



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

GILDERLAINE SOUZA DE LIMA

ESTABELECIMENTO DOS VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA
OS SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JABOATÃO

RECIFE

2020

Gilderlaine Souza de Lima

Estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade para os Solos da Bacia
Hidrográfica do Rio Jaboatão

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio
Coorientadores: Dr. Dário Costa Primo
Dr. Marcelo Bevilacqua
Remor

RECIFE
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732e

Lima, Gilderlaine Souza de
Estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade para os Solos da Bacia Hidrográfica do Rio
Jaboatão / Gilderlaine Souza de Lima. - 2020.
56 f. : il.

Orientador: Silvio Cesar Sampaio.
Coorientador: Dario Costa Primo.
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, Recife, 2020.

1. Solos. 2. Qualidade. 3. Bacia hidrográfica. 4. Elementos químicos. I. Sampaio, Silvio Cesar, orient. II.
Primo, Dario Costa, coorient. III. Título

CDD 620.8

Gilderlaine Souza de Lima

Estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade para os Solos da Bacia
Hidrográfica do Rio Jaboatão

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências para obter o título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 18 de agosto de 2020

Prof. Dr. Fernando Cartaxo Rolim Neto
Universidade Federal Rural de Pernambuco
EXAMINADOR

Dr. João Paulo Siqueira da Silva
Universidade Federal de Pernambuco
EXAMINADOR

Dr. Dário Costa Primo
Universidade Federal de Pernambuco
PRESIDENTE DA BANCA
(COORDENADOR)

OFEREÇO

A todos que contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

DEDICO

Aos meus pais Marise Souza e Gilberto Lira
Aos meus irmãos Guilherme e Mariana Souza
Às minhas avós Maria Severina e Joana Lira
Ao meu esposo Jefferson Santos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus que me guia, ilumina e acompanha em todos momentos da minha vida.

Aos meus pais, Marise Souza e Gilberto Lira, que mesmo distante se fizeram presente através de muito amor, carinho e apoio, possibilitando a realização deste importante passo. Aos meus irmãos, Guilherme José e Mariana Souza, pelo companheirismo e apoio. Aos meus avós, Maria Severina, José Francisco (*in memoriam*), Joana Lira e José Gomes (*in memoriam*), pelo exemplo de vida e ensinamentos. Ao meu esposo, Jefferson Santos, pelo amor, companheirismo e apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador professor Silvio César Sampaio e coorientadores Marcelo Bevilacqua Remor e Dário Costa Primo, pelo auxílio, orientação e conhecimentos compartilhados.

Ao Professor Marcus Metri Corrêa, pela dedicação, paciência, ensinamentos e orientação durante essa jornada.

Ao Professor e amigo, Douglas Monteiro, por todo apoio e conhecimentos compartilhados e ao Professor Fernando Cartaxo, pela disposição e cooperação para as atividades em campo.

Aos meus amigos e colegas da turma de Pós-Graduação, em especial, Priscila, Lilian, Marília, Maria de Fátima e Maria Tatiane, pela amizade, convivência e apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFRPE, pela oportunidade de qualificação e aprendizado.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pela concessão da bolsa de estudo.

Aos funcionários da UFRPE, Walquíria, Nana e Ricardo, pela amizade, apoio e dedicação ao funcionamento e andamento do programa.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização e conclusão dessa pesquisa.

Muito Obrigada!

RESUMO

O estabelecimento dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ) é indispensável para prevenir e determinar o estado de contaminação dos solos. Embora já existam estudos para determinação destes valores em diversos locais no Brasil, a grande variabilidade litológica justifica a necessidade de abordagens mais detalhadas. Neste contexto, objetivou-se estabelecer os VRQ para o Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em 16 amostras de camadas (superficial 0-0,20 m e subsuperficial 0,20-0,40 m) dos solos da bacia hidrográfica do rio Jaboatão em Pernambuco. Utilizou-se os métodos da “média + 2 x Desvio Padrão (DP)”, “mediana + 2 x Desvio Absoluto da Mediana (DAM)”, limite superior do *boxplot* de Tukey, Percentil 75 e o Percentil 90, para a determinação dos VRQ. A extração dos elementos ocorreu por meio do método EPA-3050B e determinou-se a concentração por espectrometria de absorção atômica. De acordo com os resultados, os teores de elementos traços nos solos da bacia do rio Jaboatão seguiram a seguinte ordem decrescente: Al, Fe, Zn, Mn, Pb, Cr, Co, Ni, Cu e Cd. Maior parte dos elementos estudados são oriundos do material de origem. Os teores médios de Pb e Zn foram superiores aos encontrados em solos de outras regiões do país, e podem ter sido influenciados além da composição do material de origem da região, pelos centros urbanos e pelo tráfego nas rodovias locais. O Cr, Cu e Ni apresentaram maior parte dos dados não detectados, então classificou-se como menor que o Limite de Quantificação Praticável. Para determinação dos VRQ, removeu-se os valores anômalos. O método do limite superior do *boxplot* e da “média + 2 x DP” apresentaram maiores valores, ou seja, superestimaram os VRQ, a “mediana + 2 x DAM” apresentou valores mais próximos ao Percentil 90. Contudo, selecionou-se o Percentil 75 como método de cálculo apropriado, por ser mais conservador. Uma vez que os valores de Co, Pb e Zn foram superiores aos VRQ de Pernambuco, porém não ultrapassaram os Valores de Prevenção estabelecidos pela resolução 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, garantindo que os solos não apresentam riscos à saúde humana e aos ecossistemas da região.

Palavras-chave: Solos. Qualidade. Bacia hidrográfica. Elementos químicos

ABSTRACT

Establishment of Quality Reference Values for the Soils of the Jaboatão Watershed

The establishment of Quality Reference Values (QRV) is essential to prevent and determine the state of soil contamination. Although there are already studies to determine these values in several places in Brazil, the great lithological variability justifies the need for more detailed approaches. In this context, the objective was to establish the VRQ for Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in 16 layer samples (superficial 0-0.20 m and subsurface 0.20-0.40 m) of the soils of the Jaboatão river basin in Pernambuco. The "mean + 2 x Standard Deviation (SD)", "median + 2 x Median Absolute Deviation (MAD)", upper whisker of the Tukey boxplot, Percentile 75 and Percentile 90 were used to determine the VRQ. The extraction of the elements took place using the EPA-3050B method and the concentration was determined by atomic absorption spectrometry. According to the results, the trace element levels in the soils of the Jaboatão river basin followed the following descending order: Al, Fe, Zn, Mn, Pb, Cr, Co, Ni, Cu and Cd. Most of the elements studied come from the original material. The average contents of Pb and Zn were higher than those found in soils from other regions of the country, and may have been influenced beyond the composition of the material of origin in the region, by urban centers and by traffic on local highways. Cr, Cu and Ni presented most of the undetected data, so it was classified as lower than the Practicable Quantification Limit. To determine the VRQ, anomalous values were removed. The method of the boxplot upper limit and the "mean + 2 x SD" presented higher values, that is, they overestimated the VRQ, the "median + 2 x SD" presented values closer to the 90th Percentile. However, the 75th Percentile was selected as the appropriate calculation method, as it is more conservative. Since the values of Co, Pb and Zn were higher than the VRQ of Pernambuco, but did not exceed the Prevention Values established by Resolution 420/2009 of the National Environmental Council, ensuring that soils do not present risks to human health and ecosystems in the region.

Keywords: Soil. Quality. Watershed. Chemical elements

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de gráfico <i>boxplot</i> para concentração de um elemento químico	23
Figura 2 – Localização da bacia hidrográfica do rio Jaboatão.....	24
Figura 3 – Mapa de solos da bacia hidrográfica do rio Jaboatão e localização dos 16 pontos onde foram realizadas as coletas das amostras de solos	26
Figura 4 – Mapa do contexto geológico da bacia hidrográfica do rio Jaboatão e localização dos 16 pontos onde foram realizadas as coletas das amostras de solos	26
Figura 5 – <i>Boxplot</i> para o Al, Fe, Cd, Co, Mn, Pb e Zn nos solos da bacia hidrográfica do rio Jaboatão após a remoção dos <i>outliers</i>	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores orientadores de substâncias inorgânicas para solos.....	18
Tabela 2 – Identificação dos 16 pontos amostrados na bacia hidrográfica do rio Jaboatão, segundo os municípios, classes de solos, contexto geológico, coordenadas e altitude.	27
Tabela 3 – Estatística descritiva das propriedades químicas e físicas das amostras de solos de 16 pontos na bacia hidrográfica do rio Jaboatão.....	32
Tabela 4 – Valores certificados [média (desvio padrão)], valores determinados [média (desvio padrão)] e percentual de recuperação dos elementos no material certificado após submeter ao método 3050B da USEPA.	34
Tabela 5 – Estatística descritiva dos teores de elementos traços dos solos amostrados na bacia hidrográfica do rio Jaboatão.....	35
Tabela 6 – Valores de Referência de Qualidade para os solos da bacia hidrográfica do rio Jaboatão, calculados pelos diferentes métodos estatísticos, após a remoção dos <i>outliers</i>	41
Tabela 7 – Valores de Referência de Qualidade do Al, Fe, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para os solos da bacia hidrográfica do rio Jaboatão, Pernambuco, bacia do rio Ipojuca e Ilha de Fernando de Noronha.....	42
Tabela 8 – Matriz de cargas das componentes principais extraídas da análise fatorial, autovalores, variância total e variância acumulada dos elementos traços dos solos amostrados na bacia hidrográfica do rio Jaboatão.....	43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Geral	12
2.2 Específicos.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Elementos Traços e sua Origem no Solo	13
3.1.1 Fontes naturais de elementos traços no solo	14
3.1.2 Fontes antrópicas de elementos traços no solo	15
3.2 Valores Orientadores de Qualidade.....	17
3.4 Métodos Utilizados na Determinação de Valores de Referência de Qualidade	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1 Área de Estudo.....	24
4.2 Coleta das Amostras de Solo	25
4.2 Preparo e Caracterização Química e Física das Amostras	28
4.3 Determinação dos Teores de Elementos Traços	29
4.3.1 Preparo das amostras.....	29
4.3.2 Digestão das amostras.....	29
4.4 Obtenção dos Valores de Referência de Qualidade	30
4.5 Análise dos Dados.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Propriedades Químicas e Físicas dos Solos.....	32
5.2 Recuperação dos Elementos Traços nos Material de Referência Certificado.....	33
5.3 Teores Naturais dos Elementos Traços dos Solos	34
5.3.1 Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Manganês (Mn)	35
5.3.2 Cádmiio (Cd)	36
5.3.3 Cobalto (Co)	37
5.3.4 Cromo (Cr), Cobre (Cu) e Níquel (Ni)	38
5.3.5 Chumbo (Pb) e Zinco (Zn)	38
5.4 Valores de Referência de Qualidade	39
5.5 Análise Fatorial.....	42
6 CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

O contínuo crescimento populacional e tecnológico tem causado grande preocupação à preservação do meio ambiente. As atividades agrícolas, industriais e o extrativismo mineral aumentam de acordo com a crescente demanda por bens de consumo, gerando grandes quantidades de resíduos que normalmente são dispostos no meio ambiente sem tratamento. Dentre esses contaminantes os elementos traços destacam-se, pois tornam-se perigosos aos seres humanos e à biota quando se atingem níveis de poluição.

