente de correlação simples (r) entre os elementos da fração TFSA.	100
Tabela 19: Coeficiente de correlação simples (r) entre os elementos da fração areia.	100

Tabela 20: Coeficiente de correlação simples (r) entre os elementos da fração silte.	101
Tabela 21: Coeficiente de correlação simples (r) entre os elementos da fração argila.	101

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACP	Análise de Componentes Principais
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASE	Área Superficial Específica
BP3	Bacia do Paraná 3
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cfa	Clima temperado húmido com verão quente
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho de Política Ambiental
CP	Componentes Principais
CRM	Material de Referência Certificado
Ct	Caulinita
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DP	Desvio Padrão
DRX	Difração de Raios-X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
GX	Gleissolo Háplico
Hm	Hematita
IAC	Instituto Agrônômico
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICMBIO	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
ISSS	Sociedade Internacional de Ciência do Solo
ITCG	Instituto de Terras, Cartografia e Geociências
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LQP	Limite de Quantificação Praticável
LV	Latossolo Vermelho

M	Micas
Mg	Magnetita
MO	Matéria Orgânica
Na	Anatásio
NV	Nitossolo Vermelho
OI	Valores extremos inferiores
OS	Valores extremos superiores
P25	Percentil 25
P75	Percentil 75
P90	Percentil 90
P _d	Fósforo disponível
pH	Potencial hidrogeniônico
Qz	Quartzo
RR	Neossolo Regolítico
Ru	Rutilo
S	Soma das bases trocáveis
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
SiBCS	Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
USDA	Sistema Internacional ou de Atterberg
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Potencial de saturação por bases
VI	Valores de Investigação
Vm	Vermiculita
VP	Valores de Prevenção
VRQ	Valor de Referência de Qualidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 SOLO: CONCEITO E IMPORTÂNCIA	17
2.2 FORMAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS.....	18
2.3 CARACTERÍSTICAS E ATRIBUTOS DOS SOLOS.....	22
2.4 MINERALOGIA DOS SOLOS	25
2.5 ÍONS METÁLICOS, MACROELEMENTOS E MICROELEMENTOS.....	26
2.6 DINÂMICA DOS ÍONS METÁLICOS NO SOLO	29
3 OBJETIVOS	31
3.1 OBJETIVO GERAL.....	31
3.1.1 Objetivos específicos	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO	32
4.2 DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM E COLETA DE SOLO	34
4.3 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	40
4.3.1 Potencial hidrogeniônico.....	40
4.3.2 Fósforo disponível	40
4.3.3 Carbono orgânico e matéria orgânica	41
4.3.4 Cátions trocáveis	42
4.3.5 Acidez potencial	42
4.3.6 Soma de bases trocáveis, capacidade de troca de cátions e potencial de saturação por bases.....	43
4.3.7 Granulometria.....	43
4.4 DISPERSÃO E SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DO SOLO	45
4.5 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS.....	46
4.5.1 Íons metálicos disponíveis	46
4.5.2 Íons metálicos pseudototais.....	47
4.5.3 LD, LQ e controle de qualidade	48
4.5.4 Determinação dos valores de referência de qualidade (VRQ)	48
4.6 ANÁLISE MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA.....	49

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SOLOS.....	50
5.1.1 Análise dos componentes principais.....	59
5.2 ANÁLISE MINERALÓGICA.....	63
5.3 TEORES NATURAIS DE METAIS E MACROELEMENTOS.....	67
5.3.1 Distribuição dos elementos por classe de solo.....	71
5.3.2 Correlação de metais e macroelementos nas diferentes frações do solo.....	80
5.4 VRQ PARA METAIS NOS SOLOS DO PARQUE NACIONAL DO IGUAÇU.....	85
6 CONCLUSÕES.....	89
REFERÊNCIAS.....	91
7 APÊNDICES.....	99
7.1 APÊNDICE A - FOTO DE PERFIL DE SOLO AMOSTRADO.....	99
7.2 APÊNDICE B – TABELAS DE CORRELAÇÃO DE PEARSON DAS FRAÇÕES TFSA, AREIA, SILTE E ARGILA.....	100

1 INTRODUÇÃO

As atividades antropogênicas como a indústria, agricultura e mineração, são as principais fontes de alteração nos teores de íons metálicos no ambiente, também conhecidos como metais pesados, causando problemas ambientais e perigos à saúde. A agricultura, por exemplo, pode causar o aumento anormal de metais pelo cultivo sucessivo, uso de fertilizantes e corretivos de solos. Mesmo havendo relatos da contaminação de íons metálicos em seres humanos, o descarte inadequado de resíduos e o uso de produtos que possuem estes poluentes, ainda são práticas comuns em nosso meio.

O monitoramento do potencial de contaminação do solo ocorre através da comparação da concentração dos elementos em solo com pouca ou nenhuma alteração antropogênica, pois, os íons metálicos não são biodegradáveis e ocorrem naturalmente em sedimentos, solos, água e organismos. Ao comparar tais níveis é possível avaliar o impacto ambiental da agricultura e ou de outras atividades antropogênicas ao meio ambiente. Os métodos para analisar a qualidade dos solos, funcionam como um instrumento importante para a proteção e conservação dos ecossistemas e saúde pública, através da identificação, monitoramento, recuperação de áreas impactadas e controle de fontes poluidoras. Estudos em áreas de mata nativa são dados de referência para solos expostos à degradação, sendo necessária a determinação por classe de solo e região, uma vez que, solos de mesma origem geológica, mas de usos e classes diferentes, possuem concentrações de íons metálicos distintos.

Na região Oeste do Paraná já foram realizados levantamentos dos teores de íons metálicos em solos de mata, contudo, ainda não se realizaram levantamentos destes teores entre as diferentes frações granulométricas. Portanto, a caracterização dos solos através de atributos físicos, químicos e mineralógicos, bem como, a determinação da concentração de íons metálicos nas frações de areia, silte, argila e fração terra fina seca ao ar (TFSA) de solos agricultáveis e de mata no entorno do Parque Nacional do Iguaçu são de grande relevância. O conhecimento destas concentrações poderá servir de suporte para o entendimento do comportamento destes íons metálicos nos solos, bem como, na definição de padrões de referência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLO: CONCEITO E IMPORTÂNCIA

De acordo com a EMBRAPA (2018) os solos são uma coleção de corpos naturais constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, que contêm materiais orgânicos e minerais, que contemplam seções e/ou horizontes que se distinguem do material original em decorrência das alterações ao longo do tempo e podendo ser vegetados na natureza onde ocorrem e, eventualmente podem ser modificados por ações antropogênicas.

O solo que recobre a superfície da Terra, na maioria das vezes possui poucos metros de profundidade e algumas vezes somente alguns centímetros. Porém é nessa camada que se estabelece uma relação dinâmica entre o mundo animal, vegetal e mineral. Plantas obtêm água e nutrientes essenciais do solo, os animais dependem das plantas para a sua sobrevivência e os resíduos animais e vegetais voltam ao solo para serem decompostos pelos microrganismos. A vida é imprescindível ao solo, e o solo é imprescindível à vida (TROEH; THOMPSON, 2007). Os solos desempenham função primordial no atendimento as necessidades alimentares da humanidade, sua conservação e utilização são essenciais para o presente e serão ainda mais críticas para o futuro. Muitas modificações ocorrem no solo, tais modificações podem acelerar a erosão e as perdas por escoamento, que reduzem sua produtividade e aceleram sua degradação e, a sua conservação depende do uso eficiente e do manejo adequado (BRADY, 1989).

Dentre as principais funções dos solos temos: sustentar a vida biológica, a diversidade e a produtividade; regular o fluxo de água e solutos, controlando o fluxo da água superficial e subterrânea; filtrar, tamponar, degradando, imobilizando e detoxificando resíduos, mantendo a qualidade da água subterrânea; armazenar e reciclar nutrientes e outros elementos dentro da biosfera terrestre; servir de habitat para a fauna; prover o suporte de estruturas socioeconômicas e proteção para tesouros arqueológicos associados a habitações humanas. O solo em condições naturais, coberto pela vegetação, é pouco sujeito a processos de degradação por estar em equilíbrio ambiental. Entretanto, quando a vegetação é destruída, para a

ocupação do solo pela agricultura, por exemplo, ocorrem à perda de matéria orgânica, de nutrientes e a redução da infiltração da água. Estabelece-se assim um ciclo em que uma menor camada de vegetação está presente, absorvendo um menor volume de água, ficando mais vulnerável à erosão e mais deficiente em nutrientes. Ou seja, os solos perdem as funções ecológicas e as condições de suporte as produções agrícolas. Há diversos fatores que podem provocar a degradação dos solos, como a erosão que retira do solo principalmente matéria orgânica, argila e nutrientes, comprometendo suas características físicas e químicas. Há processos, entretanto, que agem diretamente sobre o solo, em especial a acidificação, a redução da disponibilidade de nutrientes, a salinização e a contaminação com produtos agrotóxicos (SANTOS; DAIBERT, 2014).

A preocupação com o uso não sustentável do solo vem aumentando nas últimas décadas, isto porque o solo é um bem finito, ou seja, quando quantidades de poluentes são adicionadas ao solo, mais do que a quantidade que o solo permite adsorver, ocorre não somente a poluição do solo, mas também de rios, plantas, animais e conseqüentemente dos seres humanos (LUCHESE; FAVERO; LENZI, 2002).

2.2 FORMAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

De acordo com a origem, as rochas podem ser classificadas em ígneas, sedimentares e metamórficas. Na região de estudo encontra-se presentes rochas ígneas, que são originárias do resfriamento e da solidificação de massa de rochas fundidas, denominada magma, no interior da crosta terrestre. Podendo ser intrusivas ou extrusivas, as intrusivas são massas pétreas que resultam da solidificação dos magmas sem que estes consigam atingir a superfície da crosta terrestre, as extrusivas são formações de origem ígnea cujo material consolidou-se após alcançar a superfície da crosta terrestre (KER *et al.*, 2015).

A formação dos solos se inicia com o processo de intemperismo do material de origem, que consiste em um conjunto de alterações físicas, químicas e biológicas, que as rochas sofrem ao estarem expostas na superfície da Terra ocasionando a sua desintegração. O intemperismo físico é aquele responsável pela

desintegração em tamanhos menores da rocha original, sem que haja mudança apreciável em sua composição química ou mineralógica. O intemperismo químico é caracterizado por transformações químicas dos minerais primários, oriundos da rocha original, para minerais secundários. O intemperismo biológico é aquele onde, organismos vivos através de ações físicas e químicas, quebram e alteram os minerais e rochas.

A interação de diversos fatores (material de origem, clima, relevo, organismos, ação humana e tempo) desencadeiam processos formadores do solo, que formam um solo com um conjunto de horizontes e composição característicos. De acordo com Raij (2011), o material de origem é o fator de formação do solo que possui maior influência sobre o solo que dele se forma, uma vez que, sua composição química inicial e a constituição mineralógica condicionam a textura do solo, sua mineralogia e a riqueza de nutrientes, dentro dos limites impostos pelos demais fatores de formação do solo.

A definição do material de origem do solo é um tanto vaga, pois, nem sempre o material situado abaixo do perfil do solo deu origem ao mesmo. Em alguma profundidade abaixo do solo encontra-se a rocha inalterada pelo intemperismo, e pressupõe-se, que o material de origem do solo é similar à rocha subjacente (KER *et al.*, 2015). Todavia, em algumas situações, o material de origem do solo consiste no material da rocha intemperizada (regolito) situada entre o solo propriamente dito e a rocha inalterada subjacente, ou, o material de origem consiste no regolito constituído por depósitos superficiais de materiais intemperizados oriundos de outra fonte, sem relação com a rocha inalterada subjacente. Outro aspecto a ser considerado é a ausência de uniformidade no material de origem do solo, que podem ser resultantes de adições eólicas e variações na sedimentação de materiais aluviais, por exemplo. A formação dos solos depende dos atributos climáticos, principalmente a precipitação pluviométrica, temperatura, vento e orientação do declive (KER *et al.*, 2015). A água no solo é o principal agente de intemperismo das rochas e transformação dos minerais, além de ser essencial ao desenvolvimento das plantas que atuam na redistribuição, adição ou remoção de materiais do solo. A temperatura tem ação principalmente indireta, pois controla a umidade, influencia os resíduos orgânicos e a velocidade das reações químicas. O vento é um agente importante do transporte e distribuição de materiais suspensos

por longas distâncias e a orientação do declive influencia significativamente as condições microclimáticas (KER *et al.*, 2015).

O fator topografia ou relevo, afeta de forma indireta a formação dos solos. Em relevos acidentados, a erosão hídrica remove camadas superficiais, sendo os solos renovados constantemente, nestes locais se encontram solos em estágios menos avançados de desenvolvimento. O relevo influencia também na quantidade de água retida no solo e o transporte de materiais em solução ou suspensão, produzindo efeitos que se traduzem em diferentes tipos de solos existentes em diversas topossequências (RAIJ, 2011). Solos mais intemperizados como os Latossolos e Nitossolos, são normalmente encontrados em relevos mais suavizados, opostamente, os Neossolos e Cambissolos são solos com perfis mais rasos e com pouca modificação dos materiais originários e típicos de posições instáveis do relevo (áreas declivosas). Outros solos como Gleissolos, Espodossolos e Organossolos são encontrados em fundos de vales, planícies costeiras ou do interior, com lençol freático elevado (EMBRAPA, 2013).

Os organismos vivos compreendem a fauna e flora desenvolvida no solo, na interação solo-planta, os resíduos orgânicos são metabolizados pela fauna do solo liberando ácidos orgânicos e compostos diversos que atuam na dissolução de minerais, na complexação de elementos, na formação de agregados estruturais, assim contribuindo para o desenvolvimento do solo (RAIJ, 2011). As intervenções humanas podem ser benéficas ou prejudiciais, benéficas do ponto de vista agrônomo seriam alterações que contribuíssem com a produção agrícola e os efeitos prejudiciais são visíveis na degradação do solo e do ecossistema.

O solo está sempre se formando em determinado espaço de tempo e todos os solos são igualmente alterados pelo tempo. A estimativa de desenvolvimento do solo baseia-se nas feições morfológicas presentes no perfil do solo e uma estimativa progressiva da idade do solo pode ser exemplificada pela sequência: Neossolos → Cambissolos, Gleissolos, Vertissolos → Chernossolos, Luvisolos → Argissolos, Nitossolos, Latossolos (KER *et al.*, 2015).

O Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS), é um sistema taxonômico, morfopedológico, multicategórico e de abrangência nacional. Os níveis categóricos adotados pelo SiBCS são seis: 1º nível categórico (ordens), 2º nível categórico (subordens), 3º nível categórico (grandes grupos), 4º nível categórico

(subgrupos), 5º nível categórico (famílias) e o 6º nível categórico (séries) este último ainda carece de definições e conceitos. Os solos em estudo foram classificados até o segundo nível categórico, as classes do 1º grupo categórico (Latosolos, Neossolos, Nitossolos, por exemplo) são diferenciadas por presença ou ausência de atributos e horizontes diagnósticos ou propriedade que são passíveis de identificação no campo. No 2º nível categórico (Háplico, Regolítico, Hístico, por exemplo) as classes são diferenciadas por atributos diagnósticos: atuação de processos que afetam atributos diagnósticos ou ausência de diferenciação de horizontes diagnósticos, atributos da pedogênese importantes para as plantas e uso agrícola (EMBRAPA, 2018).

Os Latossolos são solos em avançado estágio de intemperismo, muito evoluídos com enérgicas modificações no material de origem, são normalmente muito profundos, com pouca diferenciação entre os horizontes, com textura média ou mais fina (argilosa, muito argilosa), bem drenados, com baixa troca de cátions, geralmente fortemente ácidos, distróficos ou alumínicos, de ocorrência em relevo plano e suave ondulado (IAC, 2014).

Os Nitossolos são solos menos evoluídos se comparado aos Latossolos e, conseqüentemente, menos profundos. Possuem textura argilosa ou muito argilosa, com estrutura em blocos subangulares, angulares ou prismáticas, em geral, moderadamente ácidos a ácidos e, de ocorrência em locais com declividades médias (EMBRAPA, 2013).

Os Neossolos são solos com baixo desenvolvimento pedogenético com predomínio de características herdadas do material originário, pouco profundos e característicos de locais com maior declividade. Por possuírem baixa profundidade, baixa retenção de água e ou elevada susceptibilidade à inundação e erosão, estes solos necessitam de restrições para a sua utilização, sendo indispensáveis práticas conservacionistas para a sua conservação (IAC, 2014).

Gleissolos se encontram permanentemente ou periodicamente saturados por água, caracterizado pela forte gleização em razão da saturação por água, ocorrendo à manifestação de cores acinzentadas, azuladas ou esverdeadas. Possuem textura arenosa e ocorrência em áreas inclinadas sob influência do afloramento de água (EMBRAPA, 2013).

Solos de mesma origem geológica, mas de classes diferentes podem apresentar concentrações distintas de íons metálicos, esse fato reforça a necessidade de determinação de suas concentrações por classes de solo e por regiões, uma vez que, vários fatores externos podem alterar as concentrações destes elementos no solo.

2.3 CARACTERÍSTICAS E ATRIBUTOS DOS SOLOS

Para ser um solo orgânico o teor de carbono orgânico deve ser igual ou superior a 80 g kg^{-1} (avaliado na fração TFSA) e seus constituintes orgânicos superar os constituintes minerais EMBRAPA (2018). Ainda de acordo com a EMBRAPA (2018), o solo mineral formado predominantemente por compostos inorgânicos possui vários estágios de intemperismo, sendo considerado mineral quando não satisfizer aos requisitos exigidos para ser um material orgânico.

As distinções entre os estados de acidez ou alcalinidade dos materiais dos solos que variam de extremamente ácido a fortemente alcalino, são denominadas classes de reação do solo e estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos solos a partir do pH.

Classes	pH (solo/água 1:2,5)
Extremamente ácido	< 4,3
Fortemente ácido	4,3 - 5,3
Moderadamente ácido	5,4 - 6,5
Praticamente neutro	6,6 a 7,3
Moderadamente alcalino	7,4 a 8,3
Fortemente alcalino	> 8,3

Legenda: 1:2,5 – relação solo-água para diluição.

Fonte: **EMBRAPA (2018)**.

A textura ou granulometria do solo representa a distribuição quantitativa das partículas sólidas minerais quanto ao tamanho e a distribuição em classes denominadas de areia, silte e argila. A sua separação pode ser realizada através de peneiramento ou por sedimentação. Sabe-se, pelo estudo da gênese dos solos, que as partículas do tamanho de areia e silte, por ações de intemperismo, transformam-

se em argila e os minerais mais resistentes ao intemperismo permanecem na forma de areia e a fração silte, em função da sua estabilidade. O percentual de cada fração no solo passa a constituir o indicador do grau de intemperismo do solo, desta forma, é consensual e universal a expectativa que somente solos mais jovens possuam elevada proporção de silte e solos mais intemperizados possuam elevada proporção de argila, por exemplo, (LIER, 2010).

As frações texturais do solo, areia, silte e argila apresentam amplitudes de tamanhos variados em função do sistema de classificação adotado. Apenas dois sistemas internacionais são considerados mais importantes para a ciência do solo ou pedologia no Brasil, são eles: Sistema Norte Americano, desenvolvido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e Sistema Internacional ou de Atterberg, desenvolvido pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSS), a Tabela 2 apresenta os dois sistemas com suas respectivas frações granulométricas e as adotadas pelo Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (EMBRAPA, 2018; LIER, 2010).

Tabela 2: Frações granulométricas para os solos.

Fração	Sistemas		
	USDA	ISSS	SiBCS
	Ø (mm)		
Areia muito grossa	2 – 1	-	-
Areia grossa	1 – 0,5	2 – 0,2	2 – 0,2
Areia média	0,5 – 0,25	-	-
Areia fina	0,25 – 0,10	0,2 – 0,02	0,2 – 0,05
Areia muito fina	0,10 – 0,05	-	-
Silte	0,05 – 0,002	0,02 – 0,002	0,05 – 0,002
Argila	< 0,002	< 0,002	< 0,002

Fonte: LIER (2010); EMBRAPA (2018).

De acordo com a EMBRAPA (2018), a reunião de uma ou mais classes texturais é denominado grupamento textural como especificado a seguir:

- Textura arenosa: compreende as classes texturais areia e areia franca, ou seja, teor de areia menos teor de argila > 700 g kg⁻¹;
- Textura média: material com menos de 350 g kg⁻¹ de argila e mais de 150 g kg⁻¹ de areia, exceto as classes texturais areia e areia franca;

- Textura argilosa: material contendo argila entre 350 g kg⁻¹ e 600 g kg⁻¹;
- Textura muito argilosa: material com mais de 600 g kg⁻¹ de argila;
- Textura siltosa: material com menos de 350 g kg⁻¹ de argila e menos de 150 g kg⁻¹ de areia.

A textura do solo constitui umas das características físicas mais estáveis e representa a distribuição granulométrica das partículas sólidas minerais (menores que 2 mm de diâmetro) quanto ao tamanho. Influenciando muitas propriedades do solo (CTC, retenção, disponibilidade e movimento de água, etc.) e o seu comportamento (expansividade e contractilidade, susceptibilidade à erosão e à compactação, etc.), a influência das frações do solo sobre algumas de suas propriedades estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Influência das frações do solo sobre algumas de suas propriedades^a.

Propriedade/ Comportamento	Classificação das propriedades associadas às frações do solo		
	Areia	Silte	Argila
Capacidade de retenção de água	Baixa	Média a alta	Alta
Taxa de drenagem	Alta	Lenta a média	Muito lenta
Aeração	Boa	Média	Pouca
Teor de matéria orgânica no solo	Baixo	Médio a alto	Alto a médio
Decomposição da matéria orgânica	Rápida	Média	Lenta
Aptidão ao cultivo logo após a chuva	Boa	Moderada	Restrita
Potencial de lixiviação de poluentes	Alto	Médio	Baixo
Capacidade de armazenamento de nutrientes	Pouca	Média a alta	Alta
Resistência a mudança de pH	Baixa	Média	Alta

^aExceções a essas generalizações podem ocorrer devido à estrutura do solo e à mineralogia das argilas.

Fonte: BRADY e WEIL (2013).

A área superficial específica (ASE) é definida como a área superficial das partículas por unidade de massa, sendo menor do que 0,1 m² g⁻¹ na fração areia, aproximadamente 1 m² g⁻¹ na fração silte, podendo atingir 800 m² g⁻¹ na fração argila, essa área aumenta com a diminuição do tamanho das partículas e o aumento da ASE de um mineral qualquer, pela redução do diâmetro das partículas, aumenta sua

reatividade, pela maior capacidade de adsorção de água e outras substâncias (MEURER, 2006).

As partículas de areia, pelo seu tamanho relativamente grande, têm baixa superfície específica, possuindo pouca capacidade de retenção de água e nutrientes. As partículas de silte, apesar de serem semelhantes às areias, tanto na forma como na composição mineral, possuem partículas relativamente pequenas (e de maior superfície específica), permitindo um intemperismo rápido e suficiente para liberar quantidades significativas de nutrientes para as plantas, além disso, o silte retém mais água e possui uma menor capacidade de drenagem. As partículas de argila possuem área superficial específica muito grande, o que lhes dá uma enorme capacidade de adsorver água e outras substâncias (BRADY; WEIL, 2013).

2.4 MINERALOGIA DOS SOLOS

A mineralogia é o estudo dos minerais em todos os seus aspectos, os minerais são caracterizados pela maneira que os íons (cátions e ânions) estão dispostos (estrutura interna) e pela composição química, expressa pela fórmula química. Os minerais podem ser classificados como primários, secundários ou pretéritos e residuais.

Os minerais primários se formam na mesma ocasião e condições que a rocha que os contém, e mantem forma e composição original (magnetita em basalto, quartzo, por exemplo). Minerais secundários são gerados após a formação das rochas que os contém, e se constituídos na superfície terrestre ou em pequenas profundidades, os minerais secundários correspondem a minerais silicatados (caulinita, illita), hidróxidos (gibbsita, goethita) e, ou, óxidos (hematita, magnetita). Os minerais pretéritos ou residuais são aqueles que resistem aos processos de transformações intensos, responsáveis pela geração de outras rochas (rutilo, quartzo) (MELO; ALLEONI, 2016).

Em solos tropicais, a fração areia possui predominantemente minerais primários resistentes ao intemperismo, como o quartzo, micas e feldspatos e a fração silte, possui uma composição intermediária. A fração argila é constituída

predominantemente por minerais secundários de baixa atividade, como argilas silicatadas do grupo das caulinitas e óxidos e hidróxidos de Fe e Al.

Os óxidos e hidróxidos são minerais simples, os óxidos resultam da combinação de um átomo de oxigênio com metais e metaloides, já os hidróxidos são definidos pela presença de íons hidroxila (OH^-) ligados aos minerais. Essa classe que corresponde a 4% do volume da crosta terrestre constitui as principais jazidas de minério de Fe (hematita – Fe_2O_3 , magnetita – Fe_3O_4). Os silicatos constituem a classe de maior importância, em volume corresponde a 96% da crosta terrestre, dos quais 59% são feldspato, 17% por anfibólios e piroxênios, 12% por quartzo, 3,5% pelas micas, 4,5% demais silicatos e 4% para não silicatados (MELO; ALLEONI, 2016).

Os óxidos de ferro apresentam carga variável dependendo do pH do solo, desta forma, podem adsorver ânions e cátions, e são considerados importantes para a estrutura dos solos, principalmente, na retenção de fosfatos, elementos traços (Cu, Mn, Co, entre outros), além disso, adsorvem íons metálicos (Pd e Cd) (MEURER, 2004).

A ocorrência de íons metálicos em solos está relacionada à composição mineralógica do material geológico do qual o solo se originou. Existe uma ampla variabilidade de rochas, que resulta em uma grande quantidade de minerais portadores dos íons metálicos (ALLOWAY, 1995). A identificação dos minerais ocorre através de propriedades físicas e químicas, resultantes da composição química e organização espacial (estrutura cristalina) que influenciam a morfologia. Para a identificação dos minerais com dimensões submilimétricas ou de ocorrência menos frequente, é necessária a utilização de métodos mais sofisticados como a difração por raios X.

2.5 ÍONS METÁLICOS, MACROELEMENTOS E MICROELEMENTOS

Os elementos naturalmente encontrados em baixas concentrações em plantas, solos e em águas naturais são denominados de elementos traços. Dentre vários elementos traços, alguns são considerados micronutrientes, essenciais para o desenvolvimento das plantas, contudo, altas concentrações destes elementos

podem alcançar níveis tóxicos. A introdução destes íons no solo pode ser de origem natural ou antropogênica. De origem natural através de minerais em rochas e por origem antropogênica principalmente através da poluição (DOMINGUES, 2009).

Dezessete elementos são considerados essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco. Sob o ponto nutricional das plantas, os elementos essenciais são classificados em macronutrientes e micronutrientes, de acordo com as quantidades exigidas pelas plantas. Os macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) são exigidos em maiores quantidades, já os micronutrientes ou elementos-traço (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn) são adsorvidos pelas plantas em pequenas quantidades. Desequilíbrios em suas proporções podem causar deficiência ou excesso de nutrientes, causando limitações ao crescimento das plantas ou mesmo sua morte (NOVAIS *et al.*, 2007).

O termo “íons metálicos” é adotado para um grupo de metais e metaloides que estão associados com a poluição e toxicidade, incluindo alguns elementos que, em baixa concentração, são essenciais aos organismos vivos. A Resolução CONAMA N° 420 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009), especifica os valores de prevenção (VP) e investigação (VI) quanto às concentrações de substâncias químicas, fornecendo orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea (Tabela 4). O VP é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as funções principais; o VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana (BRASIL, 2009).

A Resolução CONAMA N° 420, define ainda, que a avaliação da qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser efetuada com base em valores orientadores de qualidade, determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos sem influência antrópica. Contudo, a Resolução não especifica os valores de referência de qualidade (VRQ) que são essenciais para a definição de áreas contaminadas, estes deverão ser estabelecidos pelos órgãos ambientais estaduais. O VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias (BRASIL, 2009).

Tabela 4: Valores orientadores para solos em mg kg⁻¹.

Substâncias Inorgânicas	Referência de Qualidade	Prevenção	Investigação		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Alumínio	E	-	-	-	-
Cádmio	E	1,3	03	08	20
Chumbo	E	72	180	300	900
Cobalto	E	25	35	65	90
Cobre	E	60	200	400	600
Cromo	E	75	150	300	400
Ferro	E	-	-	-	-
Manganês	E	-	-	-	-
Mercúrio	E	0,5	12	36	70
Níquel	E	30	70	100	130
Zinco	E	300	450	1000	2000

Legenda: E – a ser definido pelo estado.

Fonte: Brasil (2009).

No Brasil, realizaram-se alguns levantamentos dos teores de íons metálicos (Tabela 5), entretanto, ainda não foi elaborado um sistema contendo todos os padrões de referência de íons metálicos para os solos brasileiros.

Tabela 5: VRQ (mg kg⁻¹) para solos de oito Estados brasileiros.

Metal	Estados brasileiros							
	RN ⁽¹⁾	**ES ⁽²⁾	MG ⁽³⁾	SP ⁽⁴⁾	MT e RO ⁽⁵⁾	PR ⁽⁶⁾	PR ⁽⁷⁾	RS ⁽⁸⁾
Ag	0,9	-	<0,5	0,2	-	0,3	0,3	-
Ba	58,9	-	93	75,0	-	148,5	111,4	-
Cd	0,1	<0,1	<0,4	<0,5	<0,3	0,8	1,0	0,6
Co	15,4	10,2	6,0	13,0	21,3	<LQ/2	<0,2	75,0
Cr	30,9	54,1	75,0	40,0	44,8	39,1	48,7	94,0
Cu	13,7	5,9	49,0	35,0	20,6	103,8	17,8	203,0
Ni	19,8	9,2	21,5	13,0	2,1	7,7	17,1	47,0
Pb	16,2	<4,5	19,5	17,0	9,0	15,0	16,9	36,0
V	28,7	-	129,0	-	-	275,3	60,2	567,0
Zn	23,9	29,9	46,5	60,0	3,0	62,3	52,5	120,0

Legenda: ** Resultados obtidos a partir da extração total, os demais são pseudototais; ⁽¹⁾Rio Grande do Norte; ⁽²⁾Espírito Santo; ⁽³⁾Minas Gerais; ⁽⁴⁾São Paulo; ⁽⁵⁾Mato Grosso e Rondônia; ⁽⁷⁾Planície Litorânea do Paraná; ⁽⁸⁾Solos basálticos do RS.

Fonte: ALTHAUS *et al.*, (2018); BOCARDI, (2019); CETESB, (2014); COPAM, (2010); MELO *et al.*, (2017); PAYE, (2008); PRESTON *et al.*, (2014); SANTOS; ALLEONI, (2013).

De acordo com Brady e Weil (2013), a toxicidade provocada por contaminantes inorgânicos, liberados ao meio ambiente todos os anos, é maior que os contaminantes orgânicos e radioativos, e boa parte dessas substâncias acabam contaminando os solos. Dentre os maiores contaminantes temos o cádmio, chumbo, níquel, cobre, zinco, cromo e manganês. Em maior ou menor grau, todos estes elementos são de alguma forma, tóxicos aos animais e ao homem. O cádmio é extremamente venenoso, chumbo e níquel são moderadamente danosos, enquanto cobre, manganês e zinco são relativamente menos tóxicos aos mamíferos (BRADY; WEIL, 2013).

2.6 DINÂMICA DOS ÍONS METÁLICOS NO SOLO

Várias propriedades do solo afetam a forma em que o metal se encontra no mesmo e, conseqüentemente, sua disponibilidade e mobilidade. Dentre essas propriedades podem ser citadas o material de origem, o pH, a capacidade de troca de cátions (CTC), os teores de matéria orgânica, os teores de argila, óxidos de Fe, Al, e Mn, superfície específica e textura (ANDRADE; LEITE; BACELLAR, 2012; ALLEONI *et al.*, 2005; ALLOWAY, 2010; ALTHAUS, 2017). Esses atributos influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução que, em conjunto, governam as formas de ocorrência dos elementos metálicos no solo. Cada solo possui uma capacidade adsorviva própria e se essa capacidade for ultrapassada, o íon metálico ficará potencialmente disponível para ser lixiviado, desta forma, o conhecimento dessa capacidade oferece subsídios para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático (FREITAS *et al.*, 2010).

Os íons metálicos podem se combinar no solo e encontram-se nas seguintes formas químicas: solúveis, trocáveis, adsorvidos especificamente (quimiossorvidos), ligados a materiais orgânicos insolúveis, oclusas em óxidos de Fe, Al e Mn e, precipitados (MEURER, 2006). Solúveis quando estão na forma de íons livres e complexos solúveis. Trocável (complexos de esfera-externa) quando os íons estão adsorvidos na fase sólida do solo por forças eletrostáticas, podendo ser trocados (substituídos) por outros íons da solução do solo. Os íons quando ligados a

materiais orgânicos insolúveis de forma complexada tornam-se resistentes à degradação microbiana dificultando a sua liberação. Quando precipitados, os metais podem estar na forma de carbonatos, sulfatos, hidróxidos, entre outros (ALLOWAY, 2010; ALTHAUS, 2017). Quimiossorvidos (complexos de esfera-interna) quando estão adsorvidos por ligações covalentes de alta energia de ligação, tornando a sua liberação muito mais lenta em relação às formas trocáveis. É desejável que íons metálicos e poluentes se liguem através de complexos de esfera-interna, pois é uma forma de reduzir a mobilidade no perfil do solo e seus impactos no ambiente (MEURER, 2006).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as concentrações de íons metálicos nas frações areia, silte, argila e TFSA de solos de mata do Parque Nacional do Iguaçu, bem como, para os solos agrícolas no seu entorno.

3.1.1 Objetivos específicos

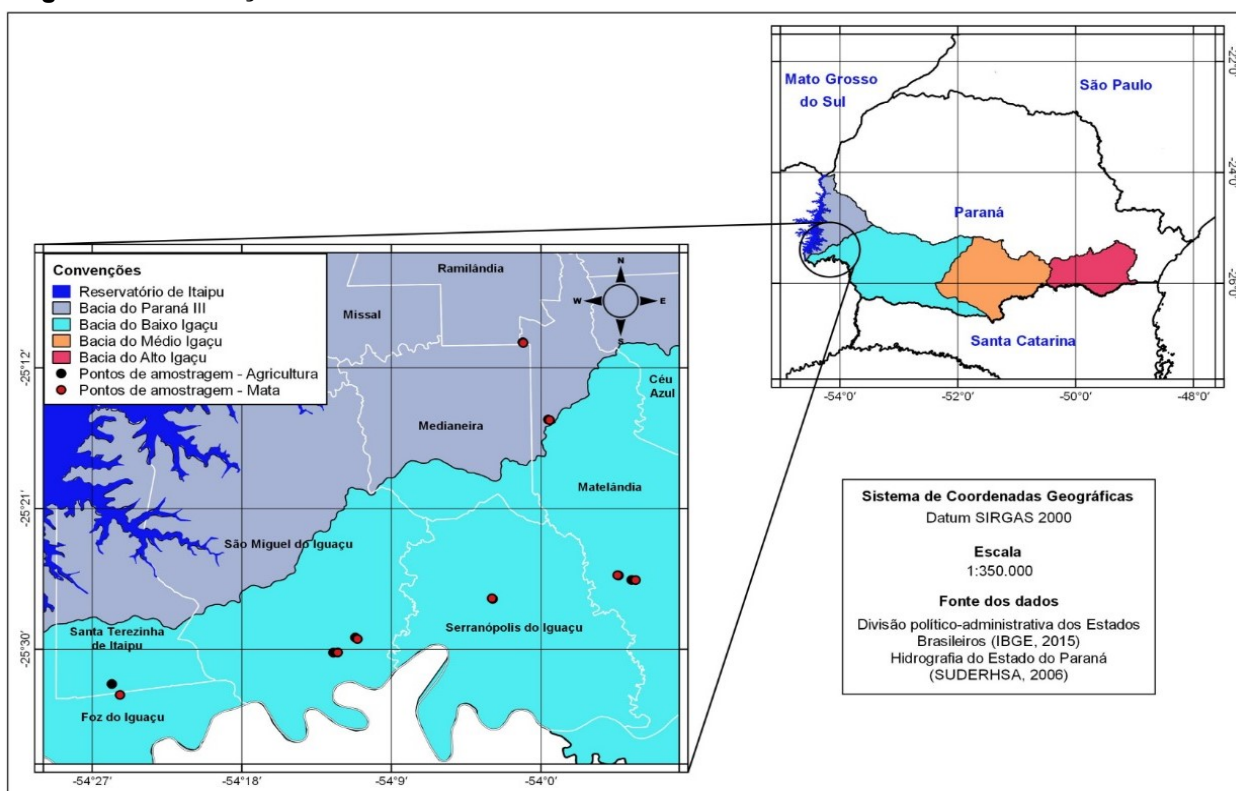
- Caracterizar os solos através das análises de pH, carbono orgânico, matéria orgânica, fósforo disponível, capacidade de troca de cátions e granulometria;
- Obter a composição mineralógica dos solos através de análise qualitativa por difratometria de raios-X (DRX) das argilas;
- Quantificar as concentrações de metais pseudototais nas frações areia, silte, argila e TFSA, e disponíveis na fração TFSA;
- Obter os Valores de Referência de Qualidade para os solos de mata.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

Os pontos amostrados estão situados próximos à microrregião de Foz do Iguaçu (Figura 1) que possui, de acordo com o IBGE (2010), uma área de 5.579,936 Km², 425.467 habitantes e 11 municípios (Céu Azul, Foz do Iguaçu, Itaipulândia, Matelândia, Medianeira, Missal, Ramilândia, Santa Terezinha de Itaipu, São Miguel do Iguaçu, Serranópolis do Iguaçu e Vera Cruz do Oeste).

Figura 1: Localização da área de estudo.



Fonte: Autoria própria (2019).

A microrregião de Foz do Iguaçu destaca-se principalmente pelo agronegócio, agroindústrias, cooperativas do processamento dos produtos agrícolas, tais como soja, mandioca, aves, suínos - localizadas, sobretudo, no município de Medianeira (KLEINSCHMITT; LIMA, 2011). A economia da microrregião de Foz do Iguaçu também é voltada ao turismo devido à sua localização, a região é privilegiada

com umas das sete maravilhas do mundo que são as Cataratas do Iguaçu, a Itaipu Binacional considerada a maior geradora de energia limpa e renovável do planeta e o Parque Nacional do Iguaçu que abriga o maior remanescente de floresta Atlântica da região sul do Brasil.

O Parque Nacional do Iguaçu protege uma riquíssima biodiversidade, das quais, algumas ameaçadas de extinção além de muitas outras espécies de relevante valor e de interesse científico. Considerando a área da Argentina, o Parque integra o mais importante contínuo biológico do Centro-Sul da América do Sul, com mais de 600 mil hectares de áreas protegidas e outros 400 mil de florestas primitivas. Devido a sua expressiva biodiversidade e beleza cênica, o Parque foi instituído pela UNESCO em 1986 como Sítio do Patrimônio Mundial Natural (CATARATAS DO IGUAÇU, 2018).

A área de estudo está contida nas bacias do Paraná III e Iguaçu, mais especificamente, no Baixo Iguaçu. A bacia do Paraná III abrange aproximadamente 8.000 km² e 28 municípios, considerando as áreas do Brasil e da Argentina. O Rio Iguaçu é o rio de maior bacia hidrográfica do Paraná, abrangendo uma superfície aproximada de 72.000 km². Este rio percorre os três planaltos paranaenses, sendo o alto Iguaçu situado no 1° planalto, o médio Iguaçu na região do 2° planalto, e o baixo Iguaçu, na região do 3° planalto. No alto Iguaçu, próximo a região de Curitiba, existe uma grande concentração populacional, atividades voltadas a indústrias, comércios e serviços, enquanto no médio e baixo Iguaçu, predomina a agricultura e pecuária, constituindo os cultivares de soja, milho e trigo os de maior destaque.

De acordo com a Mineropar (2006), do ponto de vista geológico a área de estudo encontra-se inserida no interior da Bacia Sedimentar do Paraná, constituído predominantemente por rochas da Formação Serra Geral. O substrato rochoso é formado por rochas ígneas básicas, compostas por basaltos maciços, os quais possuem alta resistência ao intemperismo e erosão. No que se refere à pedologia, de acordo com Rocha e Bade (2018), as principais classes de solos existentes na Bacia do Paraná 3 (BP3) e conseqüentemente na área de estudo, são os Latossolos Vermelhos, Nitossolos Vermelhos em associação com os Neossolos Litólicos e Argissolos Vermelhos, sendo encontrados também Gleissolos Háplicos e Organossolos Háplicos associados a pequenas áreas planas e alagadiças às margens do rio Paraná.

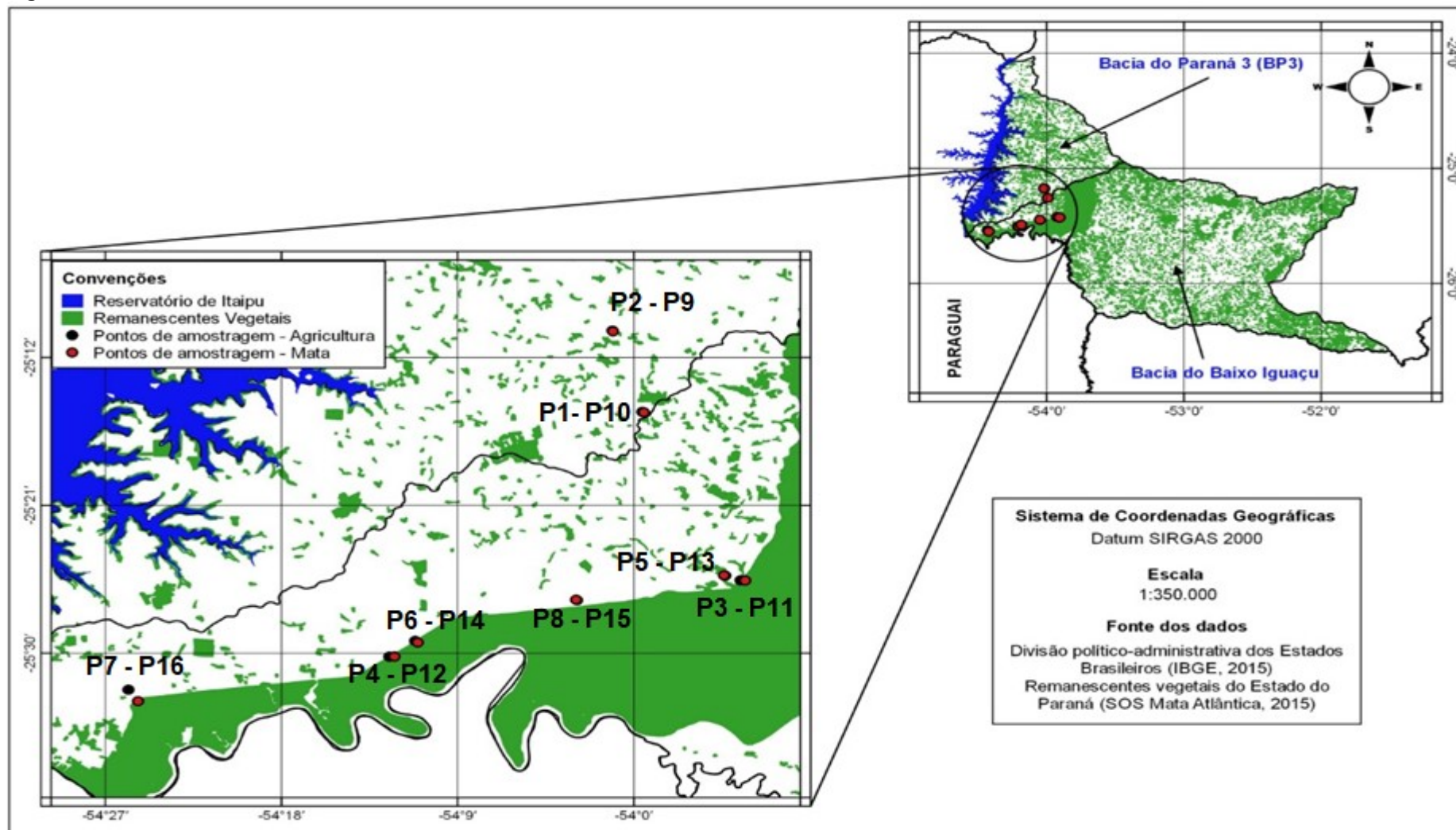
Do ponto de vista climático, a área de estudo possui o clima Cfa (clima temperado húmido com verão quente) da classificação de Köppen (1990). De acordo com o Nitsche *et al.* (2019), a precipitação anual na área de estudo varia de 1.600 mm a 2.000 mm e com temperaturas médias do ar anual variando entre 20 °C e 23 °C.

Quanto às formações fitogeográficas da região em estudo, destaca-se a Floresta Estacional Semidecidual Montana e Floresta Estacional Semidecidual Submontana (ITCG, 2009). A nomenclatura da Floresta Estacional Semidecidual refere-se à influência climática (chuvas e secas), onde as árvores perdem suas folhas nos períodos de menor incidência de chuvas e temperaturas mais elevadas, e em períodos chuvosos voltam-se a crescer as folhas. Submontana refere-se ao desenvolvimento dessas florestas em solos mais secos, nas regiões abaixo das montanhas; e Montana, quando as florestas ocorrem em áreas montanhosas com elevações médias acima de 400 metros de altitude (SEMA, 2010).

4.2 DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM E COLETA DE SOLO

Na escolha dos locais de coleta levaram-se em consideração os remanescentes florestais (Figura 2) e os tipos de solos da área em estudo (Figura 3). Inicialmente, buscou-se por locais com solos de mata com cobertura nativa ou de baixo impacto antrópico. Os locais encolhidos fazem parte do Parque Nacional do Iguaçu (área de conservação federal) e reservas legais (propriedades privadas). Foram amostrados 8 pontos em áreas protegidas abrangendo 4 tipos de solos: Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Vermelho (NV) e Gleissolo Háptico (GX), e próximo a estes, foram amostrados solos de áreas agrícolas de mesma classe, como exemplificado na Figura 4, totalizando 16 amostragens, alguns pontos estão sobrepostos nos mapas pela proximidade e escala. Para obter a licença de acesso e amostragem de solos no Parque Nacional do Iguaçu, foram seguidas as normas estabelecidas pela Instrução Normativa Nº 03, de 01 de setembro de 2014 do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBIO (2014), que regulamenta a disponibilização, o acesso, a coleta e o uso de dados e informações recebidos para a pesquisa científica.

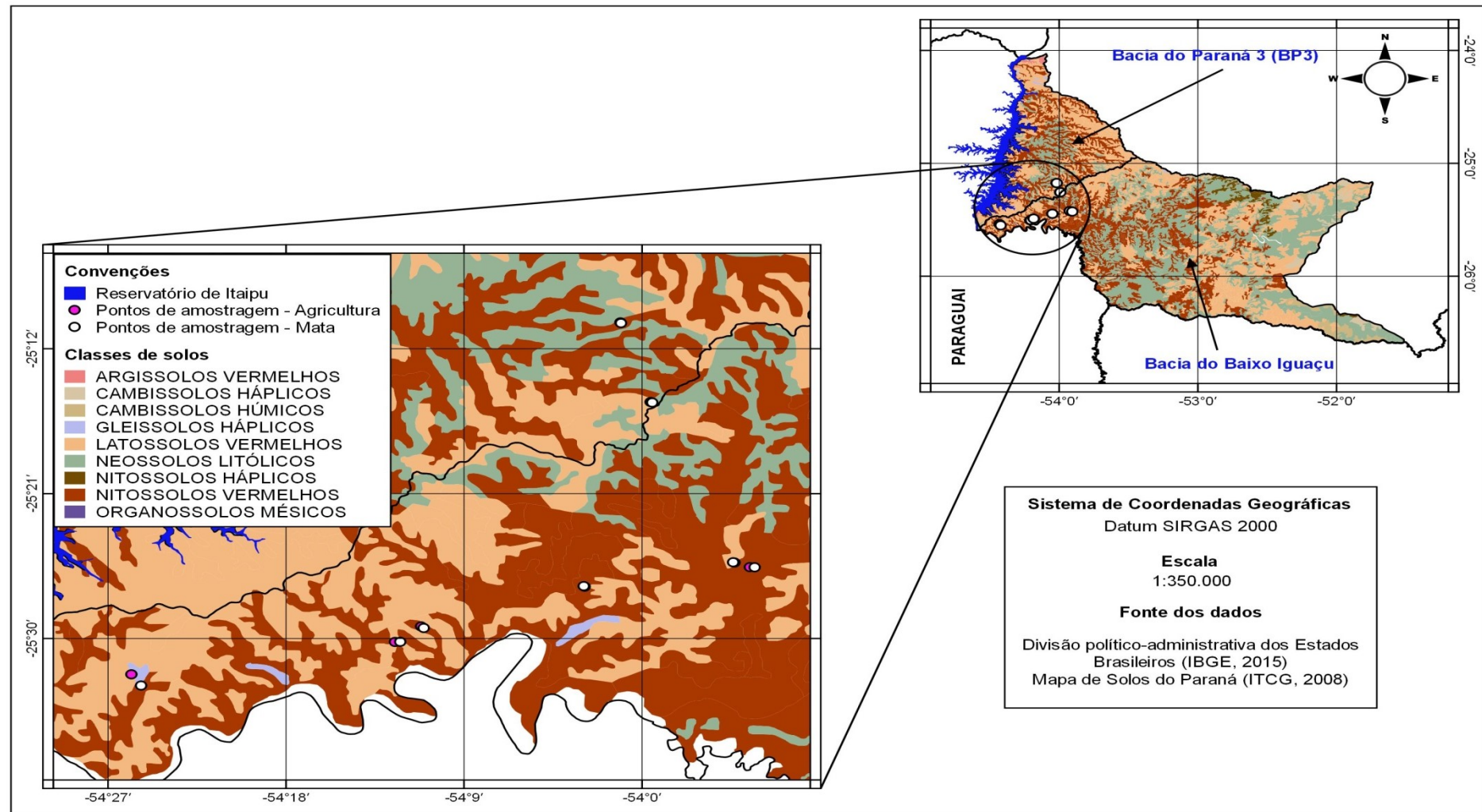
Figura 2: Remanescentes florestais da área de estudo.



Legenda: P – pontos coletados (Tabela 6).

Fonte: Autora própria (2019).

Figura 3: Mapa pedológico da área de estudo.



Fonte: Autora própria (2019).

As coletas realizadas em propriedade privadas, foram feitas através de autorização e o agendamento de amostragens diretamente com os proprietários. Em alguns pontos, as informações contidas na carta de solos não condiziam com as características locais, nestes casos, realizou-se a abertura de trincheira para confirmação do tipo de solo e levou-se também em consideração as condições locais. No Apêndice 01, encontram-se fotos das trincheiras utilizadas para a realização da confirmação dos tipos de solos.

Figura 4: Exemplificação da proximidade dos pontos coletados.



Fonte: Autoria própria (2019).

Para obtenção das amostras foi necessário fazer a limpeza da área de coleta inclusive a serapilheira, posteriormente, com o uso de uma enxada de aço inoxidável, o solo foi perfurado em cinco pontos equidistantes a um metro do outro (Figura 5). Em seguida, com o uso de uma pá, também de aço inoxidável, foram

retiradas cinco subamostras em profundidade de 0 a 20 cm, que depois de homogeneizadas, formaram uma amostra composta.

Figura 5: Esquemática do local de coleta.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na sequência, as amostras destinadas às análises inorgânicas foram acondicionadas em pacotes zip para que não ocorresse contaminação. Para as análises orgânicas, as amostras foram acondicionadas em bandejas de alumínio com tampa, todos os materiais foram devidamente descontaminados e posteriormente identificados. Informações dos locais amostrados estão apresentadas na Tabela 6.

Em laboratório, as amostras foram conservadas conforme as análises a serem realizadas, as amostras foram submetidas à secagem em ar por 30 dias, remoção dos inertes, desagregação da amostra com o uso de almofariz e pistilo e peneiramento em peneira de 2 mm, obtendo a fração de TFSA (terra fina seca ao ar), armazenadas em frascos de plástico com tampa para a utilização nas análises, assim como as amostras destinadas às análises orgânicas que foram armazenadas em recipientes de vidro. As determinações analíticas foram realizadas com materiais e equipamentos dos Laboratórios da UTFPR, Câmpus Medianeira, PR.

Tabela 6: Coordenadas geográficas, geologia, uso do solo, município e tipo de solo.

Ponto	Coordenadas		Geologia		Local	Solo	Uso do solo	Características dos pontos coletados
	S	W	Formação/ Tipo de Rocha	Unidade				
1	25°15'18.35"S	53°59'34.16"O	Serra Geral/Basalto	PP	MA	RR	Agricultura	Lavoura recém-colhida de soja
2	25°10'21.74"S	54°01'05.70"O	Serra Geral/Basalto	PP	MA	RR	Agricultura	Lavoura recém-colhida de soja
3	25°25'33.70"S	53°54'33.06"O	Serra Geral/Basalto	PP	MA	NV	Agricultura	Lavoura recém-plantada de milho
4	25°30'12.52"S	54°12'29.62"O	Serra Geral/Basalto	PP	S.M.I	NV	Agricultura	Lavoura de milho (≈ 50 cm)
5	25°25'16.54"S	53°55'19.95"O	Serra Geral/Basalto	PP	MA	LV	Agricultura	Lavoura recém-colhida de soja
6	25°29'14.65"S	54°11'10.33"O	Serra Geral/Basalto	PP	S.M.I	LV	Agricultura	Lavoura de milho (≈ 30 cm)
7	25°32'13.14"S	54°25'49.18"O	Serra Geral/Basalto	PP	S.T.I	GX	Agricultura	Lavoura de milho (≈ 60 cm)
8	25°26'46.51"S	54°02'54.46"O	Serra Geral/Basalto	PP	S.I	GX	Agricultura	Lavoura de milho (≈ 2 cm)
9	25°10'24.33"S	54°01'04.10"O	Serra Geral/Basalto	RL	MA	RR	Mata	Lavoura de soja no entorno
10	25°15'20.32"S	53°59'29.36"O	Serra Geral/Basalto	RL	MA	RR	Mata	Lavoura de soja no entorno
11	25°25'34.27"S	53°54'18.65"O	Serra Geral/Basalto	PN	MA	NV	Mata	Lavoura de soja no entorno
12	25°30'11.90"S	54°12'13.68"O	Serra Geral/Basalto	PN	S.M.I	NV	Mata	Lavoura de soja no entorno
13	25°25'15.55"S	53°55'23.85"O	Serra Geral/Basalto	PN	MA	LV	Mata	Lavoura e pastagem no entorno
14	25°29'20.52"S	54°11'02.47"O	Serra Geral/Basalto	PN	S.M.I	LV	Mata	Lavoura de soja no entorno
15	25°26'44.42"S	54°02'57.06"O	Serra Geral/Basalto	RL	S.I	GX	Mata	Lavoura de soja no entorno
16	25°32'54.95"S	54°25'19.78"O	Serra Geral/Basalto	PN	F.I	GX	Mata	Alagado e pastagem no entorno

Legenda: AG – Agricultura; RL – Reserva Legal; PN – Parque Nacional do Iguaçu; F.I – Foz do Iguaçu; MA – Matelândia; S.I – Serranópolis do Iguaçu; S.M.I – São Miguel do Iguaçu; S.T.I – Santa Terezinha de Itaipu; GX – Gleissolo Háptico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico.

Fonte: *Mineropar (2014); Autoria própria (2019).

4.3 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

4.3.1 Potencial hidrogeniônico

O método descrito no Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 2017) foi utilizado para a determinação em duplicata da concentração de íons H^+ na solução do solo. Para isso, pesou 10 g de solo em copo plástico de 100 mL, adicionou 25 mL de KCl 1 mol L^{-1} e agitou a amostra por 60 segundos, em seguida, a solução repousou por 1 hora. Após o repouso, agitou ligeiramente a solução e mergulhou os eletrodos na suspensão homogeneizada e procedeu à leitura.