Elementos traços são elementos químicos encontrados em solos de forma natural ou antrópica. Seus teores naturais dependem do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento do solo. As atividades antrópicas causam o aumento do teor dos elementos traços, sendo necessário o conhecimento de suas concentrações naturais para prevenção e monitoramento da poluição do solo e corpos d'água. Em estudos ambientais as concentrações naturais de elementos químicos são comumente chamadas de “valores de referência de qualidade” ou “valores geoquímicos de referência” (HERNÁNDEZ-CRESPO; MARTÍN, 2015).

Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para determinar os Valores de Referência de Qualidade. Em geral, são divididos em diretos, indiretos e os que integram as duas formas. Nos métodos diretos utilizam-se amostras de áreas preservadas para se estabelecerem as médias e medianas das concentrações dos elementos traços. Por outro lado, nos métodos indiretos utilizam-se grande número de amostras, ferramentas estatísticas e análise espacial para se distinguirem os valores referentes a contaminações antropogênicas dos Valores de Referência de Qualidade. Nesse sentido, o método integrado é o mais adequado, uma vez que as amostras são coletadas em áreas preservadas e os resultados submetidos a cálculos estatísticos (GALUSZKA; MILGASZEWSKI, 2011; DUNG *et al.*, 2013; HERNÁNDEZ-CRESPO; MARTÍN, 2015).

Várias técnicas estatísticas têm sido propostas. Em geral, as técnicas identificam valores anômalos em uma série de dados estudada, que podem ser resultado de contaminações (MATSCHULLAT *et al.*, 2000; REIMANN *et al.*, 2005; ROTHWELL; COOKE, 2015). As técnicas mais recomendadas são: “média + 2 x Desvio Padrão” (REDON *et al.*, 2013), limite superior do *boxplot* de Tukey, ponto de

inflexão de um gráfico cumulativo de frequências (REIMANN *et al.*, 2005; MIKKONEN *et al.*, 2016), “mediana + 2 x Desvio Absoluto da Mediana” (REIMANN *et al.*, 2005; ROTHWELL; COOKE, 2015; MIKKONEN *et al.*, 2016), Percentil 75 e Percentil 90 do universo amostral (PAYE *et al.*, 2010; SANTOS; ALLEONI, 2013; ANDER *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2018; SERAFIM *et al.*, 2019).

Em 2009, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), lançou a Resolução nº 420, onde determinou que cada estado da federação estabelecesse os seus valores orientadores de qualidade para o solo. Os valores indicados pela resolução são: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI). Biondi (2010), seguindo os critérios do CONAMA, estimou os teores naturais de alguns elementos químicos para os solos representativos de Pernambuco, já em 2014 a Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH) lançou a Instrução Normativa, nº 7, onde estabeleceu os VRQ para Pernambuco.

A determinação dos valores representativos facilita a fiscalização e garante uma legislação mais restritiva. Porém, esses valores podem apresentar possíveis anomalias geoquímicas que interferem nos teores definidos. Portanto, é necessário realizar o detalhamento das realidades locais, pois os diversos fatores de formação do solo geram grande variabilidade espacial (ARAÚJO, 2014; CEMBRANEL *et al.*, 2017).

A bacia hidrográfica do rio Jaboatão que pertence a uma região do estado de Pernambuco com alto adensamento populacional. Além disso, sofre com despejo de resíduos industriais nos cursos d’água, falta de infraestrutura sanitária, disposição inadequada de resíduos sólidos, ocupações irregulares, desmatamento e uso de agrotóxicos e fertilizantes químicos, motivado pela cultura da cana-de-açúcar. Tendo em vista sua crescente urbanização, é urgente a determinação dos teores de referência locais que possam servir como base para avaliação dos impactos ambientais causados pelos crescimentos econômico e demográfico.

Nesse contexto, objetivou-se estabelecer os Valores de Referência de Qualidade dos elementos, alumínio (Al), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), para a bacia hidrográfica do rio Jaboatão, a partir das orientações contidas na resolução 420/2009 do CONAMA.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estabelecer os Valores de Referência de Qualidade para os solos da bacia do rio Jaboatão, inserida no grupo de pequenos rios litorâneos, do estado de Pernambuco.

2.2 Específicos

- Determinar os teores de alumínio (Al), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn).
- Definir o melhor método de cálculo para estimar os Valores de Referência de Qualidade para a região, com base na resolução 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Elementos Traços e sua Origem no Solo

O termo elementos traços é utilizado para alguns metais catiônicos e aniônicos encontrados em solos e soluções de solo, em concentrações médias inferiores a cerca de 100 partes por milhão de átomos (ppm) ou menor que 100 mg kg^{-1} . Não existe um consenso se alguns elementos, como o titânio (Ti), ferro (Fe) e alumínio (Al), devam ser denominados como elementos traços já que estão presentes em altas concentrações nos solos ou na crosta terrestre, mas se apresentam em baixas concentrações nas plantas (PIERZYNSKI *et al.*, 2005; IUPAC, 2012; ZULIANI *et al.*, 2017). Neste estudo, apesar do Fe e Al serem elementos maiores por apresentarem, normalmente, concentrações mais altas que 100 mg kg^{-1} nos solos tropicais, eles serão tratados como elementos traços.

Os elementos traços estão presentes em concentrações relativamente baixas em solos, sedimentos, plantas ou sistemas aquáticos e incluem um grande número de elementos com características químicas e efeitos amplamente variados em vários organismos (PIERZYNSKI *et al.*, 2005).

Podem ser classificados como essenciais e não essenciais. Os elementos traços essenciais são aqueles micronutrientes que em pequenas quantidades desempenham funções biológicas benéficas para o crescimento e desenvolvimento dos seres vivos, como o cromo (Cr), que auxiliam no metabolismo da glicose em mamíferos, cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), e zinco (Zn), que atuam como cofatores enzimáticos em mamíferos, plantas e microrganismos. Já o arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) são considerados não essenciais por não participarem de nenhuma atividade metabólica e por possuírem efeitos tóxicos ao metabolismo dos organismos, mesmo em baixos níveis de concentração. Porém, os elementos essenciais também tornam-se tóxicos quando sua biodisponibilidade alcança um limite, que varia de acordo com o elemento e os organismos (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2011; RAINBOW; LUOMA, 2011).

3.1.1 Fontes naturais de elementos traços no solo

As ocorrências naturais de elementos traços nos solos estão relacionadas ao material de origem, intemperismo de rochas e minerais, à pedogênese e às deposições atmosféricas originadas de processos naturais (BIONDI *et al.*, 2011; HATJE *et al.*, 2017). Através do intemperismo físico, as rochas se fragmentam e ficam sujeitas às intempéries químicas, que desencadearão uma série de reações como hidrólise, acidólise, hidratação, dissolução e oxidação, promovendo a solubilização de diversos elementos, inclusive elementos traços, tornando-os passíveis de serem translocados. Solos muito intemperizados, comuns em regiões de clima tropical, normalmente apresentam menores teores de elementos traços, pois à medida que o intemperismo atua, os solos se afastam das características das rochas de origem (TOLEDO *et al.*, 2009).

A composição da rocha matriz tem papel determinante na concentração natural dos elementos traços no solo. Solos derivados de rochas ígneas máficas (predominância de minerais ferro-magnesianos) são mais ricos em minerais metálicos com altos teores de cátions básicos e contêm maior concentração de elementos traços (cromo, níquel, cobalto, ferro, titânio e vanádio) quando se comparam a solos derivados de rochas ígneas ácidas (granitos, gnaisses) que contêm outros elementos como Cu, Zn, Hg, Ag, Cd, As, Sb e Pb (SANTOS *et al.*, 2017). As rochas sedimentares, por outro lado, possuem composição química e mineralógica muito diversa. Essa característica se reflete na concentração dos elementos traços, sendo altamente variável. Os arenitos de quartzo levam a solos que “esgotam” os elementos traços, enquanto argilas orgânicas naturalmente concentram elementos traços (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Diversos estudos relacionam a presença dos elementos, alumínio (Al), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), com os fatores formadores do solo.

Biondi (2010) observou para os solos de Pernambuco, que os teores de Co, Cu e Ni puderam ser diretamente relacionados ao material de origem, enquanto os teores de Fe, Mn, Cr, Zn, Pb e Cd dependem dos processos pedogenéticos.

Anda (2012) realizou estudos da composição elementar de “rochas-mãe” e seu efeito na ocorrência natural de elementos traços em solos da Indonésia e seus resultados indicaram que Cr e Ni, em solos oriundos de serpentinito e basalto,

respectivamente, excederam os limites toleráveis adotados em vários países (Estados Unidos, Reino Unido, Alemanha, França, Canadá, Japão e Taiwan), enquanto os solos desenvolvidos de micaxisto, tufo vulcânico, andesito basáltico e cinzas vulcânicas estavam abaixo do limite.

Mikkonen *et al.* (2016) realizaram estudos utilizando dados coletados de fontes abertas de dados, para apoiar o entendimento das concentrações ambientais naturais de contaminantes comuns, Mn, Ni, Pb e Zn, em solos derivados da geologia vulcânica mais recente (basalto) na Austrália, e constataram a presença de Pb, Mn e Zn duas vezes maior na superfície devido à ciclagem de nutrientes da vegetação, deposição atmosférica natural, realocação de partículas do solo, como por *spray* marinho ou atividade vulcânica.

Araújo *et al.* (2018) analisaram elementos traços e anomalias na bacia do Cabo em Pernambuco e observaram que solos oriundos de basalto apresentaram altas concentrações de Cr, Cu e Ni, uma vez que solos desenvolvidos do basalto são naturalmente ricos destes elementos traços. Também registraram que um solo originário de sedimentos argilo-arenosos com uma predominância de quartzo e caulinita, mostrou uniformidade e baixos teores de Cr, Cu e Ni, devido ao material de origem apresentar, naturalmente, teores baixos desses elementos.

Nogueira *et al.* (2018), avaliaram teores naturais e Valores de Referência de Qualidade para Cd, Cr, Ni, Pb e Zn nos solos do Estado de São Paulo e observaram que estes elementos foram originados principalmente de duas fontes naturais, geogênica e pedogênica.

Souza (2019) avaliou solos de terra firme e de várzea na bacia do rio Juruá na Amazônia brasileira e definiu que os solos formados sobre rochas sedimentares apresentam teores muito baixos de elementos traços, especialmente de Cd e Ni. Os principais minerais identificados na fração argila dos solos foram caulinita, illita, goethita, esmectita, vermiculita e quartzo

3.1.2 Fontes antrópicas de elementos traços no solo

As fontes antropogênicas de elementos traços no solo derivam-se, dentre outros, de aterros sanitários, atividades industriais e de mineração, das aplicações de corretivos da acidez do solo, de fertilizantes e de pesticidas, resíduos orgânicos urbanos, resíduos industriais e resíduos agrícolas. Quando se comparam às fontes

naturais, essas fontes podem contribuir com entrada e acúmulo de elementos traços nos solos em teores muito superiores (LI *et al.*, 2014).

Nas atividades agrícolas a aplicação de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas, podem ser algumas das fontes de contaminação não pontuais de elementos traços no solo e em sistemas aquáticos. Portanto, estudos foram desenvolvidos para verificar o impacto dessas aplicações no solo.

Shi *et al.* (2018) realizaram um levantamento sobre as fontes de elementos traços em solos agrícolas em várias regiões do mundo e identificaram que na Europa o estrume animal, fertilizantes minerais e pesticidas são as fontes predominantes.

Doabi *et al.* (2018) analisaram solos agrícolas do Irã e verificaram que o Ni e o Cr foram provavelmente influenciados pelo material de origem do solo e os níveis de Zn e Cu aumentaram devido à aplicação de adubos e fertilizantes minerais.