4.3.2 Fósforo disponível

A quantificação de fósforo disponível foi realizada em duplicata utilizando o método descrito no Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 2017). Foram adicionados 10 g de solo (TFSA) em Erlenmeyer de 125 mL e 100 mL de solução extratora Mehlich-1 e posteriormente, agitado em agitador circular horizontal por 5 minutos. Após decantação por uma noite, pipetou-se 5 mL do extrato e a solução foi adicionada em Erlenmeyer de 125 mL com a adição de 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída e aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico em pó como redutor, em seguida agitado por 1 minuto. Após desenvolver a cor por uma hora a leitura foi realizada em espectrofotômetro UV-VIS em comprimento de onda de 660 nm. Foi utilizada a equação (1) abaixo para o cálculo da concentração de fósforo disponível no solo.

$$P = \frac{(L - b)}{a} \times d \times 10 \quad (1)$$

Onde:

- P: concentração de fósforo disponível no solo, em mg Kg^{-1} ;
- L: leitura da amostra, em absorbância;
- a: coeficiente angular da reta dos padrões;

- b: coeficiente linear da reta dos padrões;
- d: fator de diluição do extrato de Mehlich;
- Valor 10 – fator que leva em consideração a diluição solo:extrator.

4.3.3 Carbono orgânico e matéria orgânica

Utilizou-se o método descrito no Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 2017) para a análise em duplicata do carbono orgânico. Neste método, a determinação ocorre por via úmida utilizando-se o dicromato de potássio como oxidante, onde, somente os materiais orgânicos facilmente oxidáveis ou decomponíveis são quantificados.

Pesou-se 0,50 g de TFSA em Erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,0667 mol L⁻¹. O Erlenmeyer foi tampado com papel alumínio evitando o desprendimento de vapores. Em seguida a mistura foi aquecida em chapa aquecimento (no máximo 150 °C) até fervura branda ou durante 5 minutos, visualizando a cor amarelo-castanha. Após esfriar, acrescentou-se 80 mL de água destilada, 2 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador. A solução foi titulada com sulfato ferroso amoniacal 0,05 mol L⁻¹. Utilizou-se a equação (2) para o cálculo da concentração de carbono orgânico no solo.

$$C = (40 - \text{volume gasto}) \times f \times 0,6 \quad (2)$$

Onde:

- C: teor de carbono orgânico em g Kg⁻¹;
- Volume gasto: volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação;
- f: 40/volume de sulfato ferroso gasto na prova em branco.

No cálculo do teor de matéria orgânica foi utilizado o fator de “Van Bermmelen” (1,724) assumindo que 58% da matéria orgânica dos solos são constituídas por carbono orgânico. Desta forma, o valor da matéria orgânica resultou da multiplicação do valor de carbono orgânico por 1,724.

4.3.4 Cátions trocáveis

Os cátions trocáveis foram determinados de acordo com o Manual de Análises de Solo (EMBRAPA, 2017), em que, 10 g de solo (TFSA) foram adicionados em Erlenmeyer de 125 mL e 100 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹, seguido de agitação por 5 minutos em agitador horizontal circular. Depois da agitação, a solução ficou em repouso por uma noite. Em seguida, pipetou-se 25 mL do sobrenadante da solução extratora, para a determinação de cálcio e magnésio trocável.

Para a determinação de sódio e potássio trocável, 10 g de solo (TFSA) foram colocados em Erlenmeyer de 125 mL, sendo adicionado 100 mL de solução extratora de Mehlich-1, agitado por 5 minutos em agitador circular horizontal, deixado por uma noite para decantar. Em seguida, foram pipetados 25 mL do extrato. Posteriormente os extratos foram analisados por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), marca Varian e modelo spectra AA-220.

4.3.5 Acidez potencial

A extração da acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) do solo foi realizada de acordo com o Método de Análises do Solo (EMBRAPA, 2017), sendo realizada empregando solução de acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e determinado por volumetria com solução de NaOH em presença de fenolftaleína como indicador.

Para isso, pesou-se 5 g de solo (TFSA) em Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 75 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0. Prosseguiu-se com agitação por 10 minutos em agitador circular horizontal e repouso por uma noite. Pipetou-se 25 mL da solução sobrenadante e transferiu-se para Erlenmeyer de 125 mL, adicionado três gotas da solução fenolftaleína e titulado com solução padronizada de 0,025 mol L⁻¹ de NaOH até o desenvolvimento da cor rósea persistente. Os resultados foram obtidos de acordo com a equação (3) a seguir.

$$(H^+ + Al^{3+}) = (V_a - V_b) \times 1,65 \times f \quad (3)$$

Onde:

- $H^+ + Al^{3+}$: acidez potencial do solo, em $cmol_c Kg^{-1}$.
- V_a : volume da solução padronizada de NaOH $0,025 mol L^{-1}$ gasto na titulação da amostra, em mL;
- V_b : volume da solução padronizada de NaOH $0,025 mol L^{-1}$ gasto titulação da prova em branco, em mL;
- Valor 1,65: fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas e da extração de apenas 90% da acidez por este método;
- f: fator de correção considerado a padronização da solução de NaOH, em que $f = 0,025/[NaOH_{pad}]$;
- $[NaOH_{pad}]$: concentração da solução padronizada de NaOH.

4.3.6 Soma de bases trocáveis, capacidade de troca de cátions e potencial de saturação por bases

O valor S é o somatório das bases cálcio, magnésio, potássio e sódio, em $cmol_c kg^{-1}$. A CTC total é o total de cargas negativas que o solo pode adsorver, e foi determinado pela soma do valor S e a acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$). O percentual de saturação por bases, valor V ou V%, indica a proporção de CTC do solo que é preenchida pelas bases trocáveis, e foi calculado multiplicando-se por 100 o valor S e seu resultado dividido pela CTC total. Todos os cálculos de acordo com o Manual de Análises de solo (EMBRAPA, 2017).

4.3.7 Granulometria

A análise de granulometria foi realizada pelo método da pipeta (EMBRAPA, 2017) que consiste na dispersão mecânica e estabilização da amostra por meio de agitação em solução dispersante adequada, seguida da separação das frações por peneiramento e sedimentação, e por mensuração através de pesagem após secagem em estufa.

Para isso, pesou-se 20 g de solo (TFSA) em frascos com tampa, adicionou-se 100 mL de água deionizada, 10 mL de solução de hidróxido de sódio $1 mol L^{-1}$ e 4 esferas de vidro para melhorar a dispersão. Os frascos foram devidamente fechados e colocados em agitador horizontal e agitados por 16 horas, a 150 ciclos por minuto.

A separação da fração areia foi realizada por peneiramento com peneira de malha 0,053 mm, de modo que todo o conteúdo fosse transferido para proveta de 1000 mL sem que houvesse perdas.

A areia retirada da peneira foi transferida para uma lata limpa, previamente tarada e identificada. Após eliminar o excesso de água o material foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas. Para a determinação das frações silte e argila, mediu-se a temperatura da suspensão e da prova controle para calcular o tempo de sedimentação da fração silte, sendo 3 horas e 36 minutos para a temperatura de 23 °C. Com o auxílio de um bastão agitou-se a suspensão por 1 minuto, em seguida, pipetou-se 25 mL da suspensão argila + silte, após o período de sedimentação do silte, pipetou-se novamente 25 mL da suspensão argila, ambos a 5 cm de profundidade, o material foi transferido para uma bécquer limpo, previamente tarado e identificado.

As frações foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas. Além disso, foram secos em estufa a 105 °C por 24 horas, aproximadamente 5 gramas de solo (TFSA) em bécquer limpo, previamente tarado e identificado, para determinação da sua umidade residual. Após secagem, resfriamento e pesagem, calcularam-se as concentrações utilizando-se o somatório das massas das frações de acordo com a equação (4). As concentrações da areia total, argila e silte foram determinadas através das Equações (5), (6) e (7), respectivamente.

$$S_m = \left(\frac{m_a \times f}{m_i} \right) + \left(\frac{(m_{sa} - m_{ar}) \times f}{m_i \times R_v} \right) + \left(\frac{(m_{ar} - m_{br}) \times f}{m_i \times R_v} \right) \quad (4)$$

$$T_a = \left(\frac{m_a \times f}{m_i} \right) \times \left(\frac{1000}{S_m} \right) \quad (5)$$

$$T_s = \left(\frac{(m_{sa} - m_{ar}) \times f}{m_i \times R_v} \right) \times \left(\frac{1000}{S_m} \right) \quad (6)$$

$$T_{arg} = \left(\frac{(m_{ar} - m_{br}) \times f}{m_i \times R_v} \right) \times \left(\frac{1000}{S_m} \right) \quad (7)$$

Em que:

- f: fator de correção de umidade para a massa inicial.
- m_a : massa da areia total, em g;
- m_{sa} : massa de silte + argila, seca em estufa, em g;
- m_{ar} : massa de argila, seca em estufa, em g;
- m_{br} : massa do controle, seca em estufa, em g;
- m_i : massa inicial da amostra, em g;
- R_v : razão do volume pipetado para o volume total da proveta;
- S_m : Somatório das massas das frações, em g;
- T_a : concentração de areia, em $g\ Kg^{-1}$;
- T_{arg} : concentração de argila, em $g\ Kg^{-1}$;
- T_s : concentração de silte, em $g\ Kg^{-1}$;

4.4 DISPERSÃO E SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DO SOLO

A metodologia consistiu na dispersão dos solos que tem por finalidade a destruição dos agregados do solo, transformando-os em partículas individualizadas, que deverão permanecer em suspensão estável propiciando a separação das frações areia, silte e argila. A separação foi realizada de acordo com metodologia de Gee e Bauder (1986) e de acordo com a Lei de Stokes, descrita por Lima e Luz (2001). Na separação das frações do solo é necessária a oxidação da matéria orgânica com a finalidade facilitar a dispersão da argila e a remoção de colóides orgânicos. Pesou em béquer de vidro, 30 g de TFSA e em banho-maria a 70°C realizou a remoção da matéria orgânica através da adição de pequenas quantidades de água oxigenada 30 volumes, agitando continuamente com bastão de vidro até o término da efervescência. Ao final, evaporou o excesso de água oxigenada até a formação de um resíduo seco.

O solo seco foi transferido para frasco de vidro com tampa utilizando 100 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ e colocou-se em agitador mecânico por 16 horas. Após agitação, o conteúdo passou por peneira com malhas de 0,05 mm, retendo-se a fração areia, o peneirado foi recolhido em provetas de 1000 ml. A fração areia foi lavada e colocada em béquer para secagem em estufa a 70 °C, após a secagem, foram acondicionadas em frascos identificados.

As provetas contendo a argila e silte foram completadas com água deionizada para separação das frações por sedimentação com base na lei de Stoke (a velocidade de sedimentação das partículas de silte a 25 °C é de 1 cm a cada 42

minutos). Após o tempo necessário para realizar a sedimentação do silte, com o uso de um sifão, transferiu-se a fração argila para baldes. Em seguida, completou-se a provetas utilizando água pH 10 (1 g de Na_2CO_3 em 10 L de água) e realizou-se a agitação da suspensão.

A fração argila armazenada nos baldes foi floculada através do ajuste do pH da suspensão para 4 utilizando-se HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Após a decantação da argila, retirou o excesso de água com o uso de sifão e transferiu-se a argila para béquer com revestimento de saco plástico para a secagem em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a secagem triturou-se a argila em almofariz e acondicionou-se em frascos.

O sifonamento foi realizado até a suspensão sobrenadante ficar clara, depois disso, a fração silte foi transferida para um béquer com revestimento de saco plástico para a secagem em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. A dispersão e separação das frações do solo foram realizadas em duplicadas.

4.5 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS

4.5.1 Íons metálicos disponíveis

Os íons metálicos disponíveis são aqueles que estão associados às frações lábeis dos solos e que podem ser facilmente disponíveis ao ambiente. Por isso, utilizou-se na extração a solução extratora de Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) de acordo com o Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 2017).

Onde, 5 g de TFSA foram transferidos para Erlenmeyer de 50 mL e adicionou-se 25 mL da solução extratora Mehlich-1, em seguida, adicionou-se em agitador mecânico horizontal por 5 minutos e filtrou-se imediatamente a suspensão. O extrato filtrado foi determinado em espectrometria de absorção atômica de chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometer* – FAAS), marca Variam e modelo *Spectra AA-220*, utilizando-se as condições experimentais adequadas para cada elemento de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Condições experimentais de medida dos íons metálicos no FAAS.

Metais	λ (nm)	i (mA)	Fenda (nm)	Chama
Al	309,3	10	0,5	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Cd	228,8	4	0,5	Ar/C ₂ H ₂
Cr	357,9	7	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Cu	324,8	4	0,5	Ar/C ₂ H ₂
Fe	248,3	5	0,2	Ar/C ₂ H ₂
K	766,5	-	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Mg	766,5	-	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Mn	279,5	5	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Na	589,0	-	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Ni	232,0	4	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Pb	283,3	10	0,5	Ar/C ₂ H ₂
Zn	213,9	5	1,0	Ar/C ₂ H ₂

Legenda: FAAS – Espectrofotômetro Absorção Atômica com Chama; λ (nm) – Comprimento de onda em Nanômetros; i (mA) – Corrente da Lâmpada em Miliampère; Fenda (nm) – Passagem da chama; N₂O – Óxido Nitroso; Ar – Ar atmosférico; C₂H₂ – Acetileno.

Fonte: Aatoria própria (2019).

4.5.2 Íons metálicos pseudototais

Embora não seja capaz de se extrair os teores totais dos íons metálicos devido às partes praticamente indisponíveis é possível obter teores próximos do total, denominado pseudototal. Desta forma, utilizamos o método da USEPA 3051a (USEPA, 2007). Onde é empregada uma digestão ácida que dissolvem elementos pseudototais da amostra para obtenção dos íons de interesse.

Para a digestão foi transferido aos tubos de teflon, 0,4000 g de amostra pulverizada juntamente com 9 mL de ácido nítrico concentrado e 3 mL de ácido clorídrico concentrado. Os tubos foram fechados e levados ao forno de micro-ondas (MARS 6 CEM), potência 1200 W. A mistura foi aquecida por 15 minutos na rampa de aquecimento até atingir a temperatura de 175°C, a temperatura manteve-se por mais 4 min e 30 s. Após o resfriamento as amostras foram filtradas com papel de filtro de faixa lenta. Posteriormente os extratos foram analisados por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), marca Varian e modelo spectra AA-220, utilizando-se as condições experimentais adequadas para cada elemento de acordo com a Tabela 7.

4.5.3 LD, LQ e controle de qualidade

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados pelas equações (8) e (9) (ANVISA, 2017).

$$LD = \frac{3,3 \times s}{b1} \quad (8)$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{b1} \quad (9)$$

Onde s é o desvio padrão da leitura de 10 brancos e $b1$ o coeficiente angular da reta obtida através da curva de calibração de cada elemento.

Utilizou-se o Material de Referência Certificado CRM 049 Trace Metals – Sandy Clay I (CRM, 2016), para o controle de qualidade das análises dos íons pseudototais da fração TFSA, visto que o RCM é para solos como um todo, não sendo ideal utilizá-lo nas demais frações.

4.5.4 Determinação dos valores de referência de qualidade (VRQ)

De acordo com a Resolução CONAMA N° 420 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009), o VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias (BRASIL, 2009).

Desta forma, para o cálculo do VRQ detectou-se e excluiu os valores extremos (*outliers*) superiores (OS) e inferiores (OI) através do percentil 75 (P75) e percentil 25 (P25) das concentrações de cada elemento, de acordo com as equações (10) e (11) (REIMANN; GARRETT, 2005; ANDER *et al.*, 2013):

$$OS = P75 + 1,5 \times (P75 - P25) \quad (10)$$

$$OI = P25 - 1,5 \times (P75 - P25) \quad (11)$$

Após a exclusão dos *outliers* os VRQ foram calculados para o percentil 75 e percentil 90, os elementos em que parte dos resultados foram inferiores ao limite de quantificação praticável (LQP), consideraram-se como resultado na matriz de dados o valor LQP/2, de acordo com a Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009).

4.6 ANÁLISE MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA

As amostras de argila foram moídas em almofariz e montadas em placas de Koch (amostras não orientadas) para a identificação dos minerais por difratometria de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW 1050/70, com velocidade do goniômetro de $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, e amplitude de varredura de 3 a $60^\circ 2\theta$. O goniômetro é equipado com tubo de cobre e filtro de níquel, e utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, e foi operado em 40 mA e 40 kV.

A identificação dos minerais resultantes do DRX foi realizada utilizando-se as tabelas do livro: *Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks* (CHEN, 1977).

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos foram analisados de acordo com a estatística descritiva para a caracterização das variáveis estudadas. Análises de componentes Principais (ACP) foram utilizadas para verificar a interação entre as variáveis estudadas (associação de variáveis) e reduzir a dimensão dos dados obtidos. A associação entre as variáveis foi feita através de correlação de *Pearson* com nível de confiança de 95%. Os resultados foram distribuídos de acordo com as classes de solo em gráficos do tipo barras. Todas as análises foram realizadas utilizando-se o *software* STATISTICA 8.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SOLOS

Os resultados dos parâmetros de caracterização das amostras são apresentados na Tabela 8, com os valores médios totais e desvio padrão para os 16 solos amostrados, bem como, a média e desvio padrão separadamente para ambos os usos (agrícola e mata).

O pH dos solos variou de ácido a neutro, com predomínio de solos moderadamente ácidos, a média foi de 5,02 para solos agrícolas e 4,97 para solos de mata. Bocardi (2019) reportou resultados semelhantes ao analisar solos de mata da BP3. Foi realizado o teste de Student (t) para a comparação das médias dos valores de pH dos solos de mata e agricultura, para isso, verificou-se a normalidade dos dados de acordo com Shapiro-Wilks, onde o $W_{\text{calculado}}$ (0,904) foi maior que o W_{tabelado} (0,8870), desta forma, os dados são normalmente distribuídos para o nível de confiança de 5%. Além disso, foram comparadas as variâncias de acordo com o teste de Ficher (f), sendo consideradas heterocedásticas (variabilidade pode ser considerada diferente) ($F_{\text{calculado}}$ 0,791 > F_{tabelado} 0,264). Para o teste de Student não foi possível aceitar a hipótese de nulidade ao nível de significância de 5% (p-valor 0,87 > 0,05) ou seja, é possível afirmar que existem diferenças significativas entre o pH dos solos de mata solos de agricultura.

Desta forma, os solos de agricultura apresentaram valores de pH mais elevados em relação aos solos de mata. De acordo com Guerra (2018), os solos brasileiros de mata são considerados ácidos em decorrência das ações de intemperismo e material originário. Em locais de alta precipitação isso se intensifica dada a remoção de cátions de caráter básico do complexo de troca, como Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} e Na^{+} e acúmulo de cátions de caráter ácido Al^{+3} e H^{+} . Além disso o H^{+} é constantemente produzido como resultado de mineralização de compostos orgânicos do solo e intemperismo de silicatos. Em solos agrícolas, a acidez ocorre pela absorção e remoção dos cátios básicos pelas plantas, aliado a manejos inadequados dos solos, uso de fertilizantes e oxidação da matéria orgânica, corroborando com os resultados obtidos.

Tabela 8: Parâmetros de caracterização para os 16 solos coletados da fração TFSA.

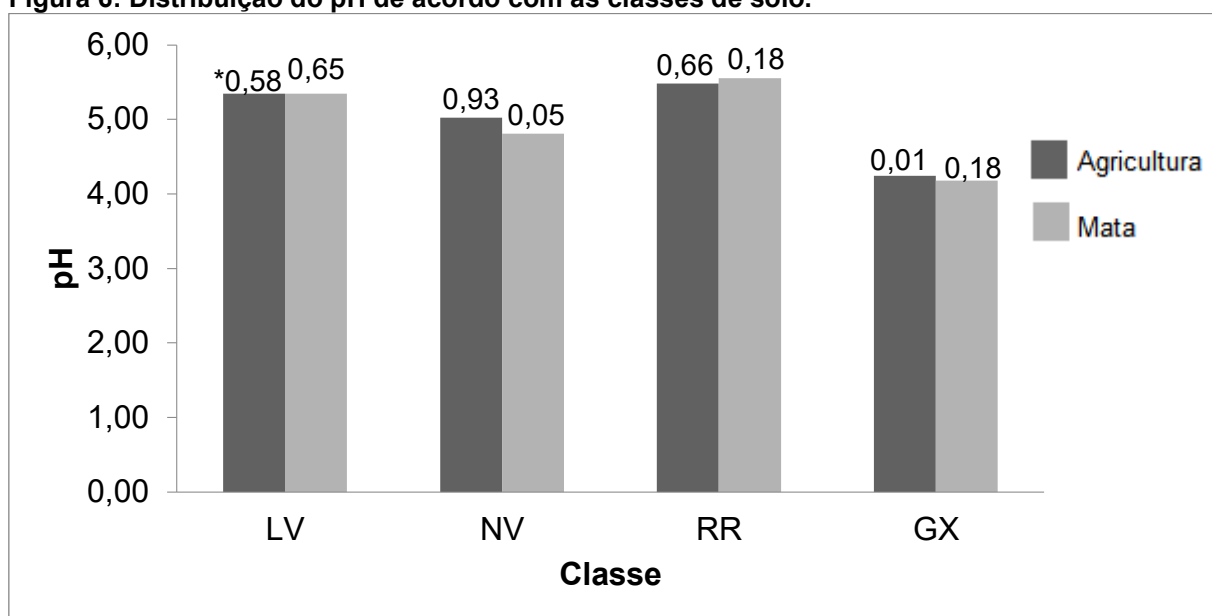
Ponto	Solo	Uso do solo	pH (Kcl)	CO (g Kg ⁻¹)	MO (g Kg ⁻¹)	Pd (mg Kg ⁻¹)	CTC - pH 7 (cmol _c Kg ⁻¹)	S (cmol _c Kg ⁻¹)	V (%)	Areia (g Kg ⁻¹)	Argila (g Kg ⁻¹)	Silte (g Kg ⁻¹)
1	RR	Agricultura	5,95	20,92	36,06	14,32	9,24	6,11	66,11	28,80	456,43	514,76
2	RR	Agricultura	5,02	26,53	45,75	8,55	12,61	4,82	38,26	19,03	355,30	625,67
3	NV	Agricultura	4,37	25,76	44,42	21,75	13,99	2,48	17,70	6,32	496,53	497,15
4	NV	Agricultura	5,68	21,52	37,10	26,21	9,29	4,55	48,99	6,58	533,01	460,41
5	LV	Agricultura	4,94	20,55	35,43	5,68	11,14	4,20	37,71	16,53	600,22	383,25
6	LV	Agricultura	5,75	27,91	48,12	34,71	10,64	5,64	53,05	17,06	481,65	501,29
7	GX	Agricultura	4,24	19,39	33,44	6,49	11,54	0,96	8,31	12,95	318,08	668,96
8	GX	Agricultura	4,25	26,63	45,90	36,85	9,43	6,21	65,87	19,78	459,21	521,01
9	RR	Mata	5,68	36,54	63,00	3,63	18,02	11,76	65,24	27,81	217,07	755,12
10	RR	Mata	5,43	33,95	58,53	2,39	11,50	5,41	47,02	66,79	314,68	618,53
11	NV	Mata	4,78	26,31	44,54	1,57	11,77	2,46	20,89	41,34	422,14	536,53
12	NV	Mata	4,84	22,24	38,34	1,11	10,79	2,83	26,23	139,78	497,26	362,96
13	LV	Mata	5,80	42,77	73,74	3,61	12,54	6,87	54,79	29,70	576,12	394,18
14	LV	Mata	4,89	30,52	52,62	1,80	11,90	4,20	35,27	23,07	534,19	442,74
15	GX	Mata	4,31	33,08	57,02	1,19	16,03	3,33	20,79	20,27	368,24	611,49
16	GX	Mata	4,06	52,56	90,61	7,30	16,80	1,57	9,32	35,27	259,66	705,07
Média Total	-	Agri./Mata	5,00	29,20	50,29	11,07	12,33	4,59	38,47	31,94	430,61	537,45
DP Total	-	Agri./Mata	0,64	8,96	15,47	12,13	2,64	2,58	19,78	32,27	113,90	117,19
Média	-	Agricultura	5,02	23,65	40,78	19,32	10,98	4,37	42,00	15,88	462,55	521,56
DP	-	Agricultura	0,70	3,37	5,81	12,48	1,71	1,83	20,98	7,37	90,91	89,83
Média	-	Mata	4,97	34,75	59,80	2,83	13,67	4,80	34,94	48,00	398,67	553,33
DP	-	Mata	0,63	9,51	16,51	2,06	2,81	3,28	19,23	39,85	131,15	144,15

Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; pH – Potencial Hidrogeniônico; MO – Matéria orgânica; CO – Carbono orgânico; P_d – Fósforo disponível; CTC – Capacidade de Troca de Cátions; S – Somatório de bases trocáveis; V% – Potencial de saturação por bases; DP – Desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2019).

A distribuição dos valores de pH de acordo com as classes de solo está apresentada na Figura 6. Os Latossolos são, em geral, solos fortemente ácidos e os Neossolos, ácidos a moderadamente ácidos (EMBRAPA, 2018), em concordância com os resultados obtidos, pH 5,3 e 4,9, respectivamente. Os Neossolos e Gleissolos foram classificados como moderadamente e extremamente ácidos, respectivamente. A acidez mais extrema nos Gleissolos pode estar relacionada as condições anaeróbicas que favorecem a produção de ácidos orgânicos oriundos da decomposição do material orgânico (BOHNEN *et al.*, 2005), e elevados teores de acidez potencial.

Figura 6: Distribuição do pH de acordo com as classes de solo.

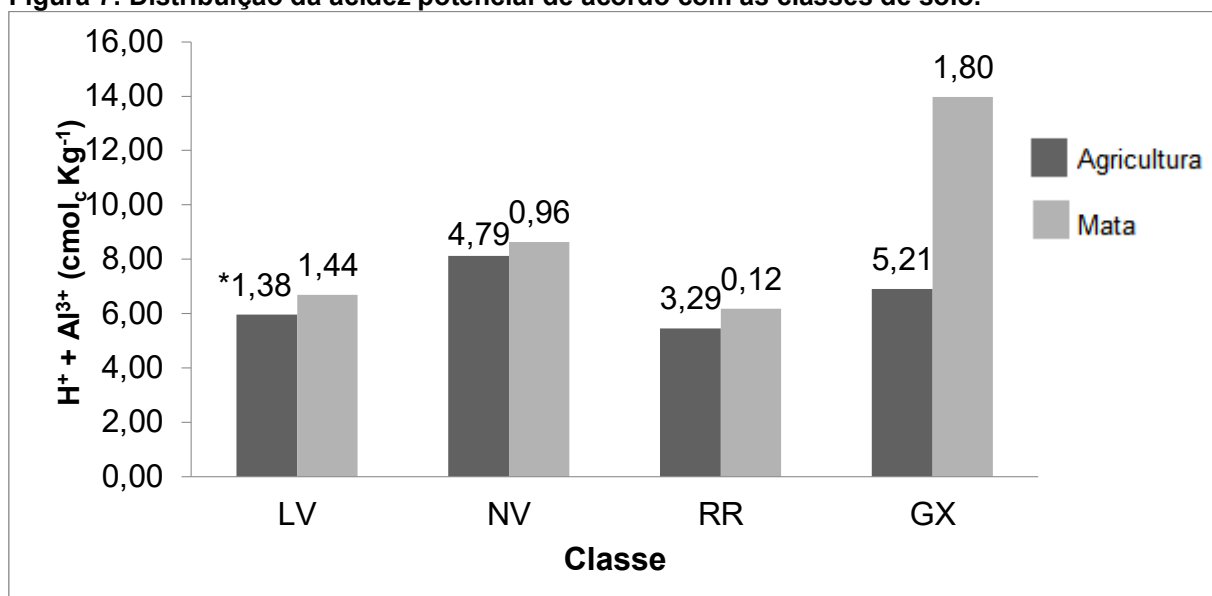


Legenda: *desvio Padrão.

Fonte: autoria própria, 2019.

Para a saturação por bases (V%), 68,75% dos solos apresentaram V% abaixo de 50% para ambos os usos (agricultura e mata), mostrando a baixa fertilidade dos solos. A média total foi de 38,47%, sendo, 42,00% e 34,94% em média para os solos agrícolas e de mata, respectivamente (Tabela 8). A média da CTC para as 16 amostras foi de 12,33 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, 13,67 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ para solos de mata e 10,98 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ para os solos agrícolas. Prevaleceu uma maior CTC para os solos de mata em virtude de maiores concentrações de acidez potencial (H^+ e Al^{+3}) (Figura 7).

Figura 7: Distribuição da acidez potencial de acordo com as classes de solo.

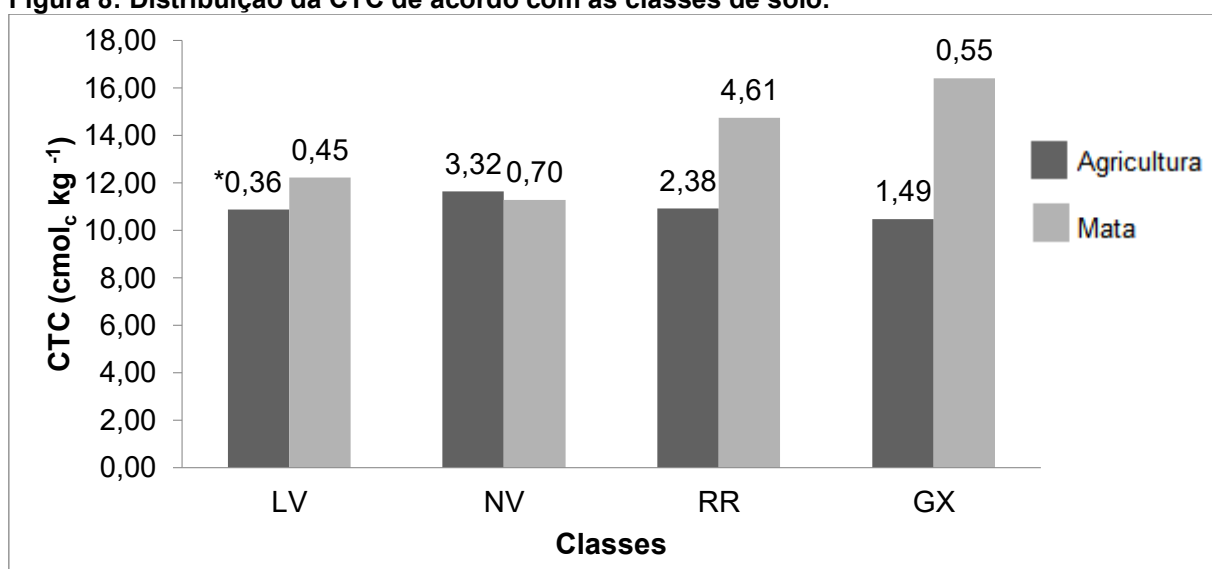


Legenda: *desvio Padrão.

Fonte: autoria própria, 2019.

Os Latossolos são, em geral, solos com baixa saturação por bases e distróficos ($V\% > 50$), ou seja, de baixa fertilidade, com CTC no horizonte subsuperficial inferior a $17 cmol_c kg^{-1}$ (EMBRAPA, 2018), de acordo com os resultados obtidos, onde a CTC apresentou teores inferiores a $13 cmol_c kg^{-1}$ em ambos os usos (agricultura e mata) (Figura 8), baixa saturação por bases (Figura 9) e $V\% > 50\%$ (Figura 10).

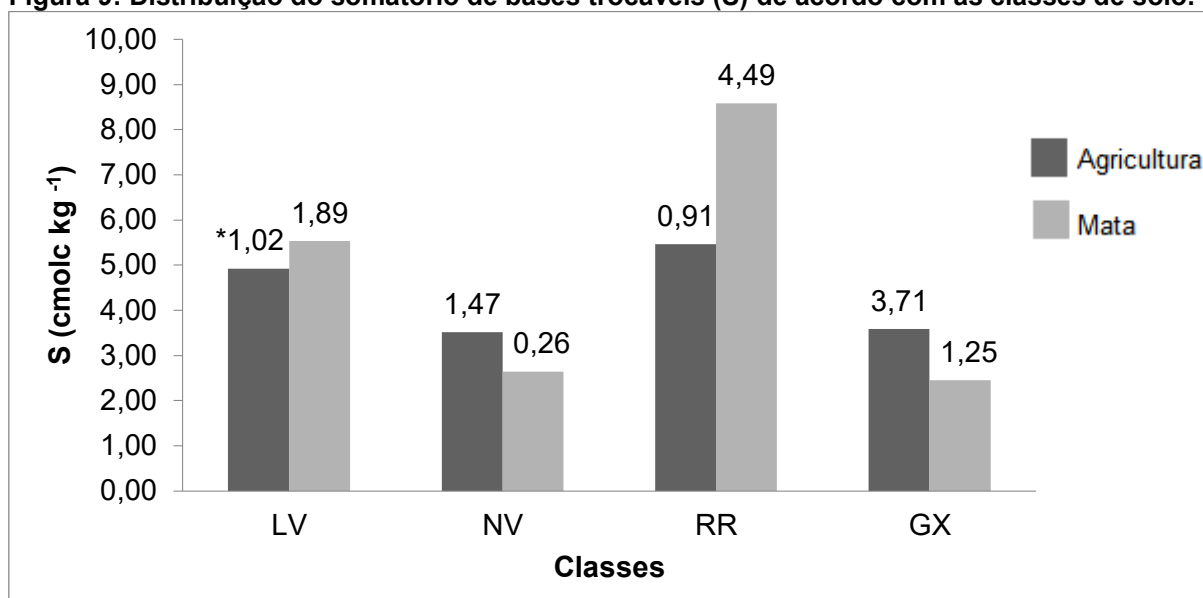
Figura 8: Distribuição da CTC de acordo com as classes de solo.



Legenda: *desvio Padrão.

Fonte: autoria própria, 2019.

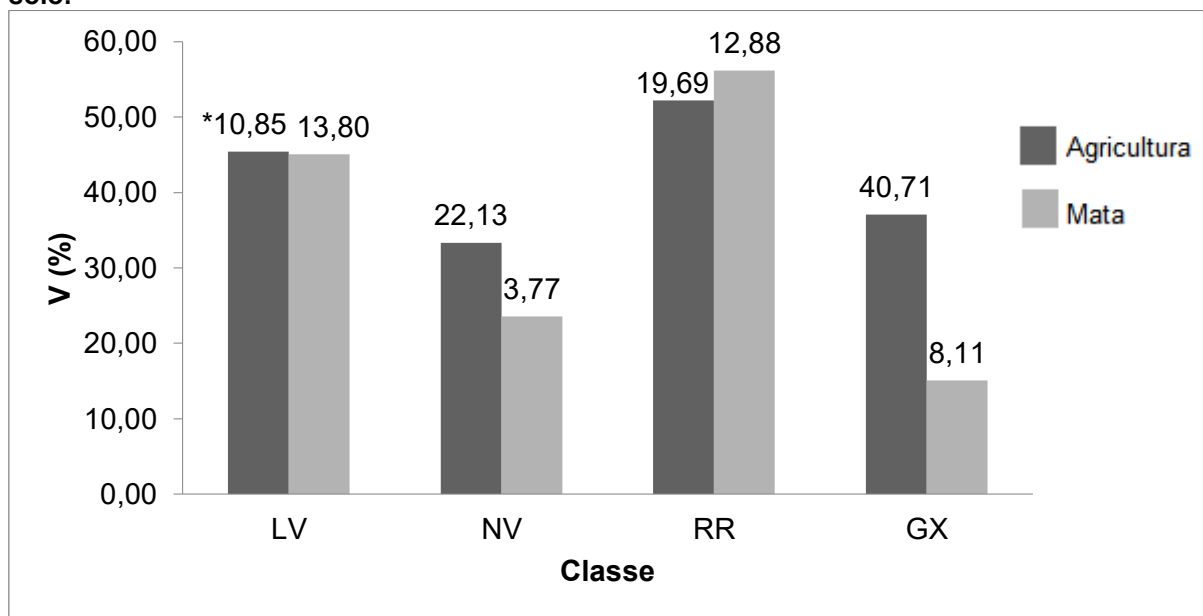
Figura 9: Distribuição do somatório de bases trocáveis (S) de acordo com as classes de solo.



Legenda: *desvio Padrão.

Fonte: autoria própria, 2019.

Figura 10: Distribuição do potencial de saturação por bases (V%) de acordo com as classes de solo.



Legenda: *desvio Padrão.

Fonte: autoria própria, 2019.

A CTC em solos agrícolas e de mata tiveram diferenças significativas entre as médias (p -valor $0,04 < 0,05$) ao nível de significância de 5% (teste t), nos solos de mata houve um teor mais elevado de $14 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e nos solos de agricultura o teor ficou em torno de $11 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Os valores de CTC são normalmente distribuídos $W_{\text{calculado}} (0,902) > W_{\text{tabelado}} (0,887)$ ao nível de significância de 5%

de acordo com Shapiro-Wilks, e de acordo com o teste de Fisher (f), $F_{\text{calculado}} (2,70) < F_{\text{tabelado}} (3,78)$, as variâncias são consideradas homocedásticas (possuem variabilidade semelhantes ao nível de significância de 5%).

Os Gleissolos e Neossolos apresentaram os teores mais elevados de CTC. Estes teores elevados foram influenciados por dois fatores distintos, nos Neossolos pela alto teor de cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) confirmado pelo $V\% > 50$ (Figura 10) e altos teores de S (Figura 9), demonstrando o caráter eutrófico dos mesmos. Nos Gleissolos pelos altos valores de acidez potencial (Figura 7) resultante das condições de hidromorfismo dos mesmos, evidenciando o seu caráter distrófico ($V\% < 50$) (Figura 10).

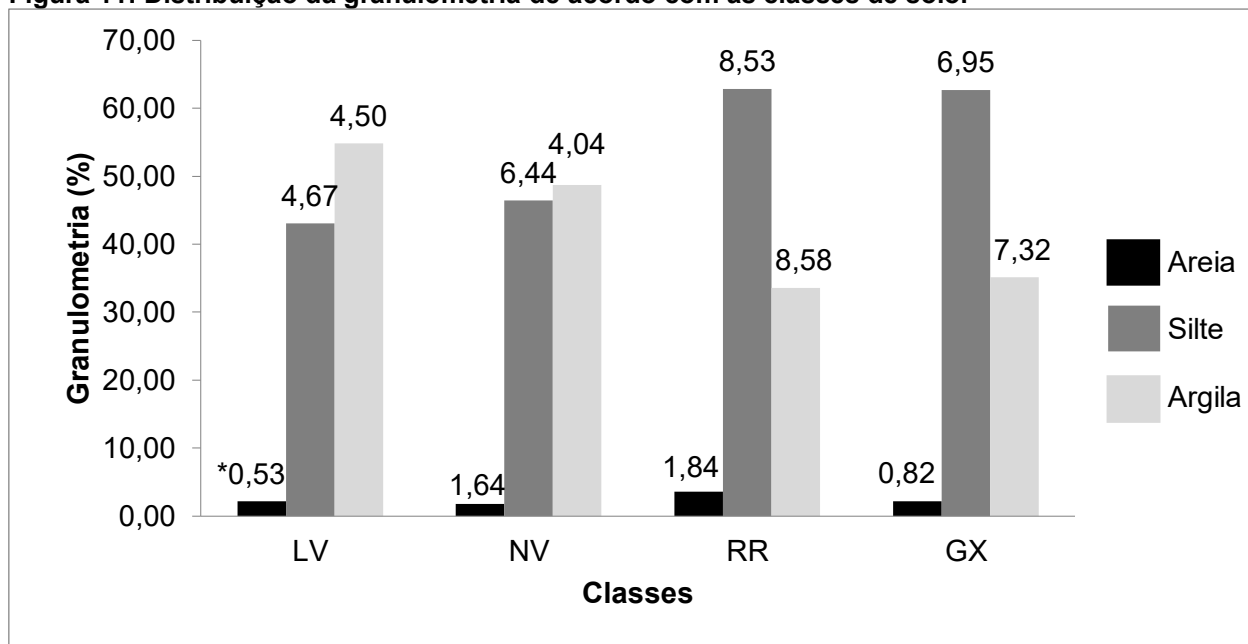
Houve uma predominância das texturas argilosa e muito argilosa (77,8%), e de menor predominância, a textura siltosa (22,2%), de acordo com o grupamento textural da EMBRAPA (2018). A predominância da textura argilosa demonstra o alto grau de intemperismo e elevado desenvolvimento pedogenético dos solos da região (BOCARDI, 2019; ROCHA *et al.*, 2016). Os atributos referentes à textura do solo foram somente separados de acordo com a classe de solo (Figura 11), por serem umas das características físicas mais estáveis do solo.

Os Neossolos apresentaram os maiores teores de areia e os Latossolos e Nitossolos apresentaram os menores teores (Figura 11). Os teores de areia superiores nos Neossolos se justificam pelas alterações menos expressivas no material de origem, já os Latossolos e Nitossolos possuem alterações mais enérgicas com predomínio de frações mais finas (EMBRAPA, 2018).

Em relação ao percentual de argila (Figura 11), os Latossolos e Nitossolos foram os que apresentaram os maiores teores dentre as classes de solo analisadas. Os Latossolos e Nitossolos apresentam textura argilosa ou muito argilosa (teores de argila iguais ou superiores a 350 g kg^{-1} de TFSA) (EMBRAPA, 2018), em conformidade com os resultados obtidos. Os Latossolos e Nitossolos foram classificados como argilosos por apresentarem em média 54,80% e 48,72% de argila, respectivamente. Os Neossolos e Gleissolos apresentaram menores teores de argila em relação as demais classes. De acordo com Lier (2010) somente solos mais jovens possuem elevada proporção de silte e baixos teores de argila. Os baixos teores de silte nos Latossolos e Nitossolos (Figura 11) estão associados ao

avançado estágio de intemperização, como resultado de enérgicas transformações no material constitutivo (EMBRAPA, 2013).

Figura 11: Distribuição da granulometria de acordo com as classes de solo.



Legenda: *desvio Padrão.

Fonte: autoria própria, 2019.

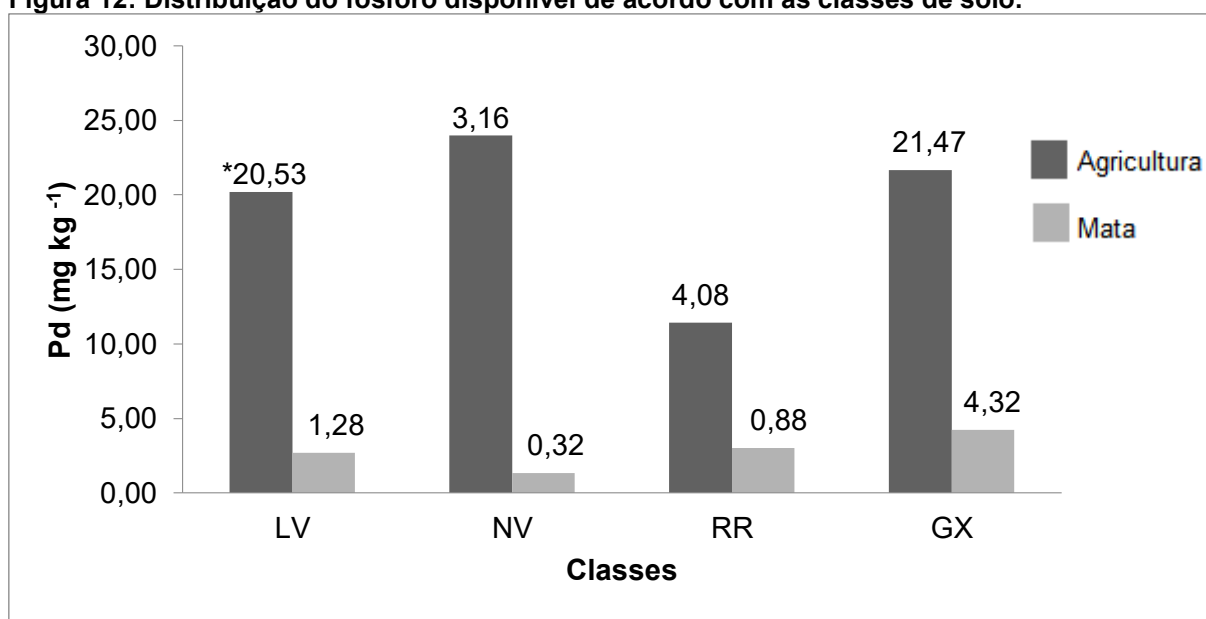
O teor de fósforo disponível (Tabela 8) do solo corresponde ao utilizado pelas plantas, os valores médios de fósforo disponíveis para as 16 amostras foi de $11,07 \text{ mg kg}^{-1}$. Entre os diferentes usos do solo houve uma grande variação entre as médias ($p\text{-valor } 0,001 < 0,05$) ao nível de significância de 5% (teste t), sendo $19,32 \text{ mg kg}^{-1}$ para os solos de agricultura e $2,83 \text{ mg kg}^{-1}$ para os solos de mata. Os valores de fósforo disponível são normalmente distribuídos $W_{\text{calculado}} (0,933) > W_{\text{tabelado}} (0,887)$ ao nível de significância de 5% de acordo com Shapiro-Wilks, e de acordo com o teste de Fisher (f), $F_{\text{calculado}} (0,02) < F_{\text{tabelado}} (0,3)$ as variâncias são consideradas homocedásticas (possuem variabilidade semelhantes ao nível de significância de 5%).

Os baixos teores fósforo em solos de mata podem estar relacionados com o grau de intemperismo, gênese dos solos e remoção pelas plantas (BOCARDI, 2019). Os solos brasileiros possuem alto grau de intemperismo resultando em solos ácidos e de baixa disponibilidade de fósforo, uma vez que, seus teores em solos tropicais e subtropicais são relativamente altos, mas a fração disponível é baixa, justificando o

baixo teor em solos de mata e a necessidade de adubação fosfatada em áreas agrícolas, o que também justifica os altos níveis de fósforo encontrados nestes locais.

Dentre as classes de solo, os Gleissolos e Neossolos apresentaram os maiores teores de fósforo disponível em solos naturais (Figura 12), isso pode estar relacionado com o grau de intemperismo dos solos. Em solos jovens e nos moderadamente intemperizados, como nos Neossolos e Gleissolos, ainda ocorre fósforo em minerais primários, ou na forma mineral, adsorvida fracamente aos minerais secundários. Em contrapartida, em solos altamente intemperizados, como Latossolos e Nitossolos, ocorre o predomínio de fósforo na forma inorgânica ligada fortemente (SANTOS, GATIBONI E KAMINSKI, 2008). Essas características justificam os altos teores de fósforo disponível nos Neossolos e Gleissolos e os teores inferiores em Latossolos e Nitossolos. Além disso, os altos teores de fósforo disponível nos Gleissolos podem estar ligados ao ambiente de redução existente nestes solos, pois, o fósforo fica adsorvido nos óxidos e no ambiente de redução ocorre a dissolução destes óxidos que resulta na liberação do fósforo adsorvido.

Figura 12: Distribuição do fósforo disponível de acordo com as classes de solo.



Legenda: *desvio Padrão.

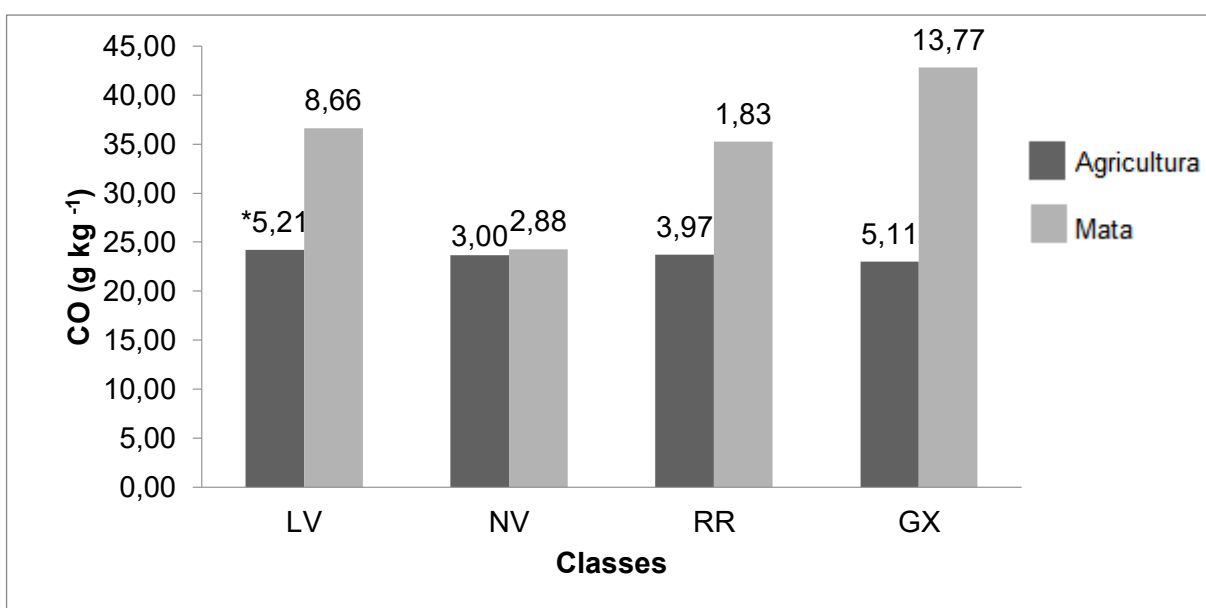
Fonte: autoria própria, 2019.

Em solos agrícolas, houve elevado teor de fósforo disponível nos Latossolos Nitossolos e Gleissolos, isso se deve ao período em que a lavoura se encontrava, ou

seja, este aumento está relacionado ao plantio recente de milho, onde ocorre adubação fosfatada e conseqüentemente aumento nos teores de fósforo nestes pontos. Os locais de coleta dos Neossolos haviam passado por uma recente colheita de soja, por isso os teores nestes pontos são inferiores aos demais.

O valor médio de carbono orgânico é de 29,20 g kg⁻¹ para os 16 solos estudados, 34,75 g kg⁻¹ e 23,65 g kg⁻¹ para os solos de mata e agrícolas, respectivamente. Ou seja, o teor de carbono orgânico nos solos de mata é superior aos solos de agricultura (Figura 13).

Figura 13: Distribuição do carbono orgânico (CO) de acordo com as classes de solo.



Legenda: *desvio Padrão.

Fonte: autoria própria, 2019.

Para confirmar, foi realizado o teste de Student (t) para a comparação das médias dos valores de CO, para isso, verificou-se a normalidade dos dados de acordo com Shapiro-Wilks, onde o Wcalculado (0,939) foi maior que o Wtabelado (0,8870), desta forma, os dados são normalmente distribuídos para o nível de confiança de 5%. Além disso, foram comparadas as variâncias de acordo com o teste de Fisher (f), sendo consideradas heterocedásticas (Fcalculado 7,96 > Ftabelado 3,78). Rejeitou-se a hipótese de nulidade ao nível de significância de 5% (p-valor 0,01 < 0,05) para o teste de Student, ou seja, é possível afirmar que existe diferenças significativas entre os teores de CO dos solos de mata e solos de agricultura.

Os teores de CO tiveram uma diminuição entre 2,61% e 46,26% do CO dos solos de mata para os solos agrícolas. Romão (2013) também identificou uma redução dos teores de CO em solos sob mata com os de agricultura, o autor identificou uma redução de 30,91% do primeiro para o segundo. Os Gleissolos de agricultura e mata apresentaram valores ligeiramente superiores de CO em relação aos demais solos, característica intrínseca ao tipo de solo, que são típicos de áreas de várzeas e com frequentes depósitos de partículas minerais.

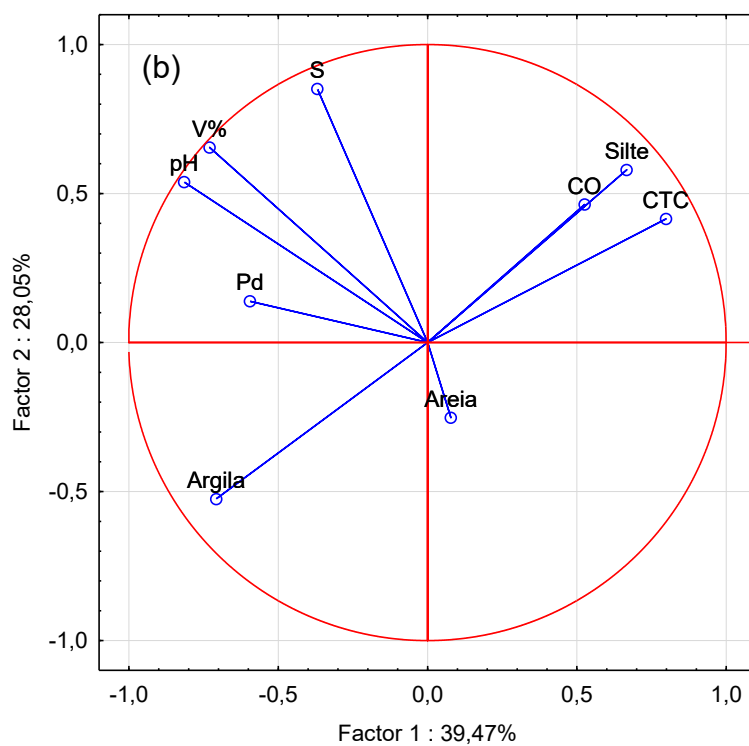
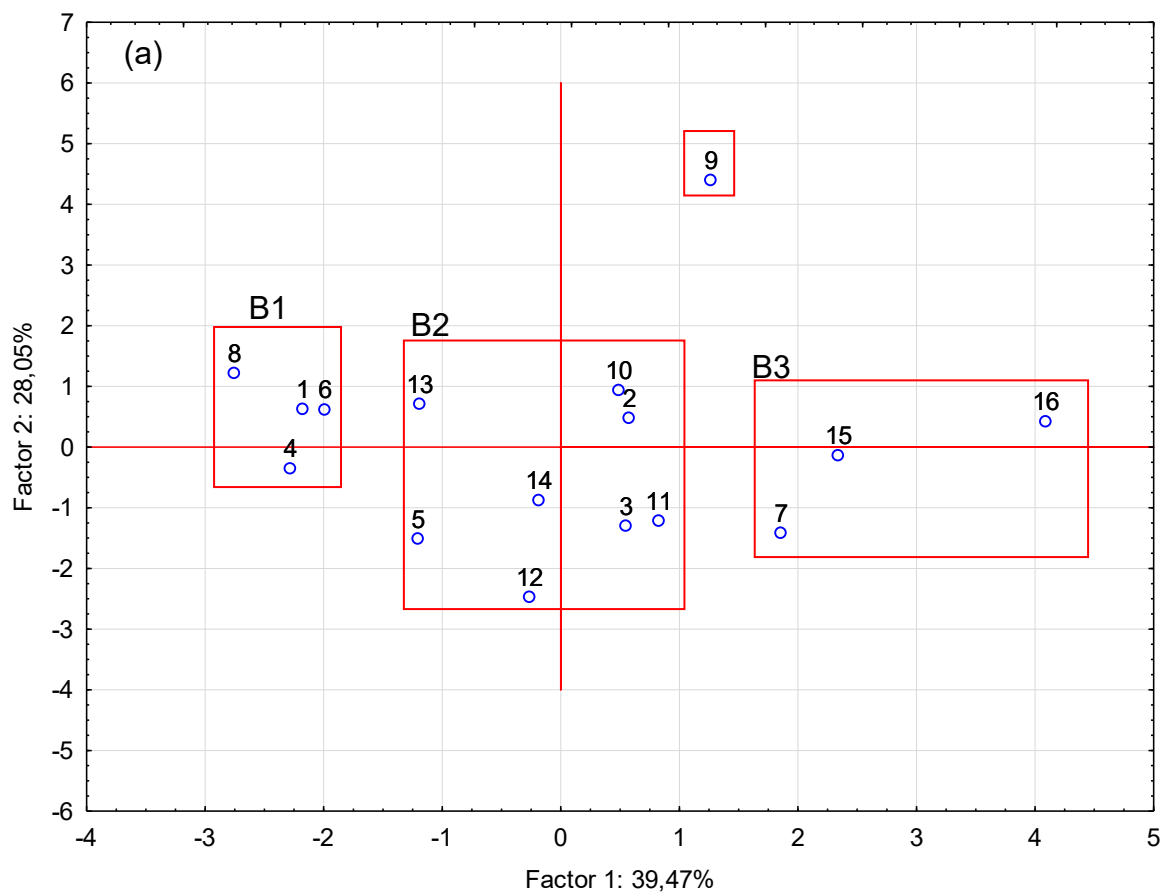
Os valores médios de matéria orgânica seguem o mesmo padrão em relação ao carbono orgânico e as justificativas para os teores de carbono orgânico também são válidas para a matéria orgânica. Os valores médios de matéria orgânica para as 16 amostras foram na ordem de 50,19 g kg⁻¹, sendo em média 59,80 g kg⁻¹ e 40,78 g kg⁻¹ para os solos de mata e agrícolas, respectivamente.