Gharaibeh *et al.* (2020) avaliaram os níveis, fontes e distribuição espacial de elementos traços em solos sob agricultura no vale do Jordão, Jordânia e os resultados mostraram que o Zn e o Cu foram derivados principalmente do uso de fertilizantes inorgânicos e o Cd, Cr e Pb do uso de fertilizantes orgânicos.

As atividades industriais são uma das atividades de maior impacto na qualidade dos solos, por gerarem grande quantidade de rejeitos e subprodutos, que muitas vezes são de caráter tóxico. Alguns estudos foram realizados para verificar a dimensão desse impacto.

Nanos e Rodríguez Martín (2012) avaliaram teores de elementos traços pesados nos solos agrícolas da bacia do rio Douro, Espanha, e identificaram que as fontes do Hg estão relacionadas a emissão industrial e posterior deposição.

Liao *et al.* (2015) analisaram a contaminação do solo por Cd numa cidade do sudeste da China e observaram que a distribuição de Cd no solo concordou com a distribuição da indústria cerâmica local no espaço e no tempo de 2004 a 2014 e inferiram que a poluição do solo em toda a área pode estar relacionada à indústria de cerâmica da região.

Os centros urbanos por terem alta atividade antrópica, possuem maior dificuldade de conter o aumento dos teores de elementos traços. Desse modo, existem inúmeros estudos em cidades com alta densidade demográfica (DUZGOREN-AYDIN *et al.*, 2006; HAN *et al.*, 2006; LU *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2008; FIGUEIREDO *et al.*, 2009; FAIZ *et al.*, 2009; MAAS *et al.*, 2010; MORENO-JIMÉNEZ *et al.*, 2011; SIMON *et al.*, 2012; MEHR *et al.*, 2017; ZULIANI *et al.*, 2017; RÓŻAŃSKI *et al.*,

2018; CHENG *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2019; HERNÁNDEZ-PELLÓN; FERNÁNDEZ-OLMO, 2019; PENG *et al.*, 2019).

3.2 Valores Orientadores de Qualidade

Dentre os temas relacionados à preservação do meio ambiente, a contaminação ambiental tem se tornado um dos assuntos mais discutidos em todas as nações. A proteção do solo, subsolo e das águas subterrâneas, que são reservas estratégicas para o abastecimento público, o desenvolvimento ambientalmente sustentável e conseqüentemente a proteção à saúde pública, são responsabilidades das autoridades ambientais, tornando necessário o estabelecimento de valores orientadores de qualidade e a definição de diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas.

De acordo com Araújo (2014) os valores orientadores de qualidade são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientações sobre os níveis de contaminação ou a ausência desta no solo. Muitos países, como a Holanda, Alemanha, Estados Unidos, Suécia, Rússia e Reino Unido, já possuem estabelecidas as concentrações de referência, de contaminação e de poluição para solos e águas.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), com intuito de atender à necessidade de prevenção da contaminação do solo e à proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, lançou a Resolução 420 de dezembro de 2009, que “dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”

De acordo com o CONAMA (2009), a avaliação da qualidade do solo deve ser efetuada com base em três valores:

- Valor de Referência de Qualidade (VRQ) – é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos.
- Valor de Prevenção (VP) – é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, em que seja capaz de sustentar as suas funções principais, é o valor intermediário entre o VRQ e o VI. Quando pelo menos uma substância atinge o

VP é necessário realizar o monitoramento e análise da causa, a fim de se cessar a fonte ou se identificarem possíveis anomalias geoquímicas.

- Valor de Investigação (VI) – é a concentração do metal no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando-se um cenário de exposição padronizado. Ao se observar um valor acima do VI torna-se necessário se realizarem ações de gerenciamento da contaminação, a fim de se remediar e se evitar a poluição.

O CONAMA nessa resolução compila os valores de prevenção e intervenção (Tabela 1) da legislação da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), modificando o termo intervenção por investigação, já que são baseados nos riscos à saúde humana e são válidos para todo o Brasil, enquanto o VRQ deve ser determinado por cada estado da federação ou região.

Tabela 1 – Valores orientadores de substâncias inorgânicas para solos.

Substâncias Inorgânicas	Solo (mg kg ⁻¹ de peso seco)				
	VRQ ¹	VP	VI		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Alumínio	-	-	-	-	-
Antimônio	0,2	2	5	10	25
Arsênio	0,6	15	35	55	150
Bário	84	150	300	500	750
Boro	-	-	-	-	-
Cádmio	0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	13	72	180	300	900
Cobalto	4	25	35	65	90
Cobre	5	60	200	400	600
Cromo	35	75	150	300	400
Ferro	-	-	-	-	-
Manganês	-	-	-	-	-
Mercúrio	0,1	0,5	12	36	70
Molibdênio	0,5	30	50	100	120
Níquel	9	30	70	100	130
Nitrato	-	-	-	-	-
Prata	0,5	2	25	50	100
Selênio	0,4	5	-	-	-
Vanádio	24	-	-	-	1000
Zinco	35	300	450	1000	2000

Fonte: Adaptada de CONAMA (2009) e CPRH (2014).

(1) Valores definidos pela Instrução Normativa nº 7/2014 da Agência Estadual de Meio Ambiente para o estado de Pernambuco.

Muitos estudos foram realizados visando o estabelecimento do VRQ para os estados e regiões do país, como são os casos de São Paulo (CETESB, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2014), Espírito Santo (PAYE *et al.*, 2010), Santa Catarina (HUGEN, 2010), Minas Gerais (COPAM, 2011), Mato Grosso e Rondônia (sudoeste da Amazônia) (SANTOS, 2011; SANTOS; ALLEONI, 2013), Paraná (BUSCHLE, 2013), Pernambuco (BIONDI, 2010; CPRH, 2014; ARAÚJO, 2014), Solos Tropicais (GABOS *et al.*, 2014), Região do médio Paraíba (Rio de Janeiro) (MATTOS, 2014), Rio Grande do Norte (PRESTON *et al.*, 2014), Rio de Janeiro e Organossolos brasileiros (LIMA, 2015), Zona costeira e semiárida de Pernambuco (SILVA *et al.*, 2015), Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR *et al.*, 2016), Sul da Amazônia (SILVA *et al.*, 2017a), Piauí e Maranhão (SANTOS, 2017), Pará (FERNANDES *et al.*, 2018), Cerrado (SERAFIM *et al.*, 2019) e outros.

São Paulo foi o primeiro estado brasileiro a estabelecer os teores naturais de elementos traços no solo. A CETESB adotou o VP e o VI definidos com base no método de avaliação de risco utilizado pela Holanda, que utiliza o critério de multifuncionalidade do solo, considerando o risco à saúde humana e ao equilíbrio ambiental, mediante o uso da ferramenta de modelagem matemática *C-soil* (CETESB, 2001).

Em Pernambuco, Biondi (2010) determinou os teores naturais de alguns elementos traços para um conjunto de 35 perfis de solos de referência do estado. Em seguida, a Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH) lançou a Instrução Normativa, nº 7 de 7 de julho de 2014, onde estabelece os Valores de Referência de Qualidade do solo (Tabela 1) quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias, seguindo os preceitos estabelecidos pela resolução CONAMA nº 420/2009.

Apesar de já existirem estudos para o estabelecimento dos VRQ em diversos locais no Brasil, alguns teores podem variar de acordo com a realidade de cada local ou representar anomalias geoquímicas, pois os diversos fatores de formação do solo geram grande variabilidade espacial (CEMBRANEL *et al.*, 2017). Por tanto existe a necessidade de um estudo mais detalhado, concentrando um maior número de amostras em pequenas áreas, visto que ocorrem variação de VRQ entre estados ou entre regiões do mesmo estado.

3.4 Métodos Utilizados na Determinação de Valores de Referência de Qualidade

O valor de referência ou *background* é definido como a concentração máxima de um elemento químico, em uma região, considerando-se um ambiente sem contribuição antrópica. Do ponto de vista ambiental, os valores de referência naturais podem ser entendidos como uma medida relativa para distinguir entre a concentração natural do elemento químico e a concentração influenciada por atividades antrópicas (MATSCHULLAT *et al.*, 2000; GALUSZKA, 2007).

Diferentes abordagens têm sido desenvolvidas para determinar os Valores de Referência de Qualidade. Os métodos são geralmente classificados em diretos (empírico ou geoquímico) e indiretos (estatístico ou teórico), além dos métodos que integram as duas formas (DUNG *et al.*, 2013). Nos métodos diretos, os valores de referência são estimados a partir da média ou mediana das concentrações de amostras coletadas de áreas primitivas, longe de fontes de poluição (GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011). Por outro lado, os métodos indiretos utilizam-se de grande número de amostras, ferramentas estatísticas e análise espacial para distinguir os valores de referência dos valores referentes a contaminações antropogênicas, dentro do conjunto amostral (HERNÁNDEZ-CRESPO; MARTÍN, 2015).

O uso de métodos diretos requer um conhecimento especializado da área de amostragem, podendo haver subjetividade na seleção de amostras, incerteza quanto ao real estado de preservação da área e não considerar a variabilidade e a distribuição natural dos elementos traços nos solos e sedimentos. Já, os métodos indiretos exigem grandes quantidades de amostras e análises, não representando muitas vezes as concentrações reais, pois os dados estão sujeitos a tratamentos estatísticos (GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011). Nesse sentido, o método integrado entra como uma abordagem alternativa, por combinar os métodos diretos e indiretos, significando que as amostras são coletadas em áreas preservadas e os resultados submetidos a cálculos estatísticos (REIMANN *et al.*, 2005; GALUSZKA, 2007; PAYE *et al.*, 2012; JUCHEN *et al.*, 2014; CEMBRANEL *et al.*, 2017).

Para os cálculos estatísticos em estudos de Valores de Referência de Qualidade, várias técnicas têm sido propostas. Normalmente todas as técnicas procuraram identificar valores anômalos em uma série de dados estudada, que podem ser resultado de contaminações (MATSCHULLAT *et al.*, 2000; REIMANN *et al.*, 2005; DUNG *et al.*, 2013; REDON *et al.*, 2013; ROTHWELL; COOKE, 2015).

A primeira técnica utilizada foi a distribuição normal, pois era a metodologia mais usada para descrever a variação aleatória que ocorre nos dados de muitas disciplinas científicas. No entanto, Razumovsky (1940) através de uma pesquisa de concentrações de elementos químicos no solo de várias localidades no Canadá, verificou que as distribuições das concentrações apresentam assimetria positiva quando a área de dispersão é grande e concluiu que não podem ser normais. Apesar disso, a maioria das distribuições geoquímicas podem se tornar normais depois de serem transformadas em concentrações logarítmicas e, portanto, a log-normalidade foi postulada como a primeira lei da geoquímica por Ahrens (1954) (COSTA, 2015).

Depois que esses estudos indicaram que a dispersão dos elementos traços é caracterizada por uma distribuição log-normal, foi definido que as medidas estatísticas de posição e dispersão, tais como: média, mediana, desvio médio, percentis e desvio padrão poderiam ser usadas para definir os limites que separam os valores de referência das anomalias (COSTA, 2015).

Segundo Matschullat *et al.* (2000), o método da “média + 2 x Desvio Padrão (DP)” forneceu estimativas realistas das concentrações naturais e que poucas pesquisas sobre *background* adotaram essa técnica. Porém, Reimann *et al.* (2005) relataram que muitas vezes os dados geoquímicos são influenciados por valores extremos que pertencem a outra distribuição. Tais autores sugeriram que o uso exclusivo da regra de “média + 2 x DP”, deve ser realizado com cautela. Relataram que esta técnica pode não detectar as anomalias em regiões com altos valores, em locais com depósitos minerais conhecidos, pois as diferenças entre os valores de referência e as anomalias, nestes casos, seriam muito sutis. Como contrapartida, recomendaram o uso do limite superior do *boxplot* de Tukey, a “mediana + 2 x Desvio Absoluto da Mediana (DAM)” e o ponto de inflexão em um gráfico cumulativo de frequências.

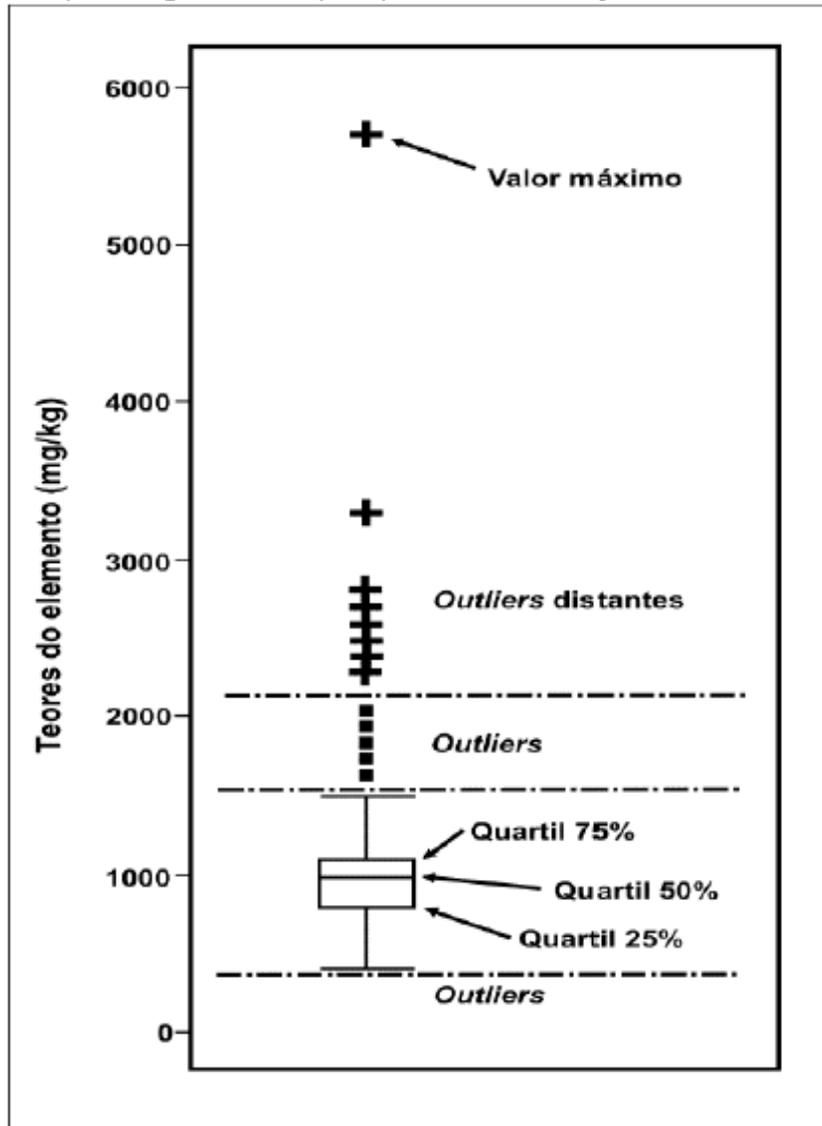
Rothwell e Cooke (2015) também utilizaram o método da “mediana + 2 x DAM” e o limite superior do *boxplot* de Tukey para calcular o *background* para o nordeste da Inglaterra, o método da “mediana + 2 x DAM” foi selecionado como mais apropriado, pois fornecia consistentemente os valores mais conservadores. Estudos semelhantes foram realizados por Bounessah e Atkin (2003), Garrett *et al.* (2008), Teng *et al.* (2010), Jarva *et al.* (2010), Esmaili *et al.* (2014), McIlwaine *et al.* (2014) e Beygi e Jalali (2018). Essas técnicas também são descritas na orientação da Organização

Internacional de Padronização sobre a determinação dos valores de fundo (BSI, 2011).

Mikkonen *et al.* (2016) realizaram uma abordagem um pouco diferente e testaram como métodos estatísticos, a “mediana + 2 x DAM”, o limite superior do *boxplot* de Tukey normal e transformado em log, o ponto de inflexão em um gráfico de frequências cumulativas e o Percentil 95, para exclusão de amostras contaminadas dos conjuntos de dados do solo e compararam ao método de triagem manual. Seus resultados sugeriram o uso da “mediana + 2 x DAM” como um método conservador para determinar limites superiores de *background* e indicaram que o limite superior do *boxplot* e o ponto de inflexão em um gráfico de frequência cumulativo também foram considerados métodos adequados, onde a porcentagem de amostras contaminadas é menor que 25 %.

O método do *boxplot* parte dos valores obtidos na frequência acumulada, que são valores correspondentes aos diferentes quartis (25 %, 50 % e 75 %), os quartis 25 %-1º e 75 %-3º formam os lados do retângulo (*box*), seccionado pelo quartil 50 %, denominado mediana (Figura 1). As linhas (*whiskers*) que se estendem de ambos os lados do *box* até os valores extremos ou até os valores 1,5 vezes inferior e superior ao valor da amplitude interquartis 25 %-75 % e no caso de existirem resultados aquém e além das *whiskers*, estes são denominados *outliers* (COSTA *et al.*, 2019).

Conforme preconiza a resolução 420/2009 do CONAMA os VRQ podem ser estabelecidos com base no Percentil 75 ou 90 do universo amostral, desde que sejam retiradas previamente as anomalias. Muitos estudos brasileiros sugerem o uso do Percentil 75 por assegurar maior segurança ambiental, reduzindo a exposição de seres vivos a ambientes com concentrações elevadas de elementos traços (CETESB, 2001; FADIGAS *et al.*, 2006; HUGEN, 2010; SANTOS; ALLEONI, 2013; BUSCHLE, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2014; PRESTON *et al.*, 2014; CETESB, 2015; COSTA *et al.*, 2015). Alguns estudos utilizam o Percentil 90 (PAYE *et al.*, 2010; SANTOS, 2011; ANDER *et al.*, 2013; MATTOS, 2014; FERNANDES *et al.*, 2018), pois se fosse adotado o Percentil 75 o número de áreas suspeitas aumentaria, trazendo desvantagens ao gerenciamento de áreas contaminadas por parte de órgãos ambientais.

Figura 1 – Exemplo de gráfico *boxplot* para concentração de um elemento químico.

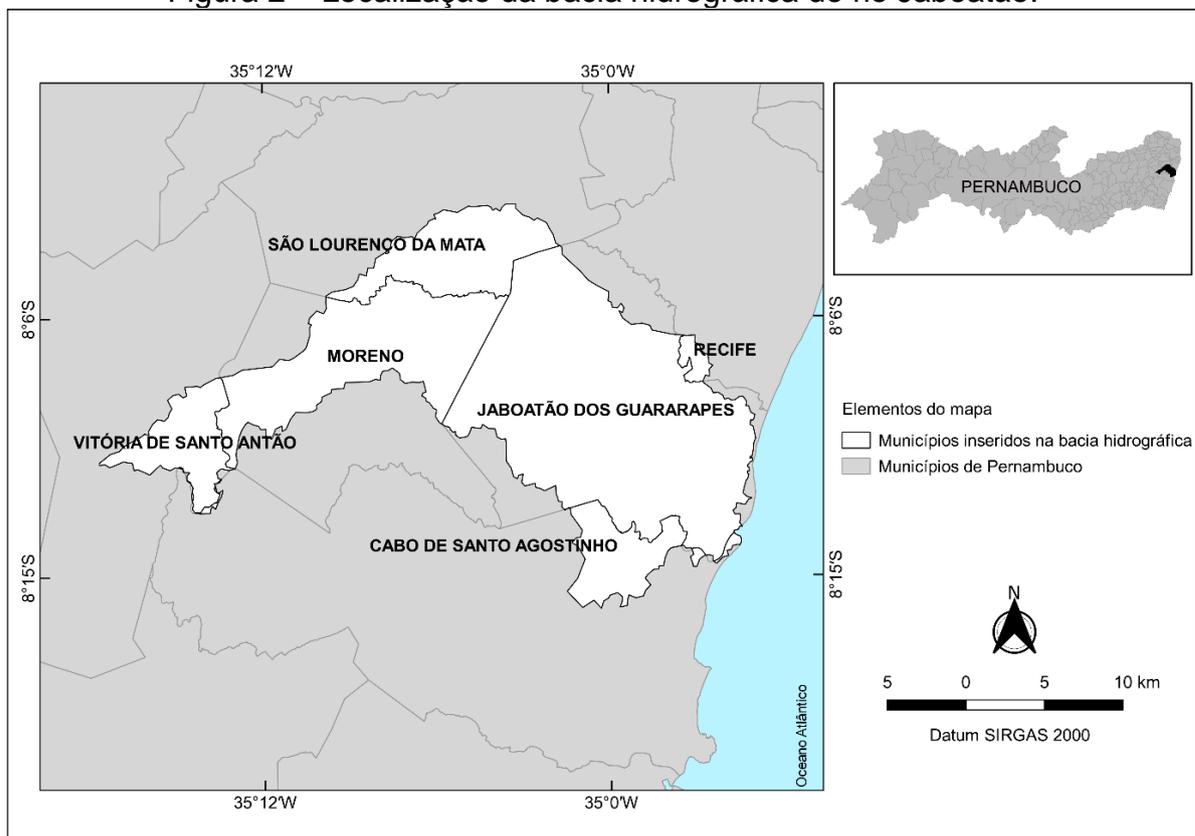
Fonte: Adaptada de Reimann *et al.* (2005).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo

A bacia hidrográfica do rio Jaboatão, juntamente com as bacias dos rios Massangana, Tejipió e Pirapama, pertence ao Grupo de Pequenos Rios Litorâneos 2 (GL2) do estado de Pernambuco e situa-se entre as coordenadas 8°01' e 8°17' Sul e 34°54' e 35°18' Oeste de Greenwich. Abrange parte de seis municípios: Vitória de Santo Antão (Zona da Mata Sul), Moreno, São Lourenço da Mata, Jaboatão dos Guararapes, Recife e Cabo de Santo Agostinho (Região Metropolitana) (Figura 2). Possui área de drenagem de 422 km², com uma extensão do curso d'água principal de 75 km, da sua nascente em Vitória de Santo Antão até o Oceano Atlântico, tendo como principais afluentes pela margem direita o riacho Laranjeiras, rio Carnijó, rio Suassuna e o rio Zumbi e pela margem esquerda o riacho Limeira e rio Duas Unas, que dá origem à barragem Duas Unas, cujo manancial abastece parte da Região Metropolitana do Recife (CPRH, 2018; APAC, 2020).

Figura 2 – Localização da bacia hidrográfica do rio Jaboatão.



Fonte: Autor.