Os resultados indicam um maior teor de matéria orgânica nos solos de mata, pois, nestes solos ocorre um ciclo equilibrado, onde a taxa de remoção da matéria orgânica é balanceada com a reposição natural, opostamente ocorre em solos de agricultura, onde a taxa de remoção excede a taxa natural de substituição. Anderson-Teixeira *et al.* (2009), citam a redução de entradas ou o aumento das perdas de carbono com as colheitas mais intensivas. No preparo do solo para a agricultura, ocorre a ruptura da estrutura dos macroagregados e interrupção dos fluxos que ocorrem em um sistema natural. Essa ruptura expõem a matéria orgânica do solo ao ataque da biomassa microbiana, que atuava como agentes ligantes dos microagregados. Desta forma, a ruptura dos agregados acarreta no aumento da atividade microbiana pelo aporte de oxigênio e aumento da oferta carbono, resultando no consumo de compostos orgânicos e aumento do fluxo de mineralização do carbono (LOSS *et al.*, 2015).

5.1.1 Análise dos componentes principais

A análise de componentes principais relacionou as variáveis: areia, silte, argila, pH, fósforo disponível (Pd), carbono orgânico (CO), capacidade de troca de cátions (CTC), somatório de bases trocáveis (S) e potencial de saturação por bases (V%); de acordo com a Figura 14 (a) e (b).

Figura 14: ACPS das 16 amostras de solos agrícolas e naturais do entorno do Parque Nacional do Iguaçu. (a) dispersão dos pontos, (b) variáveis com o círculo de autovetores.



Fonte: autoria própria (2019).

A ACP explicou 82,13% dos dados analisados. A Figura 14 (a) apresenta o gráfico de acordo com as amostras, e a Figura 14 (b) das variáveis analisadas. Nas ACPs, quanto mais próximos os pontos se posicionam, maiores são as suas semelhanças.

Foram analisadas as correlações entre as variáveis, na Tabela 9 encontram-se os valores de correlação (negativos e positivos), em destaque (negrito) as correlações significativas (p-valor > 0,05).

Tabela 9: Matriz de correlação de Pearson para os solos agrícolas e de mata.

Variável	pH	CO	Pd	S	CTC	V%	Areia	Argila
CO	-0,134							
Pd	0,491	-0,256						
S	0,757	0,166	0,116					
CTC	-0,478	0,680	-0,436	0,150				
V	0,967	-0,069	0,397	0,865	-0,317			
Areia	-0,055	0,014	-0,403	-0,097	-0,090	-0,103		
Argila	0,263	-0,405	0,256	-0,169	-0,623	0,177	-0,038	
Silte	-0,240	0,390	-0,138	0,176	0,630	-0,144	-0,238	-0,961

Legenda: em destaque (negrito) as correlações significativas (p-valor > 0,05).

Fonte: **Autoria própria (2019).**

Observa-se que as variáveis que mais se correlacionaram foram: pH com S e V%; CO com a CTC; S com V%; CTC com o percentual de argila (correlação inversa) e silte; e o percentual de argila com o percentual de silte (correlação inversa). Mesmo resultando uma correlação inversa entre CTC e argila, esta correlação não está adequada, pois, é na fração argila que encontramos o maior número de cargas que contribui para a elevação dos valores de CTC dos solos.

Os resultados obtidos das componentes principais, seus respectivos autovalores, porcentagens e autovetores (em negrito as variáveis que explicam as respectivas componentes principais) estão apresentados na Tabela 10. Foram identificados três componentes principais e o ajuste do modelo foi capaz de explicar 82,13% das variâncias das variáveis com autovalores maiores que 1 ($\lambda_i > 1$) e autovetores maiores que 0,7, justificando o uso da ACP para a redução do número de variáveis e aumento da discriminação de cada uma das novas componentes principais (CP). O primeiro componente explicou 39,47% da variabilidade das

características físicas e químicas dos solos. Este componente é constituído pelo pH (0,815), S (0,798), V% (0,730) e teor de argila (0,708). A proporção acumulada entre o primeiro componente e o segundo é de 67,52% da variabilidade, a CTC foi o que apresentou o maior escore (0,851), dentre as variáveis do segundo componente. O terceiro componente principal, com proporção acumulada em relação ao primeiro componente de 82,13% da variabilidade, o maior escore (0,835) foi relativo ao percentual de areia, dentre as características analisadas do terceiro componente principal.

Tabela 10: Estimativas dos autovalores (λ_i), das contribuições percentuais ($\% \lambda_i$) e os autovetores associados, envolvendo as características dos solos.

C.P.	Autovalores		Autovetores								
	λ_i	$\% \lambda_i$	pH	CO	Pd	S	CTC	V%	Areia	Argila	Silte
1	3,552	39,467	-0,815	0,526	-0,595	0,798	-0,368	-0,730	0,078	-0,708	0,667
2	2,524	28,049	0,539	0,463	0,139	0,415	0,851	0,655	-0,252	-0,525	0,580
3	1,315	14,612	-0,135	-0,207	0,606	-0,049	-0,253	-0,159	-0,835	-0,074	0,302
4	0,816	9,061	0,065	-0,522	0,041	-0,294	-0,053	0,021	0,344	-0,456	0,348
5	0,533	5,926	-0,078	-0,399	-0,454	0,097	0,219	0,048	-0,307	0,087	0,000
6	0,240	2,669	-0,108	-0,185	0,226	0,302	0,147	-0,046	0,140	0,046	-0,083
7	0,013	0,145	0,053	0,002	0,000	-0,012	0,041	-0,092	-0,004	0,001	0,000
8	0,006	0,071	0,051	-0,014	-0,009	0,039	-0,045	0,004	-0,001	0,001	-0,001

Legenda: C.P. – Componentes principais.

Fonte: **Autoria própria (2019).**

As amostras da ACP Figura 14a foram agrupada em três regiões distintas (B1, B2 e B3), além de um ponto isolado (ponto de amostragem 9). De acordo com a ACP, as amostras reunidas na região B1 (1, 4, 6 e 8) no eixo negativo de x e positivo de y, foi devido aos altos valores em relação aos demais solos de S (5,63 cmolc kg⁻¹), V% (58,50%) e pH (5,91). Trata-se de solos eutróficos (V% > 50%), por possuírem uma porcentagem maior de cargas negativas dos coloides ocupados por cátions básicos como Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ e K⁺ em relação aos cátions ácidos H⁺ e Al⁺³. Por isso, quanto maiores os valores de pH maior o valor S e o V%, resultados comprovados pelas correlações positivas de Pearson (Tabela 9), (r = 0,967), (r = 0,865), respectivamente.

O segundo grupo (B2) reuniu 50% das amostras e ficaram próximas aos eixos x e y (Figura 14a). Indicando que não houve grande variação entre si de

acordo com as variáveis analisadas. Estes solos foram semelhantes em decorrência dos altos teores de argila (Tabela 8). O terceiro grupo (B3) reuniu as amostras 7, 15 e 16, ambos Gleissolos, esses solos se diferenciaram dos demais pela alta CTC ($14,79 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) em virtude dos altos valores de acidez potencial ($12,84 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), ou seja, os coloides dos solos estão mais ocupados com cátions ácidos H^+ e Al^{+3} , justificando os baixos valores de pH. Essa relação inversa entre pH e acidez potencial, foi verificada por Bocardi (2019).

A amostra 9 situada no quadrante positivo de x e y ficou separada dos demais grupos por apresentar os maiores teores de: silte ($755,12 \text{ g kg}^{-1}$), S ($11,76 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e CTC ($18,02 \text{ g kg}^{-1}$); bem como, elevado teor de carbono orgânico ($36,54 \text{ g kg}^{-1}$), corroborando com os resultados da ACP (Figura 14b).

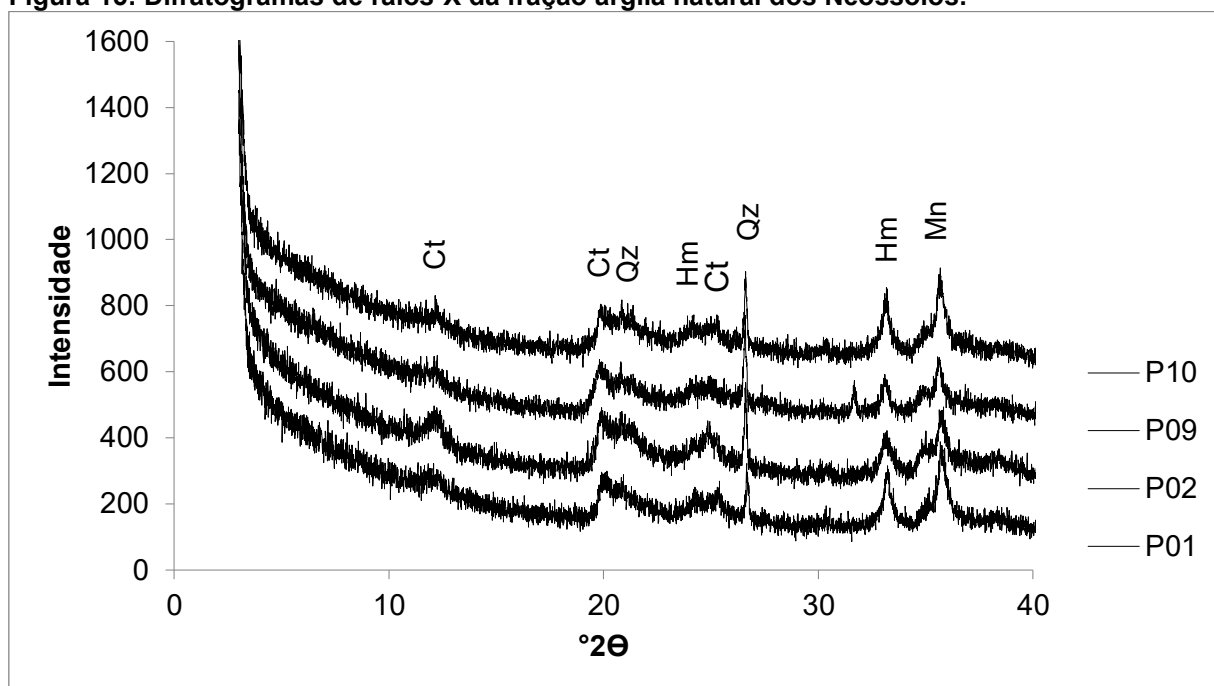
5.2 ANÁLISE MINERALÓGICA

Através da análise de difração de raios-X da argila natural é possível identificar os minerais presentes nessa fração. Na sequência encontram-se os difratogramas da fração argila natural para os Neossolos (Figura 15), Nitossolos (Figura 16), Latossolos (Figura 17) e Gleissolos (Figura 18).

As argilas naturais dos Neossolos, Latossolos e Nitossolos, apresentaram similaridade na composição mineralógica com maior frequência de caulinita, hematita, magnetita, quartzo, além de, gibbsita e micas. Gonçalves *et al.* (2018) ao analisarem solo de basalto da região de Londrina – Pr, verificaram a predominância de caulinita, gibbsita, vermiculita e óxidos de Fe – hematita e goethita. Teixeira *et al.* (2016), também verificaram a presença de quartzo, magnetita, caulinita, gibbsita e hematita em solos desenvolvidos de basalto. Resultados estes que corroboram com os resultados encontrados.

De acordo com Fontes, Camargo e Sposito (2001), a caulinita é o principal mineral silicatado em quantidade expressiva; goethita e hematita são os principais óxidos de Fe, e gibbsita é praticamente o único óxido de Al presente em solos com grau de intemperismo mais elevados, contudo, de modo geral, esses solos apresentam pequenas quantidades de minerais como micas e vermiculita.

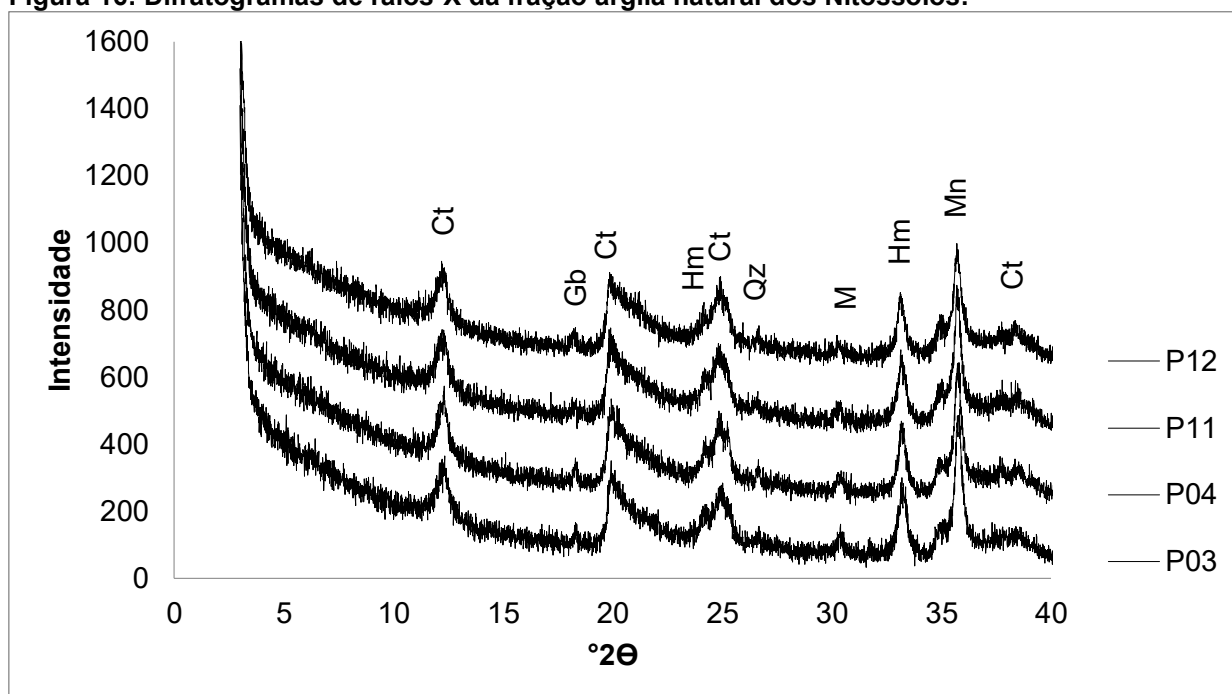
Figura 15: Difratogramas de raios-X da fração argila natural dos Neossolos.



Legenda: Ct – Caulinita, Hm – Hematita, Mn – Maghemita, Qz – Quartzo.

Fonte: autoria própria (2019).

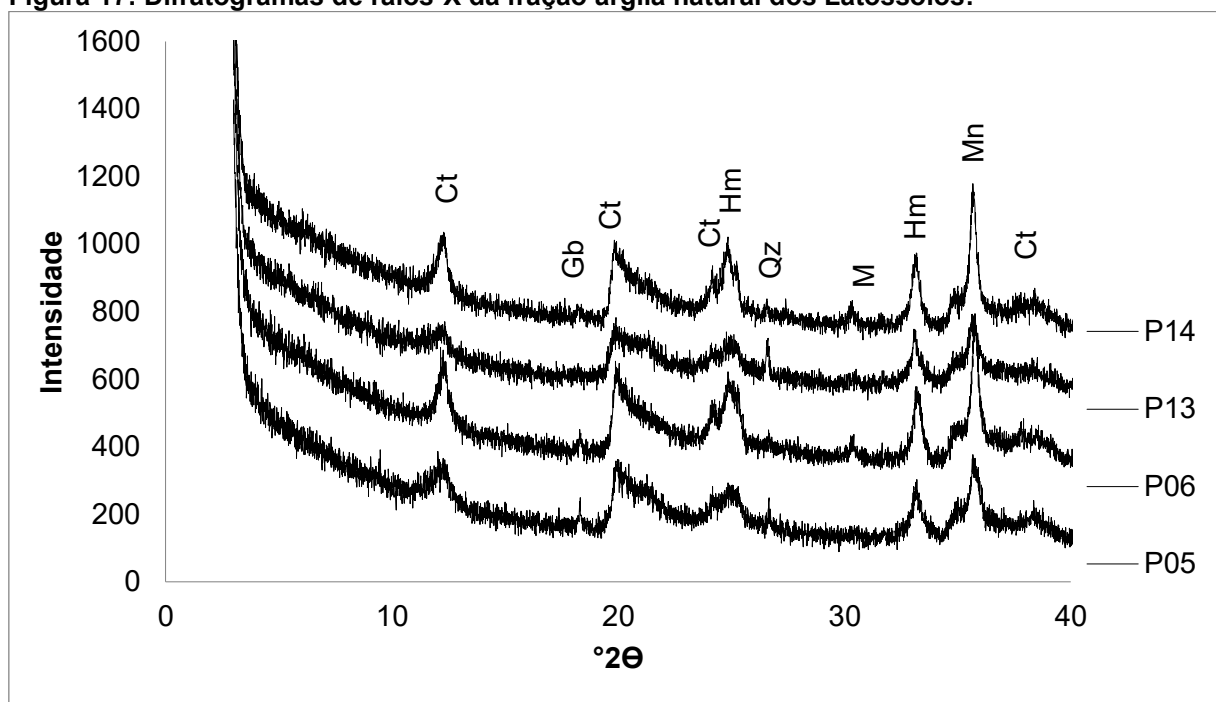
Figura 16: Difratogramas de raios-X da fração argila natural dos Nitossolos.



Legenda: Ct – Caulinita, Gb – Gibbsita, Hm – Hematita, M – Micas, Mn – Maghemita, Qz – Quartzo.

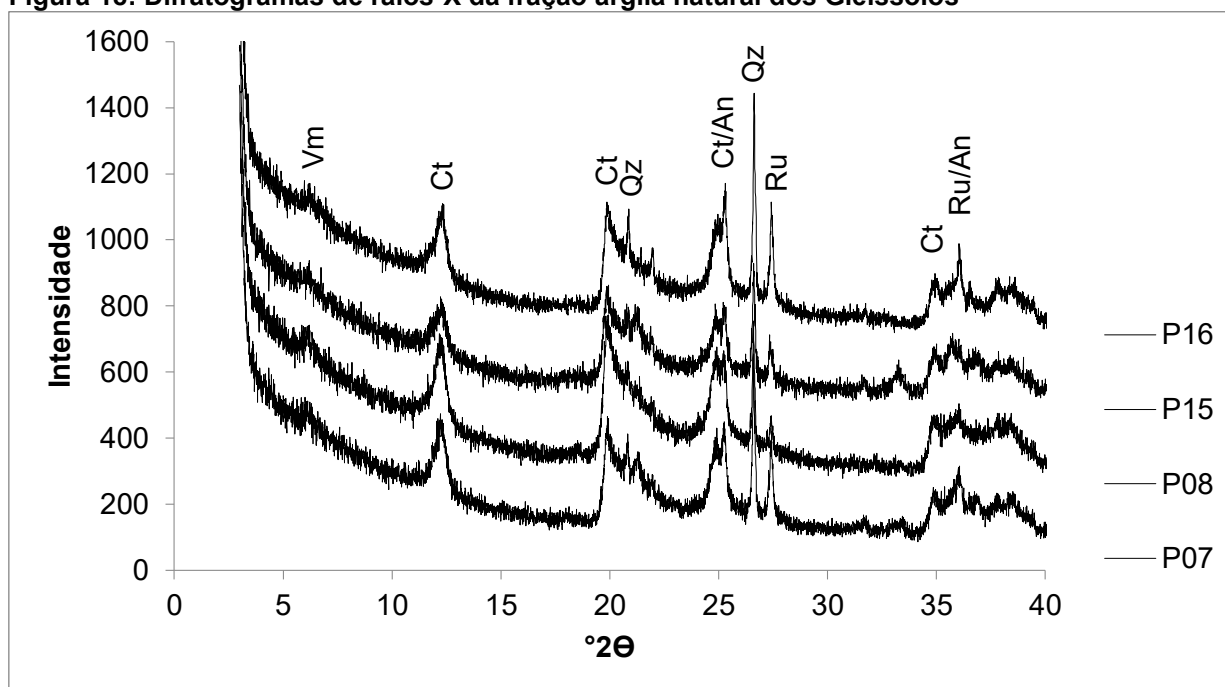
Fonte: autoria própria (2019).

Figura 17: Difratomogramas de raios-X da fração argila natural dos Latossolos.



Legenda: Ct – Caulinita, Gb – Gibbsita, Hm – Hematita, M – Micas, Mn – Maghemita, Qz – Quartzo.
 Fonte: autoria própria (2019).

Figura 18: Difratomogramas de raios-X da fração argila natural dos Gleissolos



Legenda: An – Anatásio, Ct – Caulinita, Qz – Quartzo, Ru – Rutilo, Vm – Vermiculita.
 Fonte: autoria própria (2019).

A caulinita é o principal representante dos argilominerais 1:1, está presente em todos os solos analisados. É um mineral da fração argila característico de solos

desenvolvidos sob condições tropicais úmidas e, sua formação não é exclusivamente a partir do intemperismo de minerais primários (MELO; ALLEONI, 2016). De acordo com Andrade *et al.* (2019), a formação da caulinita ocorre onde as perdas elementares prevalecem (ou seja, em direção aos horizontes superficiais), justificando a presença deste mineral em todas as classes de solo amostradas.

Os minerais hematita e maghemita foram identificados nas amostras, estes óxidos de Fe ocorrem naturalmente nos solos, porque, de acordo com Teixeira *et al.* (2016), em regiões tropicais e úmidas, ocorre intensa intemperização química, propiciando a dessilicação (perda de sílica) e ferralitização (concentração de óxidos de Fe). Esses minerais possuem alto poder de pigmentação e influem na coloração dos solos (cores vermelhas) típicas dos solos estudados. Além disso, a maghemita possui propriedade magnética, que pode ser facilmente detectadas com um ímã.

A gibbsita é um óxido de alumínio e um mineral pouco frequente, pois, onde ocorre o predomínio da caulinita, os teores de gibbsita são geralmente baixos. Sua origem pode ser por um processo rápido de intemperismo dos aluminossilicatos, ou por intemperismo longo e intenso, envolvendo inclusive a perda de sílica e bases da solução, favorecido por altas temperaturas e drenagem livre (JÚNIOR, 2000). Sua formação é característica das condições de formação de solos mais intemperizados, como Latossolos e Nitossolos, legitimando com os resultados obtidos.

O quartzo é um óxido de silício, mineral primário que está presente em praticamente todos os solos, pela sua resistência ao intemperismo e ocorrência generalizada em rochas ígneas. Além da caulinita e quartzo, nos Gleissolos verificou-se a presença de vermiculita, anatásio e rutilo, essa diferença se deve as propriedades e características intrínsecas à classe do solo. De acordo com Júnior (2000) o lençol freático elevado é a razão mais provável para explicar a presença de óxidos de Fe de pior cristalinidade, ou a ausência quase total dos óxidos de Fe, justificando a ausência destes minerais nos Gleissolos. O processo de gleização implica na manifestação de cores acinzentadas, devido à redução e solubilização de ferro (EMBRAPA, 2018). O rutilo e anatásio são óxidos de titânio e são minerais associados a rochas ígneas, nos solos, os óxidos de Ti podem ser herdados do material de origem ou, formados pelo intemperismo de minerais portadores de Ti (MELO; ALLEONI, 2016), justificando sua presença nos solos estudados.

5.3 TEORES NATURAIS DE METAIS E MACROELEMENTOS

Na Tabela 11 encontram-se os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada elemento analisado. Para Cd os teores foram baixos, principalmente nos Gleissolos, enquanto as leituras de Pb ficaram abaixo do LD em todos os solos.

Os valores de recuperação dos íons metálicos por meio de leitura do Material de Referência Certificado CRM 049 (CRM, 2016) listados na Tabela 11, podem ser considerados satisfatórios para os elementos: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, e Zn; com exceção do Pb que apresentou uma recuperação muito baixa, demonstrando que a metodologia analítica não se mostrou adequada para este elemento, assim, os teores nos solos também não seriam confiáveis, justificando os teores abaixo do LD para este elemento.

Tabela 11: Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) por FAAS e percentual de recuperação do CRM.

Metais	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg Kg ⁻¹)	Recuperação (%)
Al	2,611	7,912	69,23
Cd	0,028	0,084	78,89
Cr	0,074	0,225	59,24
Cu	0,036	0,110	99,18
Fe	0,075	0,227	104,11
K	0,133	0,403	78,87
Mg	0,020	0,059	92,90
Mn	0,014	0,043	102,91
Na	0,676	2,049	102,16
Ni	0,043	0,130	93,02
Pb	0,026	0,078	8,20
Zn	0,072	0,219	105,35

Fonte: autoria própria (2019).

As concentrações médias pseudototal para as frações TFSA, areia, silte e argila, e disponível para fração TFSA dos íons metálicos dos solos agrícolas e de mata no entorno e do Parque Nacional do Iguaçu, estão apresentados da Tabela 12.

Tabela 12: Média da concentração de íons metálicos pseudototal nas frações TFSA, argila, silte e areia e disponível na fração TFSA das 8 amostras de solos agrícola e 8 amostras de solos de mata no entorno do Parque Nacional do Iguaçu.

Metal	Areia		Silte		Argila		TFSA		TFSA		TFSA - valores nacionais				
	Pseudototal		Pseudototal		Pseudototal		Pseudototal		Disponível		Pseudototal				
	Ma.	Ag.	Ma.	Ag.	Ma.	Ag.	Ma.	Ag.	Ma.	Ag.	BP ³	MT/RO ²	PR ³	MG ⁴	RS ⁵
Al*	13,53	14,16	09,07	09,81	36,46	36,29	13,75	13,54	00,13	00,14	09,30	-	-	87,96	-
Cd	03,40	01,48	00,66	00,74	00,56	00,29	00,50	00,85	<LD	<LD	00,70	<LQ	00,60	00,75	00,40
Cr	258,0	316,12	43,48	43,79	45,40	38,53	60,62	85,29	<LD	<LD	41,80	39,40	44,20	131,09	50,00
Cu	218,0	130,21	140,51	140,42	105,35	91,14	142,8	157,95	03,46	03,89	80,90	16,50	12,10	23,20	100,00
Fe*	131,9	112,41	84,29	70,35	106,03	101,50	93,13	95,58	00,02	00,01	19,00	-	-	66,44	-
K*	00,24	00,24	00,14	00,13	00,40	00,54	00,34	00,56	00,27	00,44	00,20	-	-	-	-
Mg*	00,70	00,50	00,72	00,37	00,53	00,27	00,39	00,40	00,24	00,24	00,60	-	-	-	-
Mn	1873	1622	1383	947,5	789,7	924,1	1698	1326	123,1	61,83	1461	-	-	319,5	-
Ni	48,36	42,54	36,58	35,98	35,77	34,56	35,40	42,79	00,58	00,45	05,60	01,30	13,50	26,06	25,00
Zn	136,7	65,59	118,0	116,8	90,62	88,25	110,9	89,02	07,05	07,81	48,50	06,80	30,40	26,54	81,00
ΣT	148.938	129.485	95.938	81.946	144.490	139.782	109.658	111.780	797,7	908,0	-	-	-	-	-

(*) Resultados apresentados em g kg⁻¹ para Al, Fe, K e Mg, e em mg kg⁻¹ para os demais elementos. Ma. – Mata; Ag. – Agricultura; ΣT – Somatório das concentrações dos elementos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Zn.

⁽¹⁾Solos basáltico da Bacia do Paraná III (BOCARDI, 2019).

⁽²⁾(SANTOS; ALLEONI, 2013).

⁽³⁾Planície Litorânea (MELO *et al.*, 2017).

⁽⁴⁾(COPAM, 2010).

⁽⁵⁾Solos basálticos do RS (ALTHAUS *et al.*, 2018).

Fonte: autoria própria (2019).