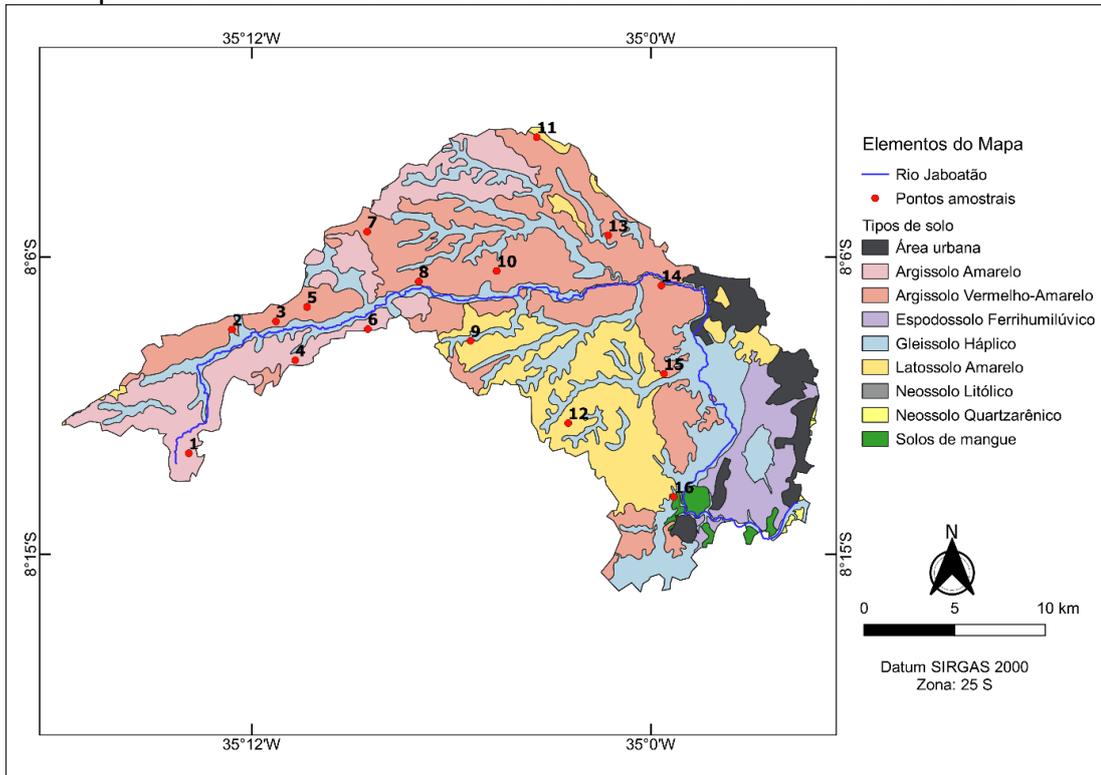
Em seus domínios encontra-se a lagoa Olho d'Água, também conhecida como lagoa do Náutico, que é a principal lagoa natural costeira do estado de Pernambuco e a maior lagoa urbana do Brasil, e o aterro controlado da Muribeca (SILVA *et al.*, 2017b). O uso e ocupação do solo na bacia é dividido entre ocupação urbana, áreas cultivadas com cana-de-açúcar, policultura, áreas de Mata Atlântica, manguezal e ocupação industrial, abrangendo diversos tipos de indústrias (química, produtos alimentares, metalúrgica, têxtil, bebidas, papel, papelão, matéria plástica, material elétrico, sucroalcooleira, vestuário, calçados, mecânica, material de transporte, produtos farmacêuticos e veterinários) (CPRH, 2018).

4.2 Coleta das Amostras de Solo

Para o estudo definiram-se previamente pontos amostrais distribuídos ao longo da bacia hidrográfica do rio Jaboatão, com auxílio do QGis® 3.10.6 e do Google Earth Pro® seguindo-se os critérios de estarem em áreas de mata e afastadas da civilização. Através de análise visual do estado de conservação da mata, priorizando-se áreas preservadas ou com pouca interferência antrópica, selecionaram-se 16 pontos, onde coletaram-se amostras com auxílio de um trado holandês de aço inox. Em cada ponto amostral coletaram-se amostras simples, compondo 32 amostras, 16 na camada de 0 – 0,20 m (superfície) e 16 na camada de 0,20 – 0,40 m (subsuperfície), ambas em relação a superfície do solo.

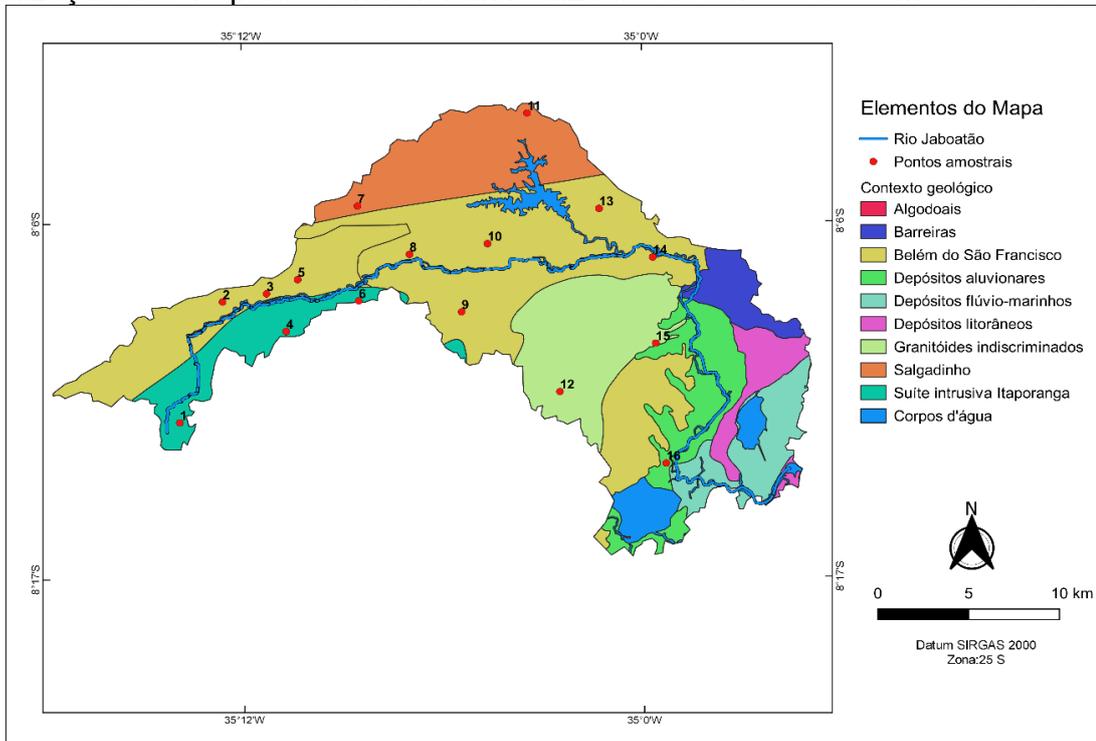
As coordenadas geográficas e a altitude dos pontos amostrais foram georreferenciadas com auxílio do QGis® 3.10.6. O mapa de reconhecimento de baixa e média intensidade de solos do estado de Pernambuco (escala 1:100.000) (ARAÚJO FILHO *et al.*, 2000) serviu como base para se determinarem as classes de solos da área de estudo (Figura 3) e o mapa de geodiversidade do estado de Pernambuco (escala 1:500.000) (CPRM, 2014) foi utilizado como base para identificação do contexto geológico da região (Figura 4). A identificação dos pontos amostrais segundo os municípios, coordenadas geográficas e classes de solo encontram-se na Tabela 2.

Figura 3 – Mapa de solos da bacia hidrográfica do rio Jaboatão e localização dos 16 pontos onde foram realizadas as coletas das amostras de solos.



Fonte: adaptada de Araújo Filho *et al.*, 2000.

Figura 4 – Mapa do contexto geológico da bacia hidrográfica do rio Jaboatão e localização dos 16 pontos onde foram realizadas as coletas das amostras de solos.



Fonte: adaptada de CPRM, 2014.

Tabela 2 – Identificação dos 16 pontos amostrados na bacia hidrográfica do rio Jaboaão, segundo os municípios, classes de solos, contexto geológico, coordenadas e altitude.

Ponto	Município	Classe de Solo	Contexto Geológico	Coordenadas (S/W)	Altitude (m)
1	Vitória de Santo Antão	Argissolo Amarelo	Granítica subalcalina (Ígnea)	8°11'56"/35°13'53"	281
2	Moreno	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°08'11"/35°12'35"	263
3	Moreno	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°07'56"/35°11'16"	189
4	Moreno	Argissolo Amarelo	Granítica subalcalina (Ígnea)	8°09'07"/35°10'41"	227
5	Moreno	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°07'30"/35°10'20"	220
6	Moreno	Argissolo Amarelo	Granítica subalcalina (Ígnea)	8°08'10"/35°08'30"	163
7	São Lourenço da Mata	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°05'14"/35°08'32"	150
8	Moreno	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°06'44"/35°06'59"	147
9	Moreno	Latossolo Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°08'32"/35°05'25"	112
10	Moreno	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°06'25"/35°04'38"	148
11	São Lourenço da Mata	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°02'22"/35°03'26"	101
12	Jaboaão dos Guararapes	Latossolo Amarelo	Granitoide intensamente deformado (Ígnea/metamórfica)	8°10'59"/35°02'49"	96
13	Jaboaão dos Guararapes	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°05'20"/35°01'17"	88
14	Jaboaão dos Guararapes	Argissolo Vermelho Amarelo	Gnaiss e migmatito (Metamórfica)	8°06'51"/34°59'41"	37
15	Jaboaão dos Guararapes	Argissolo Vermelho Amarelo	Granitoide intensamente deformado (Ígnea/metamórfica)	8°09'32"/34°59'36"	16
16	Jaboaão dos Guararapes	Gleissolo Háptico	Sedimentos argilosos, argilo-arenosos e arenosos (Sedimentar)	8°13'15"/34°59'19"	13

Fonte: adaptado de ARAÚJO FILHO *et al.*, 2000; CPRM, 2014.

4.2 Preparo e Caracterização Química e Física das Amostras

Após coletadas, as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas mecanicamente com um rolo de madeira e passadas em peneira de inox de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT 10), para obter-se a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

As análises de caracterização física e química realizadas foram: granulometria pelo método da pipeta (EMBRAPA, 2017), potencial hidrogeniônico (pH) em suspensão solo: água (1:2,5) (EMBRAPA, 2017), Carbono Orgânico Total (COT) por oxidação via úmida e com aquecimento externo, método de Walkley-Black modificado por Yeomans e Bremner (1988) e Capacidade de Troca de Cátions (CTC) potencial, pelo método do acetato de amônio e acetato de sódio (FREIRE *et al.*, 2016).

A CTC potencial foi determinada através de um método que consiste em se saturar uma amostra de solo com sódio e posteriormente lavando-se com etanol para retirar o excesso do sal, retirando-se o sódio na etapa seguinte com outro cátion e determinando-se por fotometria de emissão de chama (utilizada no presente estudo) ou espectrofotometria de absorção atômica.

Para isso, pesaram-se aproximadamente 5 g de cada amostra de solo em tubos de centrifugação tipo *Falcon* de 50 mL, acrescentando-se 33 mL de solução de acetato de sódio a 1,0 mol L⁻¹, pH 8,2 e agitou-se o conjunto por 5 minutos. Em seguida, centrifugou-se por 5 minutos numa velocidade de 2.000 rpm e descartou-se o sobrenadante, o processo foi repetido por mais duas vezes. Para a lavagem do excesso de solução de acetato de sódio, adicionaram-se 33 mL de etanol a 95 %, a solução foi agitada, centrifugada e descartou-se o sobrenadante até que não apresentasse partículas em suspensão. Repetiu-se a operação por mais duas vezes. Por fim, acrescentaram-se 33 mL de acetato de amônio a 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0 e agitou-se por 5 minutos. Em seguida centrifugou-se por 5 minutos a 2.000 rpm e o sobrenadante foi recolhido num balão volumétrico de 100 mL, a operação foi repetida por mais duas vezes e o balão foi completado com a solução de acetato de amônio.