De modo geral, os valores médios pseudototais encontrados na fração TFSA de solos de mata, são superiores aos valores determinados nos demais estados. Logo ao compararem-se tais valores com os apresentados por Bocardi (2019) que são da mesma região de estudo e Althaus *et al.* (2018) (Tabela 12) pode-se verificar concordância com estes estudos, isso porque ambos os solos são originários de rochas basálticas.

Ao considerar-se os diferentes usos, os teores dos íons metálicos são semelhantes ou superiores em alguns solos de mata em relação aos solos agrícolas. Santos (2014), Basso *et al.* (2012) e Mattias *et al.* (2010), encontraram uma situação semelhante e relacionaram ao fato dos solos serem originários de basalto, rocha rica em minerais ferromagnesianos, que no processo de intemperismo dão origem a vários minerais de argila e óxidos ricos em metais.

Quando analisados os teores dos íons metálicos em relação às frações dos solos, observou-se uma maior concentração na fração areia, e isso pode estar relacionado com o material de origem, minerais ferrimagnéticos e a metodologia utilizada na separação das frações do solo. Nalovic e Segalen (1973), ao estudarem minerais férricos e íons metálicos, observaram que nos minerais primários o ferro é principalmente ferroso e a soma dos íons metálicos são altos. Camêlo (2013) observou correlações significativas entre a suscetibilidade magnética nas frações areia e argila e conteúdos de íons metálicos em Latossolos, confirmando a sua relação com minerais ferrimagnéticos. Segundo Silva, Junior e Costa (2010), no basalto, o elevado teor de Fe deve-se à presença dos minerais ferrimagnesianos e magnetita. De acordo com o autor, a magnetita é um mineral primário comum nas rochas magmáticas e durante o processo de intemperismo, tende a acumular-se nas frações mais grosseiras dos solos, justificando os teores elevados de metais na fração areia.

Fontes *et al.* (2000) ao analisarem a fração areia de solos ricos em Fe oriundos de rochas máficas, obtiveram, sem exceção, altos valores de magnetização, que possui relação com íons metálicos. A magnetita é um mineral ferrimagnético encontrado em solos de basalto e foi identificado com grandes picos na fração argila dos Neossolos, Nitossolos e Latossolos (Figuras 8, 9 e 10). Segundo Nalovic e Segalen (1973), este mineral é rico em íons metálicos (Tabela 13) e pode conter em torno de 25 vezes mais Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn em relação à

Hematita e Goethita, que são minerais secundários presentes na fração argila. Deste modo, os altos teores de metais na fração areia, podem estar relacionados com minerais primários ferromagnéticos ricos em íons metálicos, que podem ser resistentes ao intemperismo, justificando os altos teores nessa fração mesmo em solos altamente intemperizados.

Tabela 13: Elementos traços em minerais ricos em ferro.

Mineral	Fe ₂ O ₃ (%)	ΣM (mMol%) ¹
Goethita	88,69	1,41
Hematita	96,67	1,58
Magnetita	74,36	29,60

¹ΣM = soma de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn.

Fonte: Nalovic e Segalen (1973).

Melo *et al.* (2001) também verificaram a relação entre óxidos de ferro e microelementos, fato comprovado pelos altos coeficientes de correlação entre os teores de Fe e teores de Mn, Zn, Pb, Ni e Cr. De acordo com Kabata-Pendias (2011), os óxidos de Fe geralmente têm um alta superfície específica (até 800 m² g⁻¹) e, portanto, uma alta afinidade para a adsorção de íons. As partículas de argila possuem área superficial específica muito grande, o que lhes dá uma enorme capacidade de adsorver água e outras substâncias (BRADY; WEIL, 2013). Minerais silicatados na fração argila, matéria orgânica e os óxidos de Fe, Al e Mn podem aumentar a retenção de íons metálicos no solo (MELO; ALLEONI, 2016). BAI *et al.* (2016) ao estudarem a dinâmica espacial e temporal da poluição por metais pesados observaram correlações positivas entre silte e argila com íons metálicos pseudototais (Pb, Cu, Zn, Cr e Ni). Na fração argila, a presença de minerais de Fe com alta superfície específica e alto teor de elementos, pode ser uma justificativa aos altos teores de íons metálicos encontrados nessa fração. Desta forma, o material de origem e os minerais presentes nos solos podem ter um importante papel e influenciar o comportamento dos íons metálicos mesmo em solos altamente intemperizados como os Latossolos.

Além disso, uma possibilidade para os baixos teores nas frações mais finas (argila e silte) em relação a areia, pode ser a metodologia utilizada para a separação das frações dos solos. Na metodologia empregada utiliza-se o NaOH para realizar a

dispersão do solo, contudo, o NaOH é empregado como extrator de metais em matrizes sólidas. Um dos métodos mais utilizados de extração sequencial de metais é o de Sposito *et al.* (1982), neste, utiliza-se o NaOH para extração de metais da fração adsorvida. Costa (2005) também utilizou NaOH na extração sequencial de metais na forma orgânica de solos. Ou seja, o NaOH pode estar promovendo a perda de íons nas frações silte e argila pelo processo de separação das frações do solo, através do arraste dos metais para a solução, o que pode não acontecer com a fração areia, contudo, não foi possível mensurar e nem identificar quanto às perdas representam da concentração total.

O cultivo intensivo dos solos com a utilização de insumos agrícolas (fertilizantes e pesticidas) pode aumentar a disponibilidade de íons metálicos para às culturas (MENDES *et al.*, 2010). Por isso, é de grande relevância a determinação dos teores disponíveis para solos de mata para servir de referência aos solos de outros usos. Para os elementos Al, Cr e K, os teores nos solos de agricultura foram superiores ao de mata (Tabela 12), que pode ser um enriquecimento oriundo de produtos da agricultura. Para os elementos Fe, Mn, Ni e Zn, os teores foram superiores nos solos de mata, demonstrando a riqueza destes íons nestes solos e possível absorção pelas culturas.

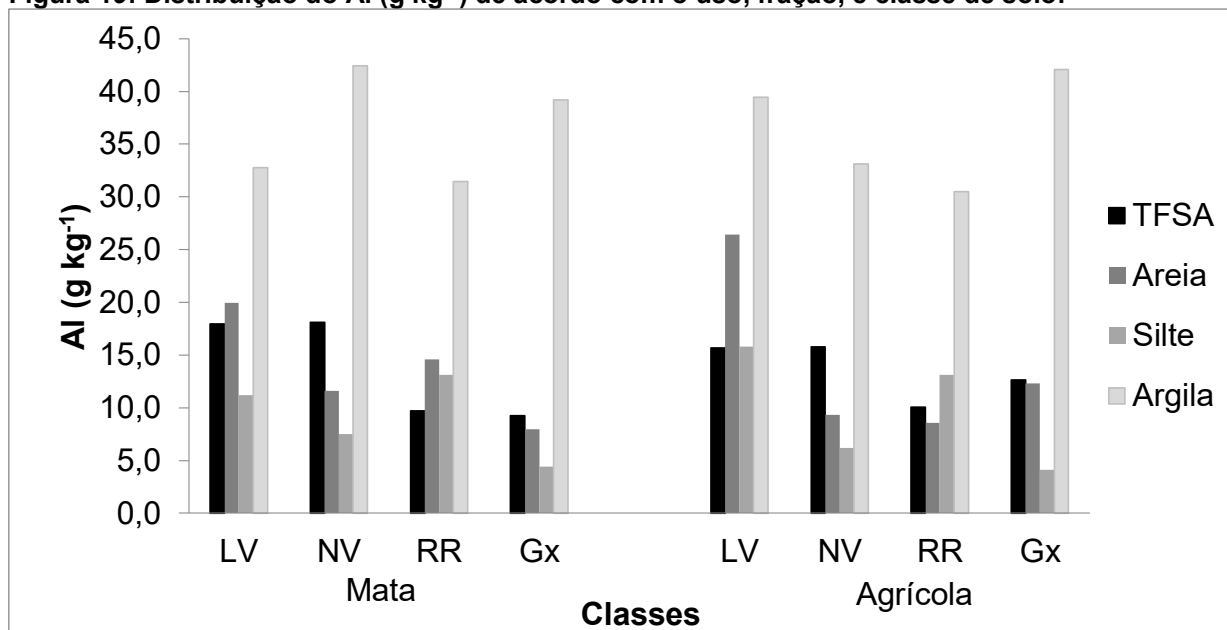
Camêlo (2013), também verificou tendências de maiores concentrações totais dos íons metálicos em frações mais grosseiras (areia e silte) de Latossolos basálticos de Minas Gerais, mesmo representando a médio e longo prazo a reserva de elementos do solo, ressaltou que a simples presença de maiores quantidades totais destes elementos não significa pronta disponibilidade para as plantas, contudo, estes solos apresentarão maior velocidade de reposição após a absorção pelas plantas através do intemperismo dessas frações. Os baixos teores de íons metálicos disponíveis (Tabela 12) confirmam a baixa disponibilidade destes elementos para as plantas.

5.3.1 Distribuição dos elementos por classe de solo

Para o melhor entendimento do comportamento dos elementos, os mesmos foram exibidos individualmente de acordo com as classes dos solos, uso (mata ou

agricultura) e frações (TFSA, areia, silte e argila). A distribuição do Al está apresentada na Figura 19.

Figura 19: Distribuição do Al (g kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Rególfico; TFSA – terra fina seca ao ar.

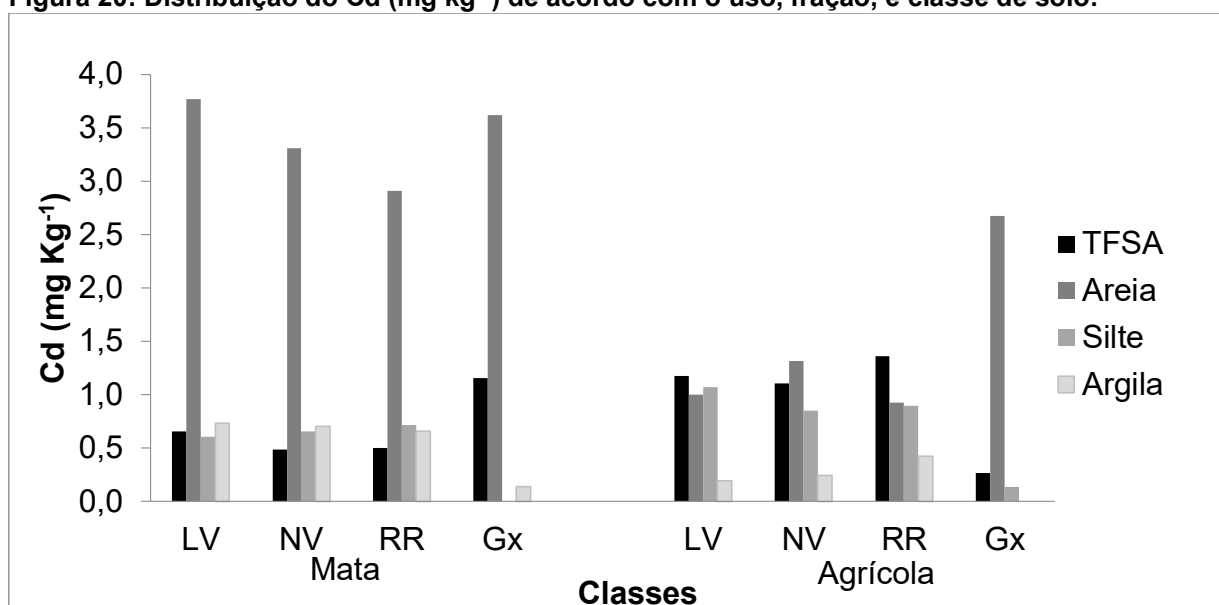
Fonte: autoria própria (2019).

De modo geral teores elevados de Al foram encontrados em todas as frações, Fabris *et al.* (1997) destaca que em condições intensas de intemperismo ocorre a liberação da rocha de elementos químicos no solo e o Al, elemento menos móvel, é retido na forma de óxidos nos horizontes superiores dos solos. De acordo com Sambatti (2002) o átomo de Al apresenta a mesma valência e tamanho similares aos do Fe ($r = 0,053 \text{ nm}$ para o Al^{3+} e $r = 0,064 \text{ nm}$ para o Fe^{3+}), podendo substituí-lo na posição octaedral nos óxidos de Fe. A substituição de Fe por Al ocorre na hematita em todas as classes de solos, desde que, as condições de cinética e termodinâmica sejam atingidas, mas em Latossolos, essa substituição pode variar de 4 a 17 mol%, de acordo com Schaefer, Fabris e Ker (2008). Além disso, na fração argila identificamos a presença de caulinita, um argilomineral que é composto por alumínio, e gibbsita um importante mineral secundário de alumínio. De acordo com Ghidin *et al.* (2006), a composição das argilas de Latossolos basálticos pode conter até 34% de gibbsita e 57% caulinita, evidenciando que estes minerais podem contribuir de forma significativa com os teores de Al encontrados.

Na fração TFSA a soma dos teores médios pseudototal e disponível de Al nas classes de solos foram de aproximadamente 14 g kg^{-1} e $0,14 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente, para ambos os usos, evidenciando a baixa disponibilidade deste elemento as plantas mesmo havendo elevados teores pseudototais.

Na Figura 20 encontra-se a distribuição do Cd (mg kg^{-1}), na fração TFSA os teores de Cd ($0,50 \text{ mg kg}^{-1}$) ficaram próximos a outros estudos, $0,70 \text{ mg kg}^{-1}$ (BOCARDI, 2019) e $0,60 \text{ mg kg}^{-1}$ (MELO *et al.*, 2017), para solos de mata.

Figura 20: Distribuição do Cd (mg kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



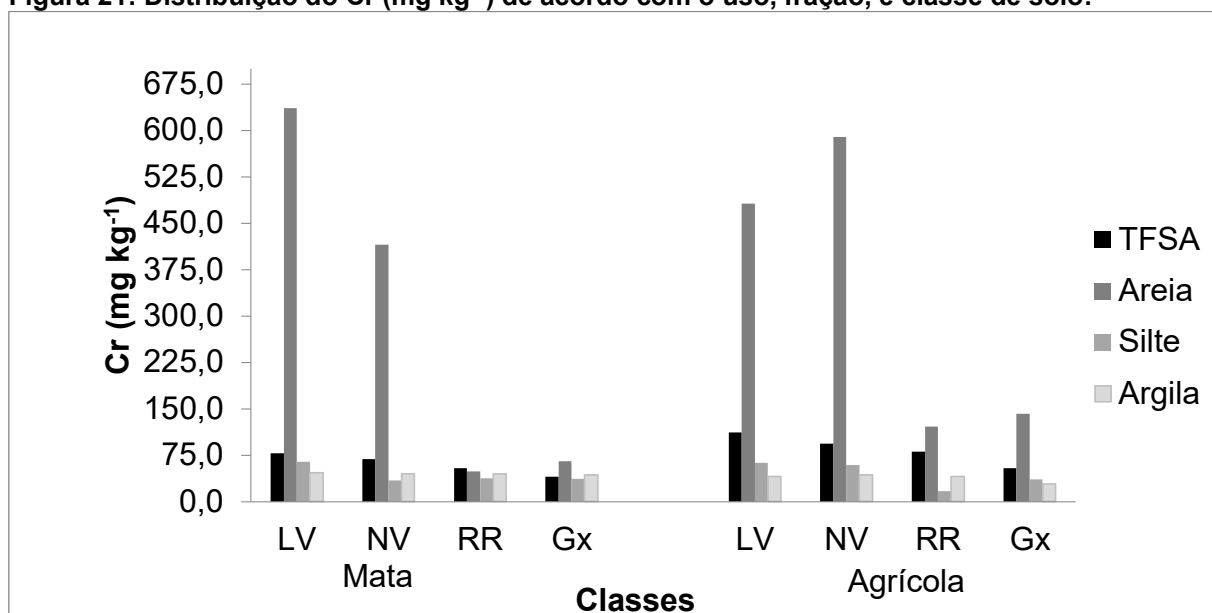
Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; TFSA – terra fina seca ao ar.

Fonte: autoria própria (2019).

A fração silte do Gleissolo de mata e argila do Gleissolo agrícola apresentaram teores abaixo do limite de detecção. Também ficaram abaixo do limite de detecção os teores de Cd disponível para todos os solos analisados, demonstrando a baixa disponibilidade deste elemento.

Na Figura 21 encontra-se a distribuição do Cr, foram verificadas concentrações na fração areia de 258 mg kg^{-1} e 316 mg kg^{-1} , respectivamente, solo de mata e agrícola, principalmente de Latossolos e Nitossolos. Altos teores de Cr total na fração areia (157 a 553 mg kg^{-1}) também foram identificados por Camêlo (2013).

Figura 21: Distribuição do Cr (mg kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; TFSA – terra fina seca ao ar.

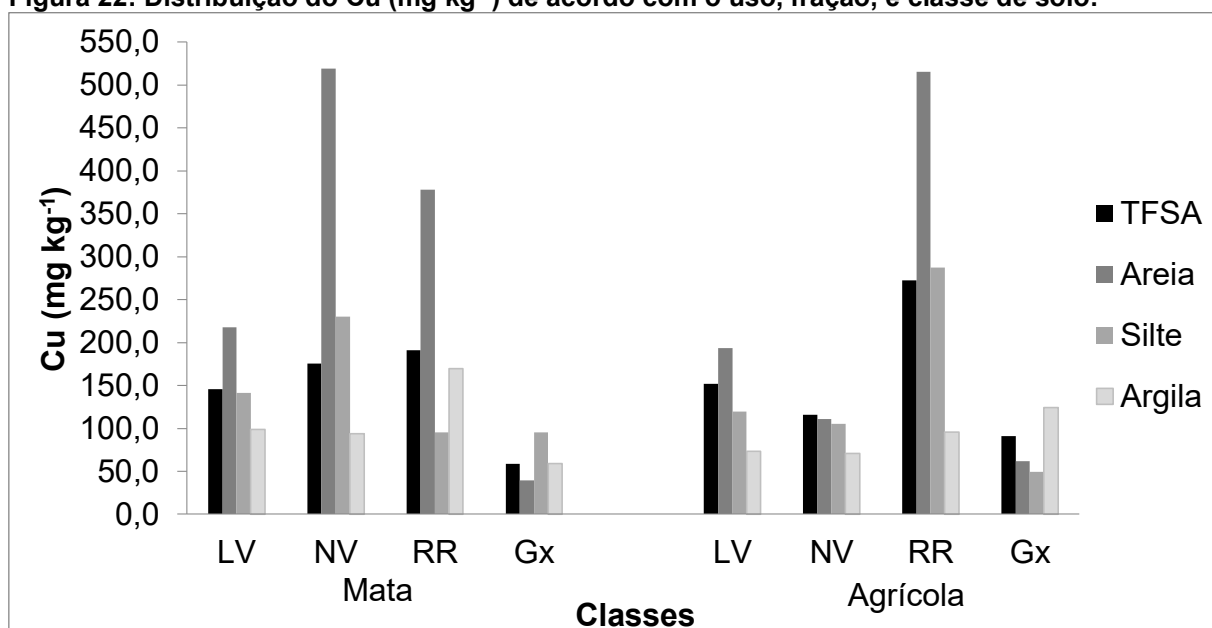
Fonte: autoria própria (2019).

De acordo com Kabata-Pendias (2011), o Cr é precipitado do magma em um estágio inicial, nos grupos de minerais espinélios de Cr e todos os seus minerais são resistentes ao intemperismo e devido à sua elevada gravidade específica concentram-se em vários tipos de intrusões e depósitos, além disso, o Cr possui associação com Fe e Mn. Antunes (2014), também ressalta a afinidade do Cr, tanto com óxidos (cromita e espinélios) quanto com silicatos (oliva e piroxênio) em rochas vulcânicas básicas. Mesmo não sendo comum, a cristalização da cromita em basaltos é possível. Thompson (1973) identificou a presença de cromita nos basaltos da planície de Snake River nos Estados Unidos. A substituição isomórfica de cátions (Cr^{3+}) pelo Fe na estrutura dos óxidos (FABRIS *et al.*, 1997) também pode ser uma justificativa para os teores de Cr na fração areia de Latossolos e Nitossolos, solos ricos em óxidos de Fe. Além do mais, durante longos períodos de pedogênese com pH baixo, cátions monovalentes e bivalentes são lixiviados, enquanto, os elementos trivalentes, tetravalentes e pentavalentes se acumulam após o período de intemperismo (MARQUES *et al.*, 2004), fato este que justifica a permanência do Cr^{3+} em solos altamente intemperizados como os Latossolos e Nitossolos e menores teores em Neossolos e Gleissolos, que sofrem perdas por lixiviação.

Os valores médios pseudototal de Cr para a fração TFSA de solos de mata (61 mg kg⁻¹) foram próximos a outros estudos (42 mg kg⁻¹) (BOCARDI, 2019) e (50 mg kg⁻¹) (ALTHAUS *et al.*, 2018), e os teores disponíveis abaixo do limite de detecção evidenciam a baixa disponibilidade deste elemento as plantas. Bocardi (2019) encontrou teores superiores na fração TFSA de Latossolos e Nitossolos, em relação aos Neossolos e Gleissolos, de acordo os resultados encontrados.

Na Figura 22 encontra-se a distribuição do Cu, foram observados na fração areia teores médios de 217,96 mg kg⁻¹ em solos de mata e 130,21 mg kg⁻¹ em solo agrícola. Camêlo (2013) também observou valores totais semelhantes na fração areia (138 a 235 mg kg⁻¹) de Latossolos oriundos de basalto.

Figura 22: Distribuição do Cu (mg kg⁻¹) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; TFSA – terra fina seca ao ar.

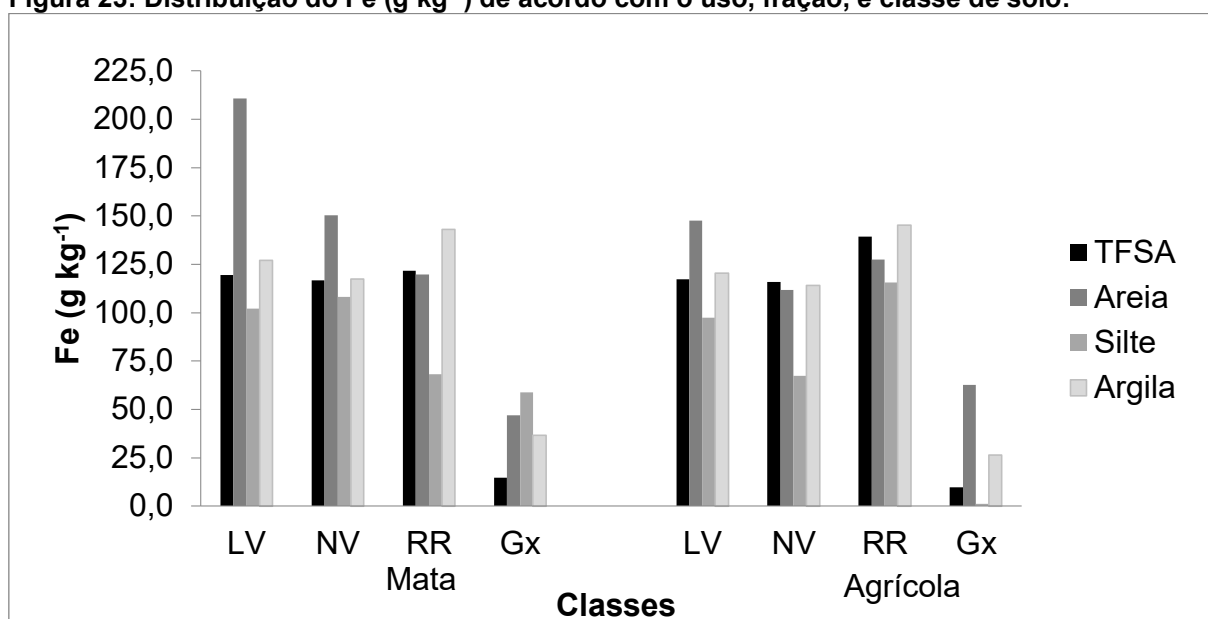
Fonte: autoria própria (2019).

Os teores de Cu nos Neossolos estão relacionados com o material de origem, Hugen *et al.* (2013) verificou que solos derivados de basalto na fração TFSA apresentam concentrações médias superiores de Cu (149,1 mg kg⁻¹) em relação a outras litologias. Marques *et al.* (2004) também encontrou valores superiores de Cu total na fração TFSA de solos basálticos e relação a derivados de gnaissse do Cerrado Brasileiro, respectivamente, 159 mg kg⁻¹ e 34 mg kg⁻¹. O que pode ser uma justificativa aos teores encontrados nas frações mais grosseiras, principalmente dos

Neossolos, onde o material de origem não sofreu muitas alterações e é rico em micronutrientes.

Na Figura 23 encontra-se a distribuição do Fe, de modo geral verificou-se elevada concentração de Fe nos solos analisados, principalmente nos Latossolos, Nitossolos e Neossolos. Os teores disponíveis variaram de 0,01 e 0,02 g kg⁻¹ para solos agrícolas e de mata. Os Gleissolos apresentam característica hidromórficas, onde ocorre o processo de redução e dissolução de óxidos de Mn e Fe, liberando estes elementos (aumentando a disponibilidade) e reduzindo o seu conteúdo natural nestes solos, pelas perdas por lixiviação, condizente com os resultados obtidos.

Figura 23: Distribuição do Fe (g kg⁻¹) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; TFSA – terra fina seca ao ar.

Fonte: autoria própria (2019).

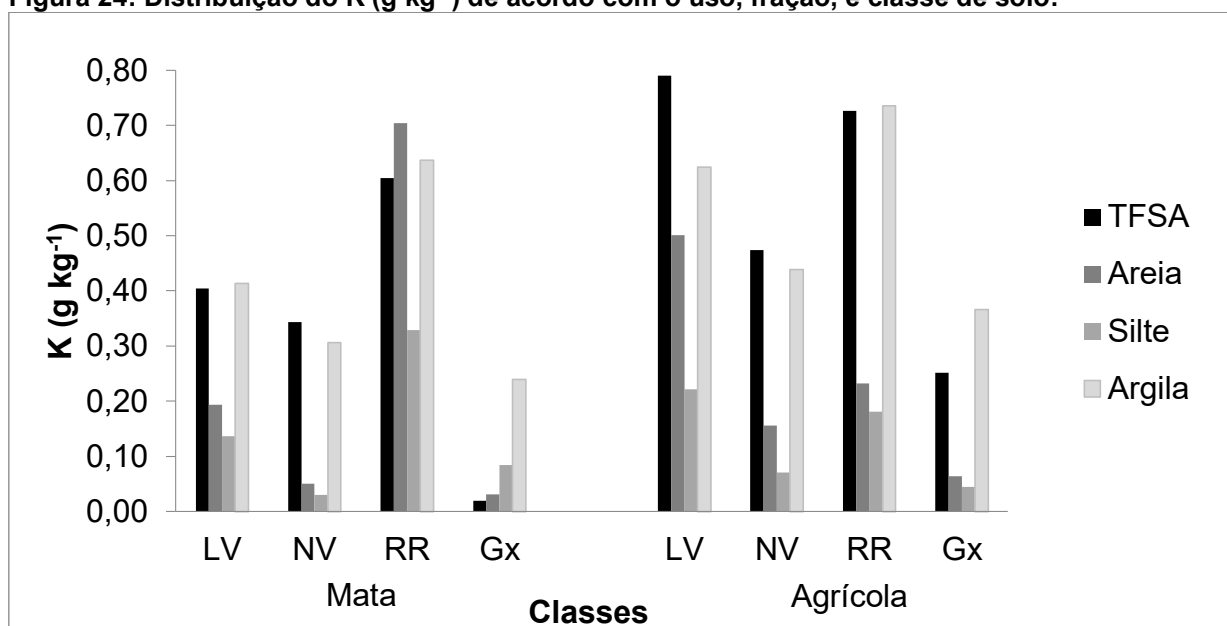
Em Latossolos oriundo de basalto de Minas Gerais o teor de Fe na fração TFSA variou na faixa de 90 a 300 g kg⁻¹ (CAIRES, 2009), demonstrando a riqueza deste elemento em solos oriundos de basalto. Além disso, Fabris *et al.* (1997) destaca que condições intensas de intemperismo ocorre a liberação de elementos químicos no solo e o Fe, elemento menos móvel, é retido na forma de óxidos nos horizontes superiores o que também pode justificar os teores de Fe encontrados.

A distribuição do K por classe e fração de solos está descrita na Figura 24. Com o processo de intemperismo ocorre a liberação de elementos da rocha, no

entanto, o K por ser mais móvel, tende a lixiviar pela coluna do solo (FABRIS *et al.*, 1997), por isso os teores nos Neossolos são superiores em relação a solos mais intemperizados. Bocardi (2019), também identificou teores médios de K mais elevados nos Neossolos, seguido pelos Nitossolos, Latossolos e Gleissolos na fração TFSA de solos de mata, condizente com os resultados obtidos.

Os teores disponíveis em solos agrícolas ($0,44 \text{ g kg}^{-1}$) foi , aproximadamente, o dobro em relação aos solos de mata ($0,27 \text{ g kg}^{-1}$), pela utilização de fertilizantes na agricultura que contem este nutriente.

Figura 24: Distribuição do K (g kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; TFSA – terra fina seca ao ar;

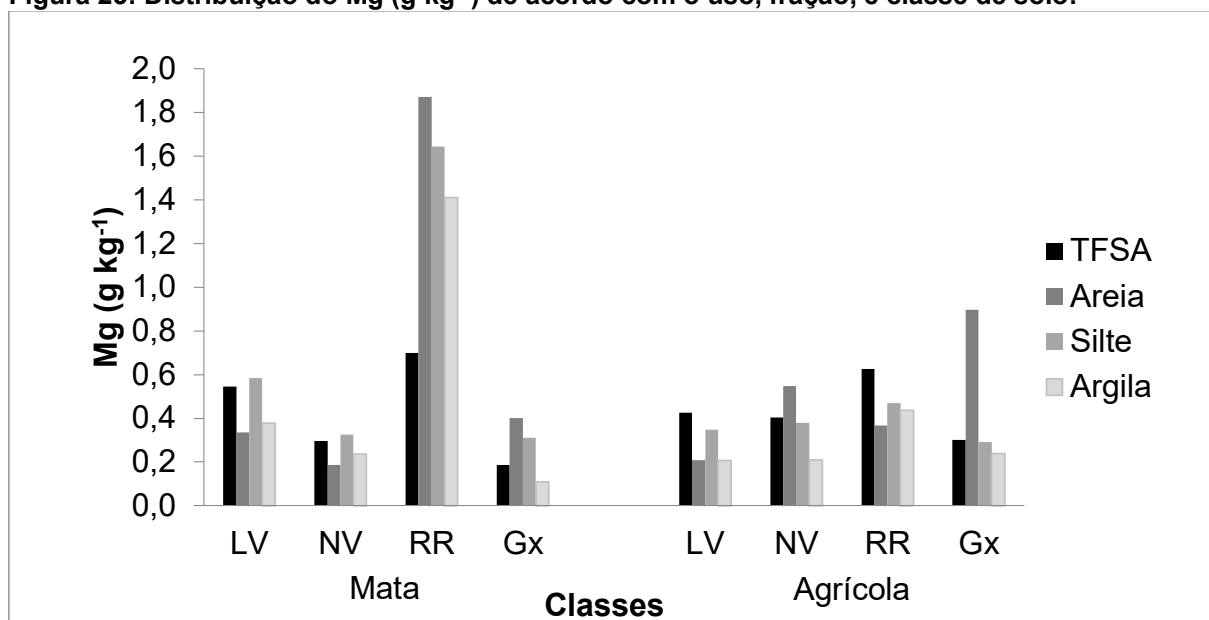
Fonte: autoria própria (2019).

Melo *et al.* (2000) observaram baixos teores de K em solos mais intemperizados, e destacaram a pobreza deste nutriente na fração areia em relação as frações mais finas destes solos, em virtude da liberação deste elemento das frações mais grosseiras pela ação do intemperismo, destacando a pobreza de elementos como K e Mg nestes solos. Em contrapartida, os autores atribuem aos minerais primários, como mica e feldspato, os teores mais elevados de K nas frações mais grosseiras de solos mais jovens, superando as frações mais finas, e atribuem os altos teores de K nos solos jovens à idade e à riqueza em minerais

primários, que preservam as formas estruturais de K, de acordo com os resultados obtidos.

Na Figura 25 encontra-se a distribuição do Mg (g kg^{-1}) com destaque aos teores encontrados nos Neossolos oriundos de área de mata, principalmente nas frações areia, silte e argila respectivamente. Este comportamento está relacionado com o estágio de desenvolvimento do solo, onde as frações mais grosseiras se encontram em um estágio de intemperismo menos avançado, preservando as estruturas de Mg. Bocardí (2019) encontrou teores elevados de Mg na fração TFSA de Neossolos oriundos de mata. Camêlo (2013), também identificou teor total de Mg elevado nas frações silte e argila de Latossolos oriundos de basalto, em relação a fração areia.

Figura 25: Distribuição do Mg (g kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



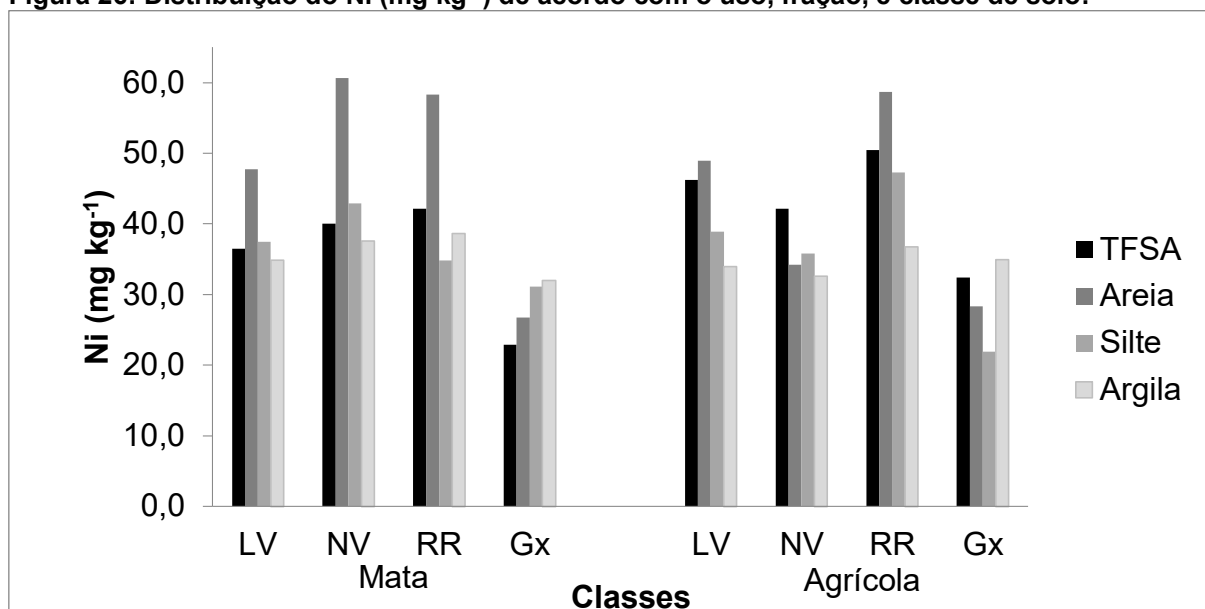
Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; TFSA – terra fina seca ao ar.

Fonte: autoria própria (2019).

Ao considerar o uso dos solos, podemos verificar que os teores em áreas agrícolas estão próximos ou superiores em relação aos solos oriundos de mata (Figura 25), assim como, os teores médios disponíveis de Mg foram de $0,24 \text{ g kg}^{-1}$ para ambos os usos. Isso ressalta a riqueza deste elemento em rochas basálticas e o possível enriquecimento por contribuição de fertilizantes nas áreas agrícolas em alguns solos.

A distribuição do Ni está apresentada na Figura 26, de modo geral, todos os solos apresentaram altos teores deste elemento. Quanto ao uso, os teores se mantiveram próximos para ambos, demonstrando uma forte influência do material de origem. Comprovado pela maior disponibilidade de Ni nos solos de mata (0,58 mg kg⁻¹) em relação aos solos agrícolas (0,45 mg kg⁻¹).

Figura 26: Distribuição do Ni (mg kg⁻¹) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; TFSA – terra fina seca ao ar.

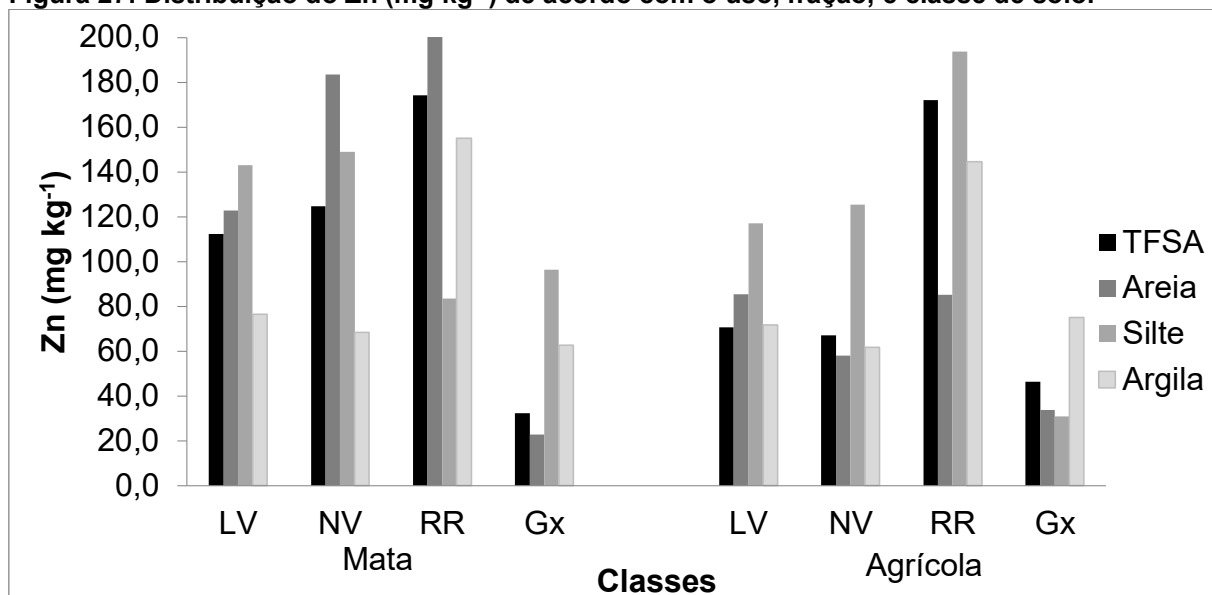
Fonte: autoria própria (2019).

Entre as frações do solo os teores se mantiveram próximos, com exceção para a fração areia. De acordo com Kabata-Pendias (2011), o Ni é facilmente mobilizado durante o intemperismo, sendo relativamente estável em soluções aquosas e capaz de migrar dentro do perfil do solo. Após o intemperismo o Ni é co-precipitado com óxidos de Fe e Mn, também é associado a carbonatos, fosfatos e silicatos, a matéria orgânica também possui forte capacidade de adsorver Ni, e os óxidos e minerais de ferro contêm Ni dentro da faixa de 100 a 170 mg kg⁻¹. Justificando os teores encontrados deste elemento dos solos altamente intemperizados aos hidromórficos.

Na distribuição do Zn encontra-se na Figura 27. Bocardi (2019), identificou comportamento semelhante ao analisar os teores de Zn na frações TFSA de solos de mata marjotitariamente basálticos, onde, os Latossolos, Nitossolos e Neossolos

apresentaram teores superiores de Zn nas frações mais grosseiras. Camêlo (2013) também identificou teores totais de Zn superiores na fração silte de Latossolos de mata basálticos.

Figura 27: Distribuição do Zn (mg kg^{-1}) de acordo com o uso, fração, e classe de solo.



Legenda: GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico; TFSA – terra fina seca ao ar.

Fonte: autoria própria (2019).

Os teores de Zn disponíveis nos solos agrícolas ($7,81 \text{ mg kg}^{-1}$) em relação aos solos de mata ($7,05 \text{ mg kg}^{-1}$) são próximos. Com isso, é possível inferir que o material de origem dos solos influencia significativamente nos teores de Zn, e a assimilação pelas plantas pode diminuir os teores nos solos agrícolas.

5.3.2 Correlação de metais e macronutrientes nas diferentes frações do solo

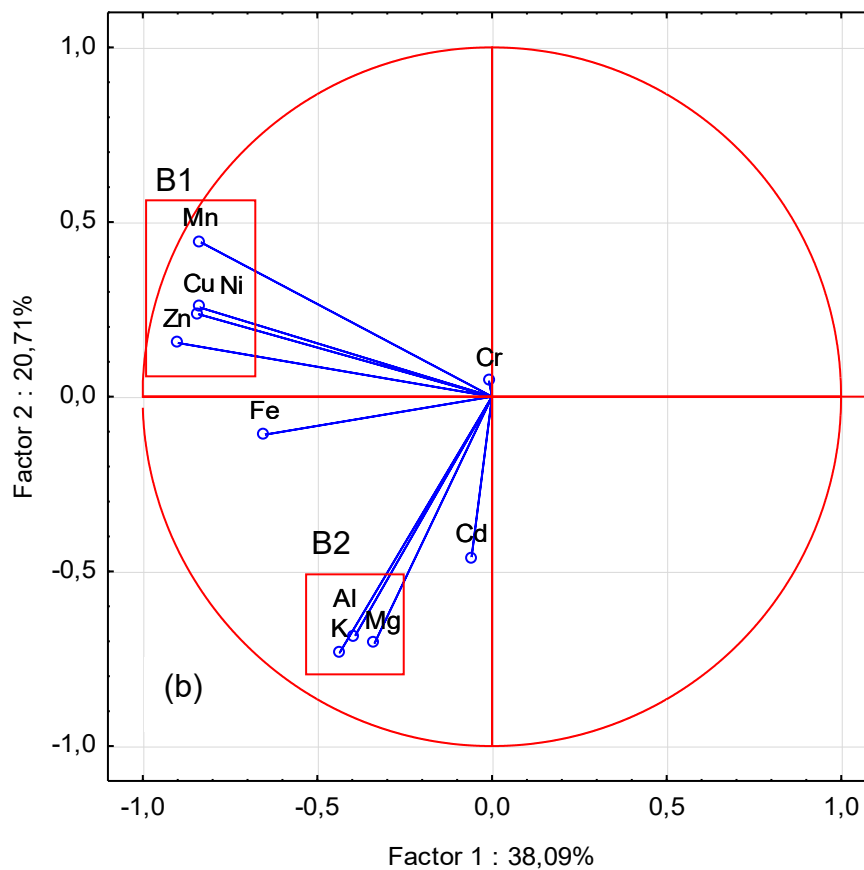
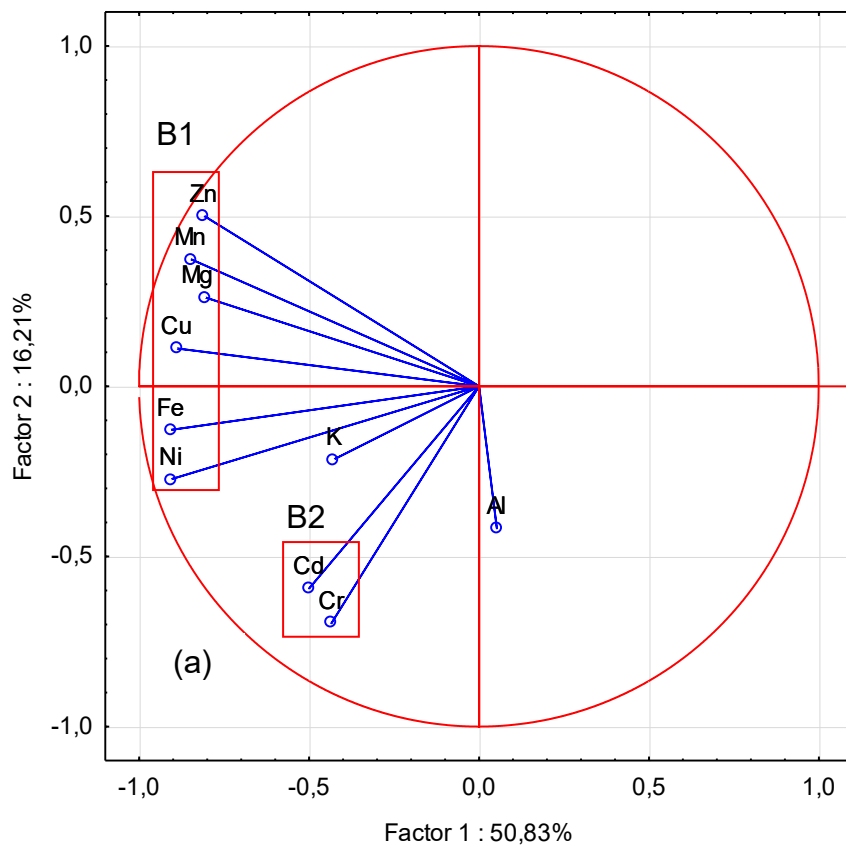
A ACP foi realizada para cada fração do solo, reunindo todos os íons metálicos (Figura 28), as ACPs explicaram 67%, 59%, 75% e 62%, para as frações TFSA, areia, silte e argila, respectivamente. Além disso, foram analisadas as associações entre os elementos através da correlação de Pearson com nível de confiança de 95% (Apêndice B), para cada fração, TFSA (Tabela 18), areia (Tabela 19), silte (Tabela 20) e argila (Tabela 21).

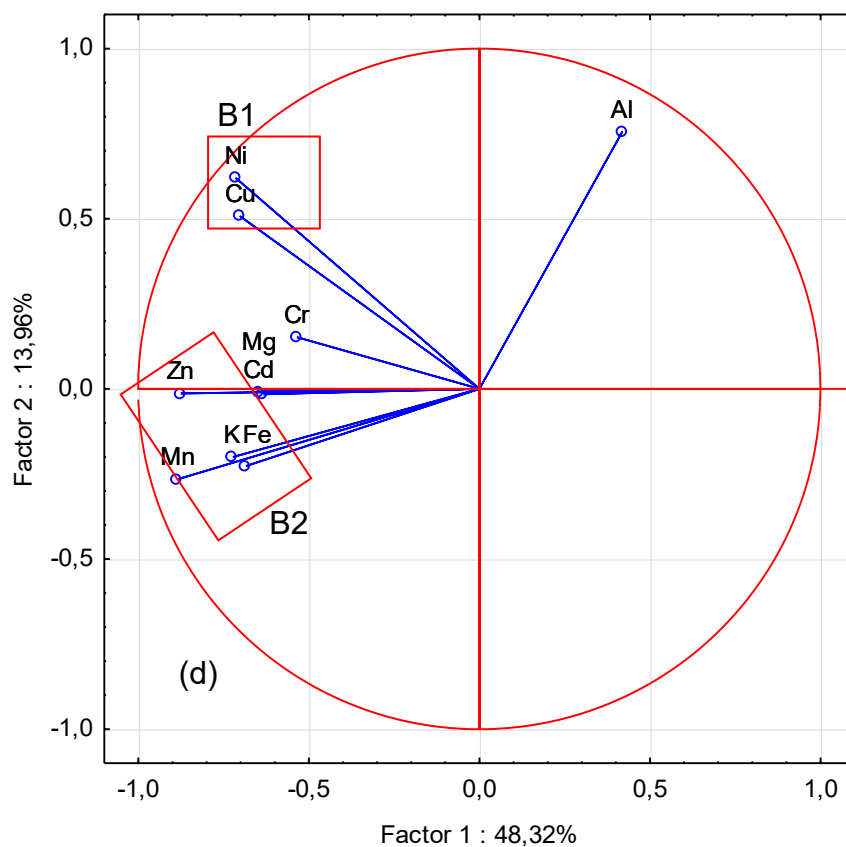
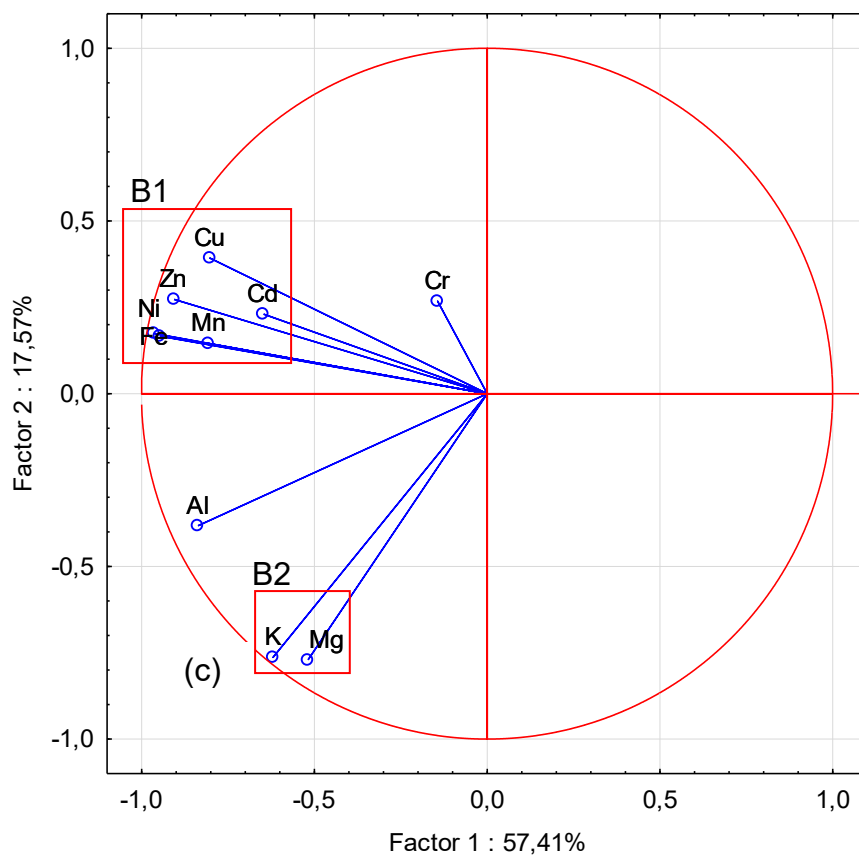
A ACP da fração TFSA (Figura 28a) subdividiu os elementos em dois grupos (B1 e B2) e separou dois elementos (Al e K) que não tiveram correlações com os demais. O grupo B1 é formado pelos elementos Fe, Ni, Cu, Mn, Mg e Zn que se correlacionaram entre si (Tabela 18) e o grupo B2 é composto pelos elementos Cr e Cd, pois ambos os elementos tiveram correlações significativas com o Ni ($r = 0,0598$, $r = 0,633$, respectivamente). Com exceção das correlações entre Fe/Mg e Ni/Fe, as demais correlações significativas da fração TFSA, também foram identificadas por Bocardi (2019) na fração TFSA de solos de mata. De acordo com a autora, essas correlações estão relacionadas à afinidade geoquímica dos elementos.

As afinidades geoquímicas, de acordo com Pomerol *et al.* (2013), foram definidas por Goldschmidt em 1945, através do agrupamento dos elementos químicos em quatro grandes famílias geológicas: atmófilos, litófilos, calcófilos e siderófilos. Os atmófilos são os elementos da atmosfera e da hidrosfera; os litófilos são elementos preferencialmente localizados nas rochas com afinidade pela sílica; os calcófilos são elementos localizados no manto inferior; e os siderófilos elementos localizados no núcleo e preferencialmente associados ao ferro. Alguns elementos encontram-se em diferentes grupos, ao passo que outros pertencem a uma só família.

Considerando-se o valor mínimo de $r = 0,7$ na fração TFSA foram identificadas correlações calcófilas: Cu/Zn, Cu/Ni, CuFe, Ni/Fe e Zn/Fe; e correlações litófilas: Mn/Mg, Mn/Fe, Zn/Mn e Fe/Mg. Além disso, a associação entre íons metálicos é facilitada quando substituição entre os elementos é possível. Segundo Klein e Dutrow (2012), a substituição ampla entre íons é possível se a diferença de tamanho entre os íons (ou átomos) que se substituem for menor que 15%, se a diferença dos raios dos elementos for entre 15 e 30%, a substituição é limitada ou rara, e se os raios diferem em mais de 30% a substituição é fraca ou inexistente. Klein e Dutrow (2012) ainda destaca que a substituição é mais possível quando as cargas dos íons envolvidos na substituição são as mesmas.

Figura 28: Gráficos de ACPs das frações TFSA, areia, silte e argila dos elementos avaliados.





Legenda: ACPs das frações (a) TFSA, (b) areia, (c) silte, (d) argila.
Fonte: autoria própria (2019).

Considerando o valor mínimo de $r = 0,7$ para as correlações entre os elementos da fração TFSA (Tabela 18), têm-se as seguintes relações, com os respectivos percentuais entre parênteses de diferença entre os raios iônicos dos elementos envolvidos: $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ (13,54%), Ni^{2+} (18,75%), Fe^{2+} (9,37%); $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (8,79%), Fe^{2+} (4,60%); $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ (10,34%); $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ (4,40%), Mg^{2+} (14,29%); $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (10,34%). Todas as correlações positivas nesta fração possuíram diferença inferior a 30% entre os raios iônicos dos elementos envolvidos.

A ACP da fração areia (Figura 28b) também subdividiu os elementos em dois grupos (B1 e B2) e separou os elementos Fe, Cr e Cd dos demais. O Fe por estar correlacionado com Al e Ni, elementos contidos em ambos os grupos formados. O Cr apresentou correlações positivas somente com o Fe ($r = 0,584$) e o Cd não teve correlações com os demais elementos. O grupo B1 ficou composto pelos elementos Zn, Ni, Cu e Mn, elementos que possuem correlações positivas entre si, afinidades geoquímicas e substituição entre os elementos possíveis. Considerando-se o valor mínimo de $r = 0,7$ foram identificadas correlações calcófilas: Cu/Zn, Zn/Ni; e correlações litófilas: Cu/Mn, Zn/Mn e Ni/Mn. Todas as diferenças entre os raios iônicos dos elementos envolvidos foram inferiores a 15%: $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ (13,54%), Mn^{2+} (5,21%); Zn^{2+}/Ni (6,02%), Mn^{2+} (8,79%); $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (14,28%). As demais correlações positivas desta fração apresentaram diferença entre os raios iônicos inferiores a 30%. No grupo B2 o K se correlacionou positivamente com o Mg ($r = 0,676$) e Al ($r = 0,627$).

A ACP da fração silte (Figura 28c) também dividiu os elementos em dois grupos (B1 e B2), além de separar os elementos Al e Cr. O Cr por não possuir correlações significativas com os demais elementos e o Al por possuir correlações significativas com elementos de ambos os grupos. O grupo B1, agrupou os elementos Fe, Ni, Zn, Mn, Cu e Cd por possuírem correlações positivas entre si, afinidades geoquímicas e substituição entre os elementos possíveis. Nesta fração foram identificadas correlações calcófilas significativas, considerando o valor mínimo de $r = 0,7$: Cu/Zn, Cu/Ni, Cu/Fe, Zn/Ni, Ni/Fe; e correlações litófilas: Zn/Mn, Zn/Al, Ni/Mn, Ni/Al, Mn/Fe, Fe/Al, e K/Al. Além disso, as diferenças entre os raios iônicos dos elementos envolvidos foram inferiores a 30%: $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ (13,54%), Ni^{2+} (18,75), Fe^{2+} (9,37%); Zn^{2+}/Ni (6,02%), Mn^{2+} (8,79%); $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (14,28), Fe^{2+} (10,34%), Al^{3+} (26,92%); $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ (4,39); $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ (14,92); com exceção as

correlações do K com Mg e Al, e Zn com Al. O grupo B2 os elementos Mg e K, se agruparam por se correlacionarem positivamente entre si e possuir afinidades geoquímicas correlações litófilas: K/Mg.

A ACP da fração argila (Figura 28d) agrupou os elementos em dois grupos (B1 e B2). O grupo B1 composto pelos elementos Ni e Cu e o grupo B2 pelos elementos Zn, K, Fe e Mn, por possuírem correlações positivas entre os elementos. O Al foi o único elemento que não apresentou correlações com os demais, e o Cd, Cr e Mg tiveram correlações entre si (Cd/Cr) e com elementos de ambos os grupos (Cd/Fe; Cr/Ni; Mg/Cu, Zn e Mn). Nesta fração, considerando o valor mínimo de $r = 0,7$, foram identificadas correlações calcófilas: Cd/Fe, Cu/Zn, Cu/Ni; correlações litófilas: Zn/Mn, Zn/K, Mn/Fe e Mn/Fe. As diferenças entre os raios iônicos entre os elementos foram inferiores a 30%: $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ (13,54%), Ni^{2+} (18,75); $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (8,79%); $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ (4,39); com exceção as correlações do K/Zn e Mn; e Cd/Fe.