Para encontrar as concentrações de Na⁺, prepararam-se soluções padrão de sódio nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹ e um branco, sendo este último apenas com água deionizada, para representar o ponto zero da curva padrão. Em seguida, foram realizadas as leituras das soluções padrão no fotômetro de chama, seguindo-se da solução de acetato de amônio e das amostras. Cada amostra precisou passar por uma diluição de 1:25 de acetato de amônio para adequar-se à curva

padrão. Por fim, para determinação da CTC, calculou-se a concentração de Na⁺ retido no solo, conforme as equações 1 e 2.

$$C_{\text{extrato}} = C_{\text{solução-leitura}} \times Fd \quad (1)$$

Onde:

C_{extrato} – Concentração do cátion Na⁺ no extrato, em mg L⁻¹;

$C_{\text{solução-leitura}}$ – Concentração do cátion na solução de leitura, em mg L⁻¹;

Fd – Fator de diluição.

$$C_{\text{solo}} = 10 \times \left(\frac{C_{\text{extrato}}}{M_{\text{amostra}}} \right) \times \frac{1}{M_{\text{átomo}}} \quad (2)$$

Onde:

C_{solo} – Concentração do cátion Na⁺ no solo, em cmol_c kg⁻¹;

C_{extrato} – Concentração do cátion Na⁺ no extrato, em mg L⁻¹;

M_{amostra} – Massa da amostra de solo utilizada, em g;

$M_{\text{átomo}}$ – Massa atômica do elemento monovalente (23 para o Na).

4.3 Determinação dos Teores de Elementos Traços

4.3.1 Preparo das amostras

Para quantificação dos elementos traços as amostras de TFSA foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira com malha de 0,053 mm de abertura (ABNT 230), para se obter um pó fino.

4.3.2 Digestão das amostras

A extração dos elementos traços foi realizada de acordo com o método 3050B da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1996a). O método fornece procedimentos de digestão, com a preparação de sedimentos, lodos e amostras de solo para análise por espectrometria de absorção atômica com chama (FLAA) ou espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). A técnica é recomendada para os elementos: alumínio, antimônio, bário,

berílio, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, crômio, ferro, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, potássio, prata, sódio, tálio, vanádio e zinco.

Este método é uma técnica de digestão pseudo-total para a maioria das amostras, pois é uma digestão ácida muito forte que dissolverá quase todos os elementos que podem se tornar "ambientalmente disponíveis". O método não extrai os elementos ligados em estruturas de silicatos, por geralmente não serem móveis no ambiente.

Para a extração dos elementos, pesou-se 1 g de amostra seca (<0,053mm) em um tubo micro Kjeldahl. Adicionou-se 10 mL de ácido nítrico (HNO₃) 1:1, e aguardou-se 10 minutos. Em seguida, os tubos foram levados ao bloco digestor e aquecidos até 95 °C, por 10 minutos. Adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado (o volume foi reduzido a 5 mL), 2 mL de água destilada, 3 mL de peróxido de hidrogênio a 30 % e mais 1 mL até cessar o borbulhamento (o volume foi reduzido para 5 mL), 10 mL de ácido clorídrico concentrado e aguardou-se 15 minutos. Por fim, as amostras foram filtradas, o volume foi completado para 50 mL com água destilada em balão volumétrico e realizou-se as leituras em FLAA para os elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. A diluição das amostras foi de 1:50.

A extração e a quantificação por meio de espectrometria de absorção atômica de chama, foram realizadas no Laboratório de Análises Agroambientais (LAAA) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). A acuracidade da análise foi avaliada utilizando-se o material de referência certificados para metais, *Trace Metals - Sandy Clay 1*, CRM049-50g da *Sigma-Aldrich*.

4.4 Obtenção dos Valores de Referência de Qualidade

Para obtenção dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ), primeiro utilizou-se a representação gráfica *boxplot* para identificar e remover os valores anômalos do universo amostral (CONAMA, 2009). Em seguida, os resultados dos teores dos elementos traços foram utilizados para calcular os VRQ da bacia hidrográfica do rio Jaboatão de acordo com os métodos estatísticos propostos por Redon *et al.* (2013), equação 3, Reimann *et al.* (2005) e Mikkonen *et al.* (2016) equação 4, Reimann *et al.* (2005), Rothwell e Cooke (2015) e Mikkonen *et al.* (2016) equação 5 para o limite interno superior do *boxplot* de Tukey e os percentis 75 e 90 recomendados pelo CONAMA (2009).

$$VRQ = \text{média} + (2 \times DP) \quad (3)$$

Onde:

DP – Desvio Padrão

$$VRQ = \text{mediana} + (2 \times DAM) \quad (4)$$

Onde:

DAM – Desvio Absoluto Mediano.

$$VRQ = Q_3 + 1,5 \times (Q_3 - Q_1) \quad (5)$$

Onde:

Q_1 – Primeiro quartil;

Q_3 – Terceiro quartil.

4.5 Análise dos Dados

Os dados obtidos foram organizados e submetidos a análise descritiva, teste de hipótese de normalidade, análise de variância (ANOVA), sendo as médias comparadas pelo teste de Tukey a $p < 0,05$, bem como, análise de correlação de Pearson ($p < 0,1$), utilizando os softwares SISVAR (FERREIRA, 2011), e para Microsoft Excel XLSTAT (versão 2019.3.2) (ADDINSOFT, 2019). Para a técnica multivariada foi utilizada a análise fatorial com fatores extraídos por componentes principais. Os eixos foram rotacionados pelo método Varimax. Os fatores que apresentaram autovalor superior a 1,0 foram escolhidos e as cargas fatoriais superiores a 0,6 foram consideradas significativas (KAISER, 1960; DAVIS, 1986).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades Químicas e Físicas dos Solos

A estatística descritiva das propriedades químicas e físicas para as duas camadas de solo estudadas encontram-se na Tabela 3. O teste de Tukey a $p < 0,05$ mostrou significância estatística entre as duas camadas para o carbono orgânico total (COT). Por outro lado, os demais parâmetros analisados não apresentaram significância estatística entre as diferentes camadas.

Tabela 3 – Estatística descritiva das propriedades químicas e físicas das amostras de solos de 16 pontos na bacia hidrográfica do rio Jaboatão.

Variáveis	Camada ¹	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
pH H ₂ O	1	4,56	4,41	4,07	5,85	0,49
	2	4,63	4,62	3,96	5,04	0,28
	Todas	4,59	4,58	3,96	5,85	0,39
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	1	6,30	5,94	3,44	13,59	2,47
	2	4,69	4,31	2,58	12,16	2,10
	Todas	5,50	4,82	2,58	13,59	2,40
COT (g kg ⁻¹)	1	19,75	20,77	11,29	27,30	4,48
	2	13,85	13,48	7,32	22,73	3,75
	Todas	16,80	16,41	7,32	27,30	5,05
Areia (g kg ⁻¹)	1	521,64	558,24	65,99	712,13	151,01
	2	484,34	490,88	314,20	625,51	85,96
	Todas	502,99	533,46	65,99	712,13	122,35
Silte (g kg ⁻¹)	1	154,99	125,98	77,99	453,93	98,95
	2	149,36	137,98	74,00	289,96	61,34
	Todas	152,17	128,97	74,00	453,93	81,03
Argila (g kg ⁻¹)	1	259,10	253,98	146,00	405,94	62,07
	2	308,72	312,97	155,98	419,90	66,71
	Todas	283,91	279,99	146,00	419,90	68,21

Fonte: Autor.

(1) 1- superfície (média das 16 amostras); 2 – subsuperfície (média das 16 amostras); Todas – média das 32 amostras (superfície e subsuperfície).

O potencial hidrogeniônico (pH) das amostras variou entre 3,96 e 5,85 com valor médio de 4,59 (Tabela 3), por tanto, os solos da região são considerados ácidos. O pH do solo possui efeito importante sobre a dinâmica dos elementos traços em solos, pois condições ácidas favorecem a solubilização e mobilização de metais

catiônicos no solo (ARIAS *et al.*, 2005; ZENG *et al.*, 2011; ALMEIDA JÚNIOR *et al.*, 2016).

Os teores de COT foram mais altos na superfície e mais baixos na subsuperfície, variando de 11,29 a 27,30 g kg⁻¹ com valor médio de 17,75 na superfície e 7,32 a 22,73 g kg⁻¹ com valor médio de 13,85 na subsuperfície (Tabela 3). De acordo com Buschle (2013), a maior quantidade de carbono orgânico na superfície do solo pode ajudar na retenção de elementos traços, pois a quantidade de matéria orgânica em amostras de solo participa ativamente na imobilização desses elementos no solo (SILVA *et al.*, 2006; TUME *et al.*, 2014). Esse comportamento pode ser atribuído à geração de sítios de adsorção com prevalência de cargas negativas, que atuam através de ligação iônica e como agente quelante na solução do solo (GARCIA-MINA, 2006; SILVA *et al.*, 2006).

Os valores da capacidade de troca de cátions (CTC) variaram de 2,58 a 13,57 cmol_c kg⁻¹, com valor médio de 5,50 cmol_c kg⁻¹ (Tabela 3). A aptidão para alta variação da CTC pode estar relacionada às contribuições da matéria orgânica em solos tropicais, além de minerais com alta superfície específica (EZE *et al.*, 2010). A matéria orgânica fornece entre 30 % a 65 % da CTC devido à desprotonação de grupamentos ácidos da matéria orgânica (COSTA *et al.*, 2006).

A fração de areia variou entre 65,99 e 712,13 g kg⁻¹, com média de 533,46 g kg⁻¹; a fração silte variou entre 74,00 a 453,93 g kg⁻¹, com valor médio de 128,97 g kg⁻¹; e a argila, fração mais reativa do solo, variou de 146,00 a 419,90 g kg⁻¹, com valor médio de 279,99 g kg⁻¹ (Tabela 3). As classes de textura das amostras de solos analisadas foram: franco argilo-arenosa (59 %), franco argilosa (13 %), franco arenosa (9 %) e argilo-arenosa (9 %), argilosa (6 %) e argilo-siltosa (3 %).

5.2 Recuperação dos Elementos Traços no Material de Referência Certificado

O material de referência certificado utilizado para comprovar que a extração e a quantificação dos elementos traço ocorreu de forma eficaz, possuem valores certificados com base no método de digestão 3050B, 3051 ou equivalentes métodos de digestão pseudo-totais.

As taxas de recuperação dos elementos no material certificado variaram de 89 a 99 % (Tabela 4), encontrando-se dentro da faixa recomendada (USEPA, 1996b). Portanto, estes resultados asseguram a qualidade do método 3050B da Agência de

Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para a digestão das amostras de solo indicando a confiabilidade dos resultados determinados na análise dos elementos traços.

Tabela 4 – Valores certificados [média (desvio padrão)], valores determinados [média (desvio padrão)] e percentual de recuperação dos elementos no material certificado após submeter ao método 3050B da USEPA.

Elemento	Valor Certificado ¹	Valor Determinado	Recuperação
	mg kg ⁻¹		%
Al	10.300,00 (1.610,00)	9.194,67 (646,84)	89
Cd	87,90 (1,71)	87,13 (0,81)	99
Co	217,00 (4,77)	215,67 (0,82)	99
Cr	134,00 (2,26)	132,90 (0,51)	99
Cu	133,00 (2,52)	132,13 (0,29)	99
Fe	6.610,00 (253,00)	6.531,67 (10,27)	98
Mn	1.120,00 (36,80)	1.094,33 (4,64)	97
Ni	287,00 (5,71)	284,33 (1,25)	98
Pb	340,00 (7,24)	335,33 (2,49)	98
Zn	443,00 (7,92)	438,00 (2,16)	99

Fonte: Autor.