5.4 VRQ PARA METAIS NOS SOLOS DO PARQUE NACIONAL DO IGUAÇU

Os Valores de Referência de Qualidade no percentil 75 (P75) e percentil 90 (P90), calculados a partir dos teores pseudototais da fração TFSA dos solos de mata (LV, NV, RR, GX), e valores de prevenção e investigação de acordo com a Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009) estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: VRQ para os solos do Parque Nacional do Iguaçu e valores de investigação e prevenção de acordo com a Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009) em mg kg^{-1} .

Metal	N	Outliers	P75	P90	VP ¹	VI ¹		
						Agr.	Res.	Ind.
Cd	7	0	1,00	1,16	1,30	3,00	8,00	20,00
Cr	8	0	73,35	105,88	75,00	150,00	300,00	400,00
Cu	8	0	203,30	226,96	60,00	200,00	400,00	600,00
Ni	8	0	45,26	47,48	30,00	70,00	100,00	130,00
Zn	8	0	152,12	188,02	300,00	450,00	1000,00	2000,00

Legenda: VRQ – valores de referência de qualidade; N – Número de dados utilizados para o cálculo do VRQ; P75 – VRQ a partir do percentil 75; P90 – VRQ a partir do percentil 90; VP – valores de prevenção; VI – valores de investigação. Agr – agricultura; Res. – residencial; Ind. – industrial.

¹(BRASIL, 2009).

Fonte: autoria própria (2019).

Os metais Cd e Zn apresentaram VRQ abaixo do valor de prevenção estabelecido pela Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009). No entanto Cr, Cu e Ni apresentaram VRQ, principalmente no P90, bastante acima do valor de prevenção, além disso, para o Cu o VRQ no percentil 90 ficou acima do valor de investigação para a agricultura.

Situação semelhante foi reportada por Althaus *et al.* (2018), onde os VRQ no P90 para Cr, Cu e Ni também apresentaram valores superiores aos de prevenção (Tabela 15). O autor ainda menciona que 43% dos solos do Rio Grande do Sul (desenvolvidos sobre basalto) estão “naturalmente contaminados” por algum metal.

Tabela 15: VRQ para os solos amostrados e outras localidades.

Metal	VRQ		BP3 ¹		RS ²		PR ³		MT/RO ⁴	
	P75	P90	P75	P90	P75	P90	P75	P90	P75	P90
Cd	1,00	1,16	0,82	0,88	0,48	0,59	1,02	1,36	<0,3	<0,3
Cr	73,35	105,88	39,14	49,56	64,00	94,00	48,79	137,37	44,80	59,10
Cu	203,30	226,96	103,77	124,70	165,00	203,00	17,89	26,39	20,60	25,90
Ni	45,26	47,48	7,75	9,75	37,00	47,00	17,22	39,47	2,10	3,20
Zn	152,12	188,02	62,35	72,93	102,00	120,00	52,47	70,59	3,00	9,30

Legenda: P75 – VRQ a partir do percentil 75; P90 – VRQ a partir do percentil 90;

¹(BOCARDI, 2019).

²(ALTHAUS, 2017).

³(BUSCHLE, 2013).

⁴(SANTOS, 2011).

Fonte: autoria própria (2019).

O VRQ no P90 também ficou acima do valor de prevenção para os elementos Cd, Cr e Ni para a planície litorânea do Paraná (BUSCHLE, 2013). Ao comparar os VRQ dos solos do Parque Nacional do Iguaçu e demais localidades, é possível verificar que os valores são mais próximos aos estudos com solos oriundos de basalto, mesmo assim, os VRQ podem variar entre estudos com solos de mesma origem geológica, isso pode estar relacionado com a metodologia analítica, amostragem, números de dados, classes de solos, dentre outros. Destacando a importância de levantamento regional dos VRQ, de acordo com os materiais originais, condições pedogeomorfológicas e pedoclimáticas.

Pelo baixo número de amostras de solos naturais, não é possível calcular o VRQ dos metais por classe de solos, porém, é possível ter uma noção de quais classes de solos influenciaram mais nos VRQ obtidos. Na Tabela 16 encontram-se

os VRQ e os teores médios dos metais por classe de solo. É possível verificar que o VRQ para o Cd sofreu grande influência dos Gleissolos, que apresentaram teores de Cd acima da média total, em relação às demais classes. O VRQ do Cr foi influenciado pelos teores dos Latossolos e Nitossolos, estes solos apresentaram teores de Cr superiores às demais classes analisadas.

Tabela 16: VRQ e teores médios dos metais dos solos de mata de acordo com as classes.

Metal	VRQ		Teores médios para os solos naturais				
	P75	P90	RR	NV	LV	GX	Total
Cd	1,00	1,16	0,50	0,48	0,66	1,16	0,70
Cr	73,35	105,88	54,53	69,21	78,45	40,29	60,62
Cu	203,30	226,96	191,02	175,62	145,90	58,72	142,81
Ni	45,26	47,48	42,17	40,02	36,51	22,91	35,40
Zn	152,12	188,02	174,25	124,77	112,25	32,24	110,88

Fonte: autoria própria (2019).

O teor médio de Cu para os Neossolos, Nitossolos e Latossolos são muito superiores aos teores encontrados nos Gleissolos, desta forma, o VRQ determinado pode não ser adequado para estes solos por apresentarem teores de Cu inferiores às demais classes. Bocardí (2019), também obteve teores de Cu inferiores em Gleissolos ($<40 \text{ mg kg}^{-1}$), em conformidade com os resultados obtidos.

Os teores médios de Zn nos Neossolos, Nitossolos e Latossolos são mais que o quádruplo do teor nos Gleissolos, desta forma, o VRQ também pode não ser adequado para essa classe de solo, por apresentarem teores de Zn inferiores às demais. Bocardí (2019) também encontrou teores inferiores de Zn ($<20 \text{ mg kg}^{-1}$) nos Gleissolos em relação aos demais.

Pode-se inferir que a interpretação dos dados de VRQ podem não ser adequados para todas as classes de solo, uma vez que, cada classe possui características e comportamentos próprios, que influenciam na dinâmica dos íons metálicos nos solos. Nos Gleissolos, por exemplo, os processos envolvidos na formação são muito distintos, sobretudo pela influência do hidromorfismo, afetando muito nos teores de metais, sobretudo pelas reações de oxi-redução que ocorrem em solos hidromórficos. Desta forma, além de determinar os VRQ de acordo com o material de origem, clima, região, características pedogenéticas, este levantamento deveria levar em consideração as classes de solos e para melhor adequação a

realidade de cada região a legislação vigente deveria propor que a determinação dos VRQ de acordo com as classes de solos.

Na Tabela 17 encontram-se os VRQ, valores de investigação e prevenção de acordo com a Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009), e os teores médios dos íons metálicos para os solos agrícolas amostrados. Dentre os metais analisados, somente o teor de Cu para os RR ultrapassou o valor de investigação atribuído pela legislação e VRQ quantificado, nas demais classes de solo todos foram acima do VP para o Cu, mas de acordo com os VRQ determinados. Isso porque os solos naturais analisados se mostraram ricos em Cu.

Tabela 17: VRQ, VP e VI, e teores médios dos íons metálicos dos solos agrícolas de acordo com as classes de solo.

Metal	VRQ		¹ VP	¹ VI Agr.	Teores médios dos solos agrícolas				
	P75	P90			RR	NV	LV	GX	Total
Cd	1,00	1,16	1,30	3,00	1,36	1,10	1,18	0,27	0,98
Cr	73,35	105,88	75,00	150,00	80,97	94,17	112,10	53,94	85,29
Cu	203,30	226,96	60,00	200,00	272,66	115,99	152,01	91,13	157,95
Ni	45,26	47,48	30,00	70,00	50,42	42,18	46,20	32,38	42,79
Zn	152,12	188,02	300,00	450,00	172,10	66,99	70,59	46,41	89,02

Legenda: VP – valor de prevenção; VI Agr. – valor de investigação (agricultura); VRQ – Valor de referência de qualidade.

¹(BRASIL, 2009).

Fonte: autoria própria (2019).

Os teores de Cd, Cr e Ni para os RR ficaram acima dos VRQ determinado e acima do VP da legislação. Estes teores elevados podem estar relacionados ao material de origem rico em nutrientes e/ou enriquecimento oriundo dos fertilizantes utilizados na agricultura. Somente os RR ultrapassaram o VRQ no P75, mas ficou de acordo com o P90, isso porque estes solos possuem elevado teor de Zn provenientes das rochas basálticas.

6 CONCLUSÕES

O pH dos solos variou de extremamente ácido a praticamente neutro, com predomínio de solos moderadamente ácidos. Teores elevados de fósforo disponível foram quantificados em solos agrícolas em relação aos solos de mata. Em contrapartida, os teores de matéria orgânica e carbono orgânico foram superiores nos solos de mata em relação aos agrícolas. Para a saturação por bases (V%), 68,75% dos solos apresentaram V% abaixo de 50% para ambos os usos (agricultura e mata), mostrando a baixa fertilidade dos solos. Houve uma predominância das texturas argilosa e muito argilosa.

A composição mineralógica das argilas dos Neossolos, Latossolos e Nitossolos, apresentaram maior frequência de caulinita, hematita, magnetita, quartzo, além de, gibbsita e micas. Nos Gleissolos verificou-se a presença de caulinita, quartzo vermiculita, anatásio e rutilo.

De modo geral, os valores médios pseudototais encontrados na fração TFSA de solos de mata, são próximos somente aos estudos com solos de mesma origem geológica. Já, ao considerar os diferentes usos, os teores de Al, Cr e K, os teores nos solos de agricultura foram superiores ao de mata e para os elementos Fe, Mn, Ni e Zn, os teores foram superiores nos solos de mata, demonstrando a riqueza destes íons nestes solos.

Os teores de íons metálicos se concentraram na fração areia e isso pode estar relacionado com o material de origem, minerais ferrimagnéticos e metodologia utilizada na separação das frações do solo. Para estudos futuros aprofundar a interferência do processo de separação das frações nos teores dos íons metálicos, que pode ter causado a perda de íons metálicos durante o processo.

Os VRQ no percentil 75 (P75) foram Cd (1,00), Cr (73,35), Cu (203,30), Ni (45,26), Zn (152,12) e para o percentil 90 (P90) foram Cd (1,16), Cr (105,88), Cu (226,96), Ni (47,48), Zn (188,02). Os valores encontrados ficaram próximos aos estudos com solos oriundos de basalto, mesmo assim, os VRQ variaram entre estes estudos, destacando a importância de levantamento regional, de acordo com os materiais originais, condições pedogeomorfológicas e pedoclimáticas. Com este estudo evidenciou-se a necessidade de se levar em consideração as classes de

solos na determinação dos VRQ, desta forma, a legislação vigente deveria propor a determinação dos VRQ também de acordo com as classes de solos.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução da diretoria colegiada – RDC N° 166, de 24 de julho de 2017**. Diário Oficial da União n° 141, de 25 de julho de 2017.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.
- ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. 3 ed. New York: Springer, 2010.
- ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soil**. Londres: Blackie Academic and Professional, 1995.
- ALTHAUS, D. **Teores Naturais e Efeitos da Adição de Metais Pesados em Solos do Estado do Rio Grande do Sul**. 2017. 174 f. Dissertação (Doutorado em Ciência do Solo), Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/165605>>. Acesso em: 15 de jul. 2018.
- 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 Ciência do Solo**, v. 42, p. 1-15, 2018.
- ANDER, E. L.; JOHNSON, C. C.; CAVE, M. R.; PALUMBO-ROE, B.; NATHANAIL, C. P.; LARK, R. M. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. **Science of the Total Environment**, v. 454-455, p. 604–618, 2013.
- ANDERSON-TEIXEIRA, K. J.; DAVIS, S. C.; MASTERS, M. D.; DELUCIA, E. H. Changes in soil organic carbon under biofuel crops. **GCB Bioenergy**, v. 1, p.75-96, 2009.
- ANDRADE, G. R. P.; AZEVEDO, A. C.; LEPCHAK, J. K.; ASSIS, T. C. Weathering of permian sedimentar rocks and soil clay minerals transformations under subtropical climate, Southern Brazil (Paraná State). **Geoderma**, v. 336, p. 31-48, 2019.
- ANDRADE, L. N.; LEITE, M. G. P.; BACELLAR, L. A. P. Composição mineralógica e geoquímica dos solos do parque estadual do Itacolomi – Ouro Preto/MG. **Quaternary and Environmental Geosciences**, Curitiba, v. 3, n. 1-2, 2012.
- ANTUNES, L. M. **Prospecção geoquímica de metais no grupo serra geral em Entre-Ijuís e Braga, Rio Grande do Sul, Brasil**. 2014. 128 f. Monografia (trabalho de conclusão de curso de Geologia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

BAI, J.; JIA, J.; ZHANG, G.; ZHAO, Q.; LU, Q.; CUI, B.; LIU, X. Spatial and temporal dynamics of heavy metal pollution and source identification in sediment cores from the short-term flooding riparian wetlands in a Chinese delta. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 1-10, 2016.

BASSO, C. J.; CERETTA, C. A.; FLORES, E. M. M.; GIROTTO, E. Teores totais de metais pesados nos solos após aplicação de dejetos líquidos de suínos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 4, p. 653-659, Santa Maria, 2012.

BOCARDI, J. M. B. **Valores de referência de qualidade de metais, macroelementos e radionuclídeos em solos do oeste do Paraná**. 2019. 106 f. Tese (doutorado – Programa de Associação de Pós-Graduação em Química UEL – UEPG – UNICENTRO), Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava, 2019.

BOHNEN, H.; SILVA, L. S.; MACEDO, V. R. M.; MARCOLIN, E. Ácidos orgânicos na solução de um Gleissolo sob diferentes sistemas de cultivo com arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 475-480, 2005.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7° ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

BRADY, N.C.; WEIL, R.R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 420, de 28 de dezembro de 2009**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 28 de dezembro 2009.

BUSCHLE, B. N. **Valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos da planície litorânea do estado do Paraná**. 2013. 41f. Dissertação (mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

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. 321 f. Tese (Doctor Scientiae do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2009.

CAMÊLO, D. L. **Mineralogia, suscetibilidade magnética e teores de fósforo e de elementos traço em Latossolos férricos e perférricos de Minas Gerais**. 2013. 108 f. Dissertação (mestrado – Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 2013.

CATARATAS DO IGUAÇU. **Parque Nacional do Iguaçu: patrimônio natural da humanidade**. Foz do Iguaçu, 2018. Disponível em: <<http://www.cataratasdoiguacu.com.br/parque-nacional-do-iguacu/sobre-o-parque>>. Acesso em: agosto de 2017.

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL (CRM). **Certificate of analysis: trace metals – Sandy clay 1**. Sigma-Aldrich, 2016. Disponível em: < <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/CertOfAnalysisPage.do?symbol=CRM049&LotNo=LRAB3033&brandTest=SIAL&returnUrl=%2Fproduct%2FSIAL%2FCRM049>>. Acesso em: março de 2019.

CHEN, P. Y. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of mineral in clays and associated rocks. Indiana: **Bloomington**, 1977.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH N° 02, de 29 de dezembro de 2010**. Diário Executivo, Minas Gerais, MG, 29 de dezembro 2010. Disponível em: < <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670>>. Acesso em: fevereiro 2019.

COSTA, C. N. **Disponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 110 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

DOMINGUES, T. C. G. **Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação**. 2009, 75 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agrônomo, Campinas, 2009. Disponível em: < <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp096918.pdf>>. Acesso em: 17 set. 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2° ed., Rio de Janeiro, 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos**. 3 ed. Brasília, 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos**. 5 ed. Brasília, 2018.

FABRIS, J. D.; FILHO, M. F. J.; COEY, J. M. D.; MUSSEL, W. N.; GOULART, A. T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. **Hyperfine Interactions**, v. 110, p. 23-32, 1997.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

FONTES, M. P. F.; OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M.; CAMPOS, A. A. G. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. **Geoderma**, v. 96, ed. 1-2, p. 81 - 99, mai., 2000.

FREITAS, I. C. V.; MALDONADO, A. C.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficiente de isotermas de Freundlich e Langmuir. **Agropecuária Técnica**, v. 31, n. 2, 2010.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. **Particle-size analysis**. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, p.383-412, 1986.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. II – relação entre mineralogia da fração argila e propriedades físicas dos solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 307-319, 2006.

GONÇALVES, F.; ZANIN, R. F. B.; SOMERA, L. F.; OLIVEIRA, A. D.; FERREIRA, J. W. S.; BRANCO, C. J. M. C.; TEIXEIRA, R. S. Caracterização físico-química e mineralógica de três solos do estado do Paraná. **XIX Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica: Geotecnia e Desenvolvimento Urbano**, Salvador, 2018.

GUERRA, F. **Acidez do solo**. Yoorin Fertilizantes, Poços de Caldas – MG, 2018. Disponível em: <<http://www.yoorin.com.br/admin/media/uploads/publicacoesInformativosTecnicos/acidez-dos-solos-x-yoorin.pdf>>. Acesso em: julho de 2018.

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

INSTITUTO AGRONÔMICO (IAC). **Solos do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2014. Disponível em: < <http://www.iac.sp.gov.br/solosp/>>. Acesso em: agosto de 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Sinopse do senso demográfico 2010 (Paraná)**. 2010. Disponível em: < <https://censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?uf=41&dados=10>>. Acesso em: março de 2018.

INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE (ICMBIO). **Instrução normativa N° 03, de 01 de setembro de 2014**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2014.

INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E GEOCIÊNCIAS (ITCG). **Formações fitogeográficas – estado do Paraná**. Curitiba, 2009. Disponível em: <http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos_DGEO/Mapas_ITCG/PDF/Mapa_Fitogeografico_A3.pdf>. Acesso em: março de 2019.

INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E GEOLOGIA DO PARANÁ (MINEROPAR). **Atlas geomorfológico do Estado do Paraná** Escala 1:250.000 – 1:500.000 modelos reduzidos Minerais do Paraná; Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 63 p., 2006.

JÚNIOR, I. A. C. **Influência da mineralogia e da matéria orgânica na agregação, cor e radiometria de solos altamente intemperizados do Estado de Minas Gerais**. 2000. 184 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2000.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4 ed. CRC Press – Taylor and Francis Group. New York, 2011.

KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. (Eds.). **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 343 p., 2015.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciências dos minerais**. 23 ed. Bookman, Porto Alegre, 2012.

KLEINSCHMITT, S. C.; LIMA, J. F. Polarização e dispersão industrial nas microrregiões do sul do Brasil. **Revista Geografar**, Curitiba, v. 6, n. 1, p. 55-75, jun., 2011.

LIER, Q. J. Van (Ed.). **Física do Solo**. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2010.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Revista Escola de Minas**, v. 54, n. 2, p.155-159. 2001.

LOSS, A.; BASSO, A.; OLIVEIRA, B. S.; KOUCHER, L. P.; OLIVEIRA, R. A.; KURTZ, C.; LOVATO, P. E.; CURMI, P.; BRUNETTO, G.; COMIN, J. J. Carbono orgânico total e agregação do solo em Sistema de plantio direto agroecológico e convencional de cebola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 1212-1224, 2015.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo**. 2° ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos 2002.

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

MATTIAS, J. L.; CERETTA, C. A.; NESI, C. N.; GIROTTO, E.; TRENTIN, E. E.; LOURENZI, C. R.; VIEIRA, R. C. B. Copper, zinc and manganese in soils of two watersheds in Santa Catarina with intensive use of pig slurry. **Revista Brasileira de ciência do solo**, Viçosa, v. 34, n. 4, p. 1445-1454, 2010.

MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: parte II – aplicações**. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2016.

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, p. 138-147, 2017.

MELO, V. F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 25, p. 19-32, 2001.

MELO, V. F.; NOVAIS, R. F.; FONTES M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 269-284, 2000.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, J. A. G.; MEDEIROS, A. D. L. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 8, p. 791-796, 2010.

MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2 ed. Porto Alegre, Gênese, 2004.

MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006.

NALOVIC L.; SEGALEN P. Relations entre le fer et les éléments traces de transition dans un certain nombre de minéraux ferrifères. **Cahiers ORSTOM**, Série Pédologie, v. 11, n. 2, p. 181-191, 1973.

NITSCHKE, P. R.; CARAMORI, P. H.; RICCE, W. S.; PINTO, L. F. D. **Atlas climático do estado do Paraná**. Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR). Londrina, 2019.

NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H. V.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; LIMA, J. C. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

PAYE, H. S. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo**. 2008. 55 f. Dissertação (Magister Scientiae) – Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2008. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/5414/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: fevereiro de 2019.

POMEROL, C.; LAGABRIELLE, Y.; RENARD, M.; GUILLOT, S. **Princípios de geologia: técnicas, modelos e teorias**. 14 ed. Bookman, 2013.

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

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute Brasil, 2011.

REIMANN, C.; GARRETT, R. G. Geochemical background - concept and reality. **Science of the Total Environment**, v. 350, p. 12-27, 2005.

ROCHA, A. S.; BADE, M. R. **Geografia da Bacia Hidrográfica do Paraná 3: fragilidade e potencialidades socioambientais**. Jundiaí: Editora In House, 314 p., 2018.

ROCHA, A. S.; BADE, M. R.; NÓBREGA, M. T.; CUNHA, J. E. Mapeamento da fragilidade potencial e emergente na Bacia Hidrográfica do Paraná. **Estudos Geográficos**, v. 14, n. 1, p. 43-59, Rio Claro, 2016.

ROMÃO, R. L. **Carbono orgânico em função do uso do solo**. 2013. 36 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do solo), Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 2013. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/88223/romao_rl_me_jabo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: fevereiro de 2019.

SAMBATTI, J. A.; COSTA, A. C. S.; MUNIZ, A. S.; SENGIK, E.; JUNIOR, I. G. S. BIGHAM, J. M. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 26, p. 117-124, 2002.

SANTOS, D. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado de Ciências), Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2011.

SANTOS, D. R.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 38, n. 2, p. 576-586, 2008.

SANTOS, P. R. C.; DAIBERT, J. D. **Análises dos solos: formação, classificação e conservação do meio ambiente**. 1 ed. São Paulo: Érica, 2014.

SANTOS, R. C. **Cobre, zinco, manganês e sódio em rações, dejetos líquidos de suínos e solos de áreas de uso agrícola**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência do solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2014.

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, p. 5737–5748, 2013.

SÃO PAULO, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. **Diário Oficial – Poder Executivo – Seção I**, São Paulo, SP, 21 de fevereiro de 2014. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/DD-045-2014-P53.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2019.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, n. 43, p.137-154, 2008.

SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS (SEMA). **Floresta Estacional Semidecidual**. Governo do Estado do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/cobf/V5_Floresta_Estacional_Semidecidual.pdf>. Acesso em: março de 2019.

SILVA, A. R.; JUNIOR, I. G. S.; COSTA, A. C. S. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 2, p. 329-337, 2010.

SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K.M.; LEVESQUE, C.S.; JOHNSTON, C.T. Trace metal chemistry in arid-zone reld soils amended with sewage sludge: IComparative study of the fulvic acid fraction. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 46, p. 265-270, 1982.

TEIXEIRA, R. S.; VENDRAME, P. R. S.; CHRISTONI, A. R. F.; SILVA, P. R. C. Química e mineralogia de um solo desenvolvido de basalto, coletado através de sondagem SPT. **Boletim de Geografia**, v. 34, n. 2, p. 119-126, Maringá, 2016.

THOMPSON, R. N. Titanian chromite and chromian titanomagnetite from Snake River Plain basalt, a terrestrial analogue to lunar spinels. **American Mineralogist**, v. 58, p. 826-830, 1973.

TROEH, F. R.; THOMPSON, L. M. **Solos e fertilidade do solo**. 6 ed. São Paulo: Andrei, 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Method 3051A**. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 2007.

7 APÊNDICES

7.1 APÊNDICE A - FOTO DE PERFIL DE SOLO AMOSTRADO



Legenda: Gleissolo Háplico (amostra 7).
Fonte: autoria própria (2019).

7.2 APÊNDICE B – TABELAS DE CORRELAÇÃO DE PEARSON DAS FRAÇÕES TFSA, AREIA, SILTE E ARGILA

Tabela 18: Coeficiente de correlação simples (r) entre os elementos da fração TFSA.

Variáveis	Cd	Cu	Zn	Ni	Mn	Cr	Fe	K	Mg	Al
Cd	1,000									
Cu	0,452	1,000								
Zn	0,084	0,888	1,000							
Ni	0,633	0,826	0,614	1,000						
Mn	0,152	0,675	0,794	0,632	1,000					
Cr	0,523	0,194	-0,044	0,598	0,187	1,000				
Fe	0,331	0,760	0,700	0,831	0,726	0,505	1,000			
K	0,292	0,357	0,235	0,307	0,262	0,048	0,374	1,000		
Mg	0,259	0,540	0,642	0,583	0,887	0,244	0,696	0,301	1,000	
Al	-0,135	-0,080	-0,179	-0,016	-0,168	0,040	0,270	0,308	-0,206	1,000

Correlações significativas destacadas em negrito (p-valor < 0,5).

Fonte: autoria própria (2019).

Tabela 19: Coeficiente de correlação simples (r) entre os elementos da fração areia.

Variáveis	Cd	Cu	Zn	Ni	Mn	Cr	Fe	K	Mg	Al
Cd	1,000									
Cu	0,018	1,000								
Zn	0,201	0,813	1,000							
Ni	-0,041	0,655	0,720	1,000						
Mn	-0,283	0,797	0,835	0,756	1,000					
Cr	-0,169	-0,053	-0,107	-0,130	-0,057	1,000				
Fe	0,073	0,369	0,458	0,554	0,364	0,584	1,000			
K	0,040	0,152	0,197	0,242	0,101	-0,104	0,239	1,000		
Mg	0,343	0,193	0,236	0,070	0,078	-0,311	0,006	0,676	1,000	
Al	0,157	0,088	0,182	0,127	-0,005	0,258	0,564	0,628	0,328	1,000

Correlações significativas destacadas em negrito (p-valor < 0,5).

Fonte: autoria própria (2019).

Tabela 20: Coeficiente de correlação simples (r) entre os elementos da fração silte.

Variáveis	Cd	Cu	Zn	Ni	Mn	Cr	Fe	K	Mg	Al
Cd	1,000									
Cu	0,372	1,000								
Zn	0,579	0,867	1,000							
Ni	0,589	0,893	0,916	1,000						
Mn	0,513	0,676	0,686	0,712	1,000					
Cr	0,197	-0,004	0,068	0,105	0,258	1,000				
Fe	0,631	0,844	0,925	0,961	0,761	0,189	1,000			
K	0,261	0,185	0,354	0,461	0,343	-0,097	0,464	1,000		
Mg	0,087	0,131	0,220	0,389	0,399	-0,014	0,367	0,865	1,000	
Al	0,518	0,463	0,679	0,673	0,553	0,086	0,736	0,839	0,622	1,000

Correlações significativas destacadas em negrito (p-valor < 0,5).

Fonte: autoria própria (2019).

Tabela 21: Coeficiente de correlação simples (r) entre os elementos da fração argila.

Variáveis	Cd	Cu	Zn	Ni	Mn	Cr	Fe	K	Mg	Al
Cd	1,000									
Cu	0,372	1,000								
Zn	0,378	0,697	1,000							
Ni	0,426	0,748	0,585	1,000						
Mn	0,480	0,402	0,796	0,532	1,000					
Cr	0,521	0,246	0,239	0,514	0,363	1,000				
Fe	0,693	0,201	0,492	0,328	0,693	0,402	1,000			
K	0,123	0,402	0,729	0,453	0,716	0,199	0,445	1,000		
Mg	0,311	0,564	0,568	0,287	0,516	0,235	0,202	0,388	1,000	
Al	-0,285	-0,061	-0,365	0,146	-0,490	-0,190	-0,222	-0,378	-0,311	1,000

Correlações significativas destacadas em negrito (p-valor < 0,5).

Fonte: autoria própria (2019).