(1) Valores do material certificado (Trace Metals - Sandy Clay 1, CRM049-50g da Sigma-Aldrich).

5.3 Teores Naturais dos Elementos Traços dos Solos

Alguns elementos apresentaram altas variações (Tabela 5) em seus teores, como o Mn e o Ni que apresentaram variações acima de 100 %, devido os diferentes tipos de contexto geológico, para o Mn e a baixa quantidade de amostras que possuíram teores detectáveis de Ni. No entanto Al, Fe, Cd, Co, Pb e Zn obtiveram variações menores que 65 %.

O teste de Tukey não apresentou significância estatística entre os teores dos elementos traços para as duas camadas de solos estudadas. Portanto, foram analisadas as médias das amostras da superfície mais as amostras da subsuperfície.

As concentrações médias dos elementos traços seguiram a seguinte ordem decrescente em mg kg⁻¹: Al > Fe > Zn > Mn > Pb > Cr > Co > Ni > Cu > Cd. No geral os valores foram inferiores aos relatados por Paye *et al* (2010) em solos do Espírito Santo, com exceção do Pb e Zn. Os baixos valores refletem o contexto geológico no qual a bacia hidrográfica do rio Jaboatão está inserida, onde maior parte é composto

por rochas metamórficas, constituídos predominantemente por gnaisses, migmatitos, quartzitos e granitos (CPRM, 2014).

Tabela 5 – Estatística descritiva dos teores de elementos traços dos solos amostrados na bacia hidrográfica do rio Jaboatão.

Elemento	Camada ¹	n ²	Média	Mediana	Mínimo ³	Máximo	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Al (g kg ⁻¹)	1	16	15,75	16,22	11,38	17,53	1,73	11
	2	16	16,79	17,13	11,52	19,29	1,96	12
	Todas	32	16,27	16,58	11,38	19,29	1,90	12
Fe (g kg ⁻¹)	1	16	3,84	3,91	2,98	4,10	0,29	7
	2	16	3,95	4,01	3,31	4,25	0,24	6
	Todas	32	3,89	3,98	2,98	4,25	0,27	7
Cd (mg kg ⁻¹)	1	16	0,31	0,26	0,02	0,71	0,19	61
	2	15	0,41	0,35	< LD	1,09	0,24	57
	Todas	31	0,36	0,35	< LD	1,09	0,22	60
Co (mg kg ⁻¹)	1	16	5,56	5,30	1,01	9,69	2,29	41
	2	16	5,89	6,21	1,61	11,10	2,28	39
	Todas	32	5,72	5,75	1,01	11,10	2,26	39
Cr (mg kg ⁻¹)	1	9	12,80	7,46	< LD	37,16	12,14	95
	2	9	21,41	17,46	< LD	45,81	14,98	70
	Todas	18	17,10	11,64	< LD	45,81	13,95	82
Cu (mg kg ⁻¹)	1	2	2,83	2,83	< LD	3,57	1,05	37
	2	2	3,78	3,78	< LD	5,63	2,62	69
	Todas	4	3,30	2,83	< LD	5,63	1,72	52
Mn (mg kg ⁻¹)	1	16	64,88	32,11	4,92	407,10	106,34	164
	2	16	63,25	30,19	4,00	353,57	103,07	163
	Todas	32	64,06	30,53	4,00	407,10	103,02	161
Ni (mg kg ⁻¹)	1	6	2,93	0,98	< LD	12,54	4,44	152
	2	7	3,89	1,24	< LD	14,20	5,42	139
	Todas	15	3,37	1,08	< LD	14,20	4,73	140
Pb (mg kg ⁻¹)	1	16	19,11	19,69	8,61	27,07	5,56	29
	2	16	18,34	19,38	6,77	22,77	4,43	24
	Todas	32	18,73	19,69	6,77	27,07	4,96	26
Zn (mg kg ⁻¹)	1	16	111,14	109,02	11,54	217,03	68,38	62
	2	16	120,46	129,50	12,15	238,83	77,57	64
	Todas	32	115,80	111,36	11,54	238,83	72,09	62

Fonte: Autor.

(1) 1 – superfície; 2 – subsuperfície; Todas – média de todas amostras. (2) n – número de amostras com conteúdo detectado pelo método. (3) < LD – menor que o limite de detecção.

5.3.1 Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Manganês (Mn)

O teor médio de Al foi de 16,27 g kg⁻¹ (Tabela 5), as áreas estudadas apresentam abundância nos teores de Al, uma vez que o Al é dominante na estrutura de minerais secundários, que formam a maior parte da fração argila em solos intemperizados e ácidos, assim como os solos da região (MARQUES *et al.*, 2004; BENEDETTI *et al.*, 2011).

De acordo com Biondi (2010) apesar do Fe e Mn não serem diretamente referenciados nas legislações ambientais, sua determinação é importante, pois além de serem micronutrientes vegetais, esses elementos são constituintes principais de rochas.

O Fe apresentou menor concentração média (3,89 g kg⁻¹) (Tabela 5) do que nos estudos realizados por Almeida Júnior *et al.* (2016), para solos do estado da Paraíba, 14,31 g kg⁻¹; Silva *et al.* (2015), para solos da bacia hidrográfica do rio Ipojuca em Pernambuco, 16,05 g kg⁻¹; e Biondi *et al.* (2011), para solos da Zona da Mata de Pernambuco, com valor médio de 21,42 g kg⁻¹. No entanto, observaram grande variação nos teores de Fe, variando entre 0,70 g kg⁻¹ e 94,50 g kg⁻¹. Em alguns locais com Argissolo Amarelo e Argissolo Vermelho, com material de origem sedimento arenoso e argilo-arenoso e gnaisses e migmatitos, os teores são parecidos com os do presente estudo e estes autores atribuíram as grandes diferenças à diversidade dos materiais de origem.

Os teores de Mn (Tabela 5) variaram entre 4 e 407,10 mg kg⁻¹ com valor médio de 64,06 mg kg⁻¹, 88 % das amostras apresentaram valores inferiores a 200 mg kg⁻¹, corroborando com os resultados de Biondi *et al.* (2011), para solos do estado de Pernambuco, esses autores atribuíram os baixos valores ao intemperismo dos solos da região. Porém os valores foram baixos quando comparados com estudos realizados em outros estados do Brasil, por exemplo, Espírito Santo 131,69 mg kg⁻¹ (PAYE *et al.*, 2010), Rio Grande do Norte 3.300,00 mg kg⁻¹ (COSTA, 2013) e Pará 100,40 mg kg⁻¹ (FERNANDES *et al.*, 2018).

5.3.2 Cádmio (Cd)

Os teores de Cd variaram entre 0,02 mg kg⁻¹ e 1,09 mg kg⁻¹ (Tabela 5), apenas em uma das amostras o Cd não foi detectado. O teor médio de Cd (0,36 mg kg⁻¹) (Tabela 5) nos solos da bacia do rio Jaboatão encontra-se muito próximo ao determinado por Fernandes *et al.* (2018), para solos do Pará (0,32 mg kg⁻¹), porém

foram superiores aos encontrados por Santos e Alleoni (2013), para solos do Mato Grosso e Rondônia, onde os teores de Cd estiveram abaixo do limite de detecção em todas amostras, assim como para São Paulo (CETESB, 2001) e Espírito Santo (PAYE *et al.*, 2010).

Em seis amostras o Cd se apresentou superior ao Valor de Referência de Qualidade ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) definido pela CPRH (2014). Porém, nenhum teor foi superior ao Valor de Prevenção ($1,3 \text{ mg kg}^{-1}$) definido pelo CONAMA (2009).

Os valores a cima do VRQ podem estar associados ao enriquecimento geoquímico natural, ou fatores como topografia e intensidade de intemperismo (BURAK *et al.*, 2010; SANTOS; ALLEONI, 2013), pois os teores encontrados estão dentro do reportado pela literatura, para solos derivados de rochas ígneas de $0,1-0,3 \text{ mg kg}^{-1}$, derivados de rochas metamórficas entre $0,1-1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e rochas sedimentares de $0,3-1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (ALLOWAY, 1990).

5.3.3 Cobalto (Co)

Os teores de Co ficaram entre $1,01$ e $11,10 \text{ mg kg}^{-1}$ e valor médio de $5,72 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 5). O valor médio foi semelhante ao encontrado por Almeida Júnior *et al.* (2016), para solos da Paraíba ($5,97 \text{ mg kg}^{-1}$) e inferior ao teor encontrado por Paye *et al.* (2010), para solos do Espírito Santo ($8,64 \text{ mg kg}^{-1}$).

Assim como Biondi *et al.* (2011), valores altos de Co foram observados para o Gleissolo. Este autor indica que na região da Zona da Mata de Pernambuco, ocorre uma tendência de manutenção para o Co em solos localizados nos ambientes de várzeas, para os quais são transferidos elementos lixiviados de solos localizados em cotas superiores e conservam-nos durante o tempo de formação. Este fenômeno resulta em teores mais elevados que nos demais solos da região.

Cerca de 78 % dos valores de Co estão acima do VRQ determinado pela CPRH (2014) que corresponde a $4,00 \text{ mg kg}^{-1}$. Porém nenhum se apresentou superior ao VP determinado pelo CONAMA (2009) que corresponde a $25,00 \text{ mg kg}^{-1}$. Como as amostras foram coletadas em áreas com mínima interferência antrópica, a quantificação de teores mais altos que o VRQ determinado pela CPRH (2014), reforça a necessidade da determinação do VRQ para a bacia do rio Jaboatão.

5.3.4 Cromo (Cr), Cobre (Cu) e Níquel (Ni)

Os teores para o Cr (Tabela 5) variaram entre menor que o limite de detecção e $45,81 \text{ mg kg}^{-1}$, com teor médio de $17,10 \text{ mg kg}^{-1}$, o Cu apresentou teores entre menor que o limite de detecção e $5,63 \text{ mg kg}^{-1}$, com valor médio de $3,30 \text{ mg kg}^{-1}$ e para o Ni os valores variaram entre menor que o limite de detecção e $14,20 \text{ mg kg}^{-1}$, com teor médio de $3,37 \text{ mg kg}^{-1}$. Todos os três elementos apresentaram valores médios inferiores aos encontrados por Almeida Júnior (2014), para solos do estado da Paraíba e também inferiores aos encontrados por Silva *et al.* (2015), para solos da bacia hidrográfica do rio Ipojuca em Pernambuco.

Os baixos valores refletem o contexto geológico no qual a bacia hidrográfica do rio Jaboatão está inserida, onde maior parte é composto por rochas metamórficas e sedimentos argilo-arenosos, que são naturalmente pobres em Cr, Cu e Ni (CPRM, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2018).

5.3.5 Chumbo (Pb) e Zinco (Zn)

Os valores de Pb (Tabela 5) ficaram entre $6,77$ e $27,07 \text{ mg kg}^{-1}$, com valor médio de $18,73 \text{ mg kg}^{-1}$, esse valor foi superior ao dos solos do Espírito Santo ($8,79 \text{ mg kg}^{-1}$) (PAYE *et al.*, 2010), Mato Grosso e Rondônia ($8,10 \text{ mg kg}^{-1}$) (SANTOS; ALLEONI, 2013), São Paulo ($10,10 \text{ mg kg}^{-1}$) (NOGUEIRA *et al.*, 2018) e Pará ($3,69 \text{ mg kg}^{-1}$) (FERNANDES *et al.*, 2018). Porém, corrobora os valores reportados por Biondi (2010) para solos da Zona da Mata de Pernambuco ($16,85 \text{ mg kg}^{-1}$), Silva *et al.* (2015) para solos da bacia do Ipojuca em Pernambuco ($19,48 \text{ mg kg}^{-1}$). Oliveira e Costa (2004), assim como Biondi (2010), identificaram teores de Pb ligeiramente superiores em solos derivados a partir de gnaiss.

Os teores de Zn variaram de $11,54$ a $238,83 \text{ mg kg}^{-1}$, com valor médio de $115,80 \text{ mg kg}^{-1}$. A maioria dos valores encontrados foi muito superior aos valores encontrados no estudo realizado por Biondi (2010) para solos de Pernambuco ($22,52 \text{ mg kg}^{-1}$) e por Silva *et al.* (2015) para solos da bacia do rio Ipojuca, localizada em Pernambuco ($45,41 \text{ mg kg}^{-1}$). Porém, foram de acordo com os teores encontrados por Huguen (2010) para solos de Santa Catarina derivados de rochas ígneas, pois o maior teor médio foi obtido para o Argissolo com material de origem derivado do basalto ($107,70 \text{ mg kg}^{-1}$) e para os solos derivados de sedimentos a concentração média foi

de 8,36 mg kg⁻¹. No presente estudo o valor médio para solos derivados de rochas ígneas foi de 152,53 mg kg⁻¹ e para solos derivados de sedimentos aluvionares foi de 12,95 mg kg⁻¹. Oliveira e Costa (2004) também observaram baixos valores de Zn para solos originados de gnaisses e sedimentos e altos valores para solos derivados do basalto.

Das amostras de solo analisadas cerca de 84 % apresentaram valores de Pb acima do VRQ (13,00 mg kg⁻¹) determinado pela CPRH (2014) e cerca de 81% das amostras de solo analisadas ultrapassaram o VRQ (35,00 mg kg⁻¹) determinado pela CPRH (2014) para o Zn. Porém todos foram abaixo do Valor de Prevenção definido pelo CONAMA (2009) para o Pb (72 mg kg⁻¹) e para o Zn (300 mg kg⁻¹), indicando que os solos avaliados não representam riscos à saúde humana.

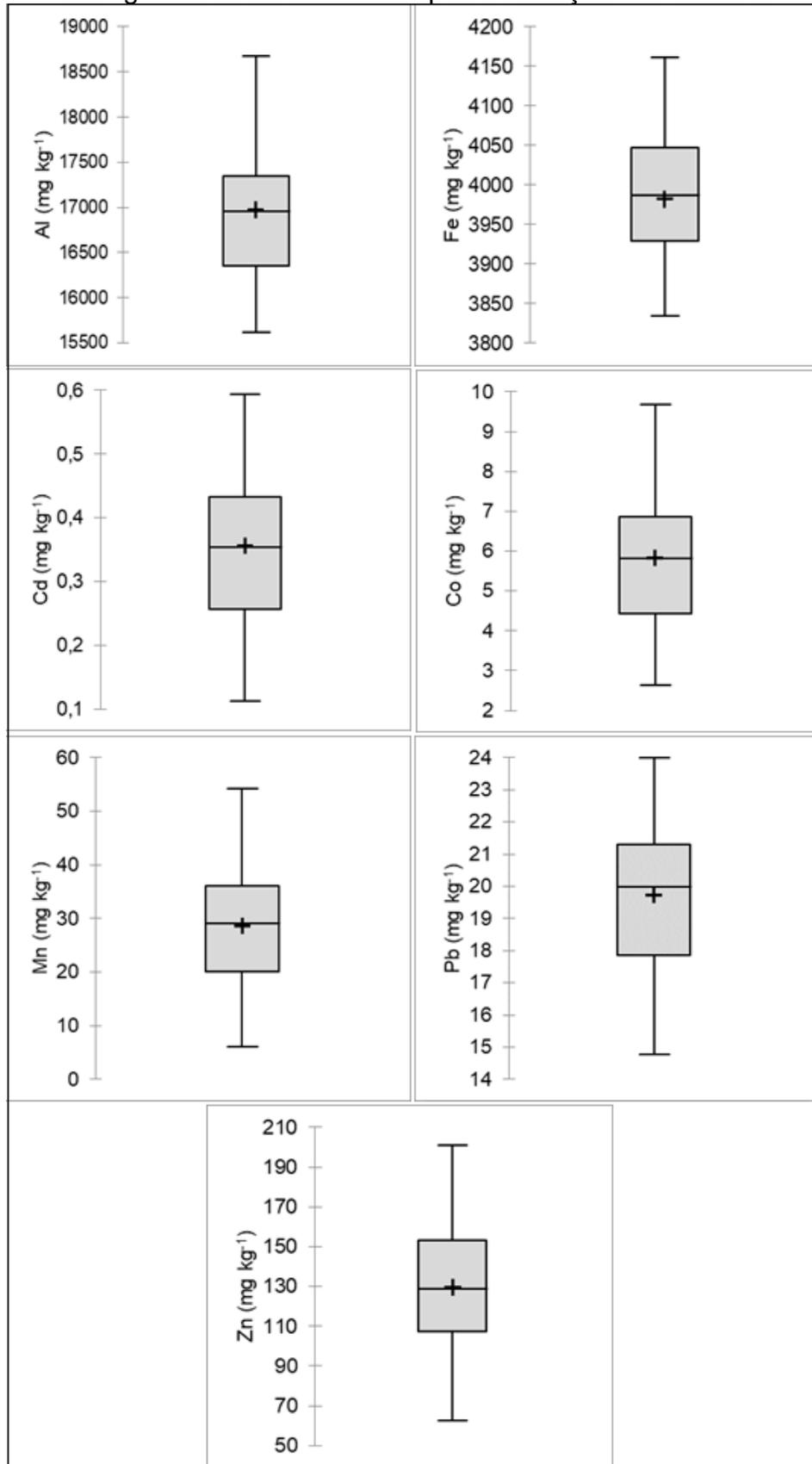
Os valores mais altos de Pb foram encontrados nos Latossolos, Argissolos e Gleissolo derivados de Gnaisses e Migmatitos, Granitoides e Sedimentos Aluvionares. De acordo com Araújo (2014) são rochas ácidas que podem contribuir para os teores de Pb. Kabata-Pendias e Pendias (2001) afirmam que solos oriundos de rochas ácidas, granito, gnaisses e sedimentos arenosos e argilosos são materiais que possuem altos teores de Pb. Já os valores mais expressivos de Zn foram encontrados em Argissolos e Latossolos com material de origem rocha granítica subalcalina e granitoide, indicando a possibilidade desse material de origem ser rico em Zn (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Além do material de origem, os centros urbanos e o tráfego nas rodovias locais podem ter influenciado os teores de Pb e Zn. Uma vez que estudos realizados em São Paulo (FIGUEIREDO *et al.*, 2009), na bacia hidrográfica de Sydney na Austrália (BIRCH *et al.*, 2011) e na bacia do rio das Mortes em Minas Gerais (ZULIANI *et al.*, 2017), comprovam uma estreita relação entre a distribuição de Pb e o Zn, os centros urbanos com alta densidade demográfica e as emissões dos veículos.

5.4 Valores de Referência de Qualidade

Os teores dos elementos traços foram utilizados para se determinarem os Valores de Referência de Qualidade, retirando-se previamente os valores anômalos através do *Boxplot* (Figura 5) como recomendado pela resolução do CONAMA nº 420/2009.

Figura 5 – *Boxplot* para o Al, Fe, Cd, Co, Mn, Pb e Zn nos solos da bacia hidrográfica do rio Jaboatão após a remoção dos *outliers*.



Fonte: Autor.

Os elementos Cr, Cu e Ni não apresentaram uma distribuição homogênea ao longo da bacia do rio Jaboação e em maior parte das amostras não foram detectados, por isso foram classificados como menor que o limite de quantificação praticável (< LQP) (Tabela 6) e excluídos dos demais procedimentos (CONAMA, 2009).

Tabela 6 – Valores de referência de qualidade para os solos da bacia hidrográfica do rio Jaboação, calculados através dos diferentes métodos estatísticos após a remoção dos valores anômalos.

Elemento	P75	P90	Mediana + 2 x DAM	Media + 2 x DP	Limite Superior do <i>boxplot</i>
Al (g kg ⁻¹)	17,33	18,27	18,44	18,62	18,83
Fe (g kg ⁻¹)	4,04	4,09	4,11	4,17	4,22
Cd (mg kg ⁻¹)	0,43	0,52	0,53	0,61	0,70
Co (mg kg ⁻¹)	6,76	7,95	8,54	9,23	10,49
Cr (mg kg ⁻¹)	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
Cu (mg kg ⁻¹)	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
Mn (mg kg ⁻¹)	35,41	40,90	46,68	51,82	60,22
Ni (mg kg ⁻¹)	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP	<LQP
Pb (mg kg ⁻¹)	21,23	22,08	23,07	23,94	26,51
Zn (mg kg ⁻¹)	152,17	170,52	175,71	197,16	222,27

Fonte: Autor.

P75-Percentil 75; P90-Percentil 90; DAM-Desvio Absoluto Mediano; DP-Desvio Padrão; <LQP-menor que o Limite de Quantificação Praticável.

A “mediana + 2 x DAM”, método menos sensível aos valores discrepantes, gerou VRQ bem próximos aos determinados pelo Percentil 90, para a maioria dos elementos traços (Tabela 6). O Percentil 75 é o método mais conservador. Contudo, essa técnica tende a subestimar os valores de referência, enquadrando valores considerados normais como se fossem valores de contaminação, proporcionando a interdição ou remediação de áreas que na prática não estão contaminadas.

Dentre as metodologias analisadas, o limite superior do *boxplot* de Tukey e a “média + 2 x DP” podem ter superestimado os VRQ. Já a “mediana + 2 x DAM” apresentou valores mais próximos ao Percentil 90 (Tabela 6). Logo, o Percentil 75 foi adotado como o método mais adequado para a determinação dos VRQ dos elementos Al, Cd, Co, Fe, Mn, Pb e Zn encontrados nos solos da bacia hidrográfica do rio Jaboação. Uma vez que os valores obtidos neste estudo para o Pb e o Zn (Tabela 6) foram superiores aos VRQ reportados em outras regiões do Brasil: São Paulo (17,00 e 60,00 mg kg⁻¹) (CETESB, 2015), Espírito Santo (8,92 e 49,32 mg kg⁻¹) (PAYE *et al.*,

2011), Mato Grosso e Roraima (8,10 e 6,80 mg kg⁻¹) (SANTOS; ALLEONI, 2013), Rio Grande do Norte (16,18 e 42,44 mg kg⁻¹) (PRESTON *et al.*, 2014), Paraíba (14,62 e 33,65 mg kg⁻¹) (ALMEIDA JÚNIOR, 2014) e Pará (6,40 e 21,00 mg kg⁻¹) (FERNANDES *et al.*, 2018).

A Tabela 7 compara os VRQ obtidos para a bacia do rio Jaboatão com outros VRQ estabelecidos em Pernambuco. Os valores de Co, Pb e Zn foram superiores aos VRQ determinados para o estado de Pernambuco, porém nenhum foi superior ao valor de prevenção determinado pelo CONAMA (2009), Co (25,00 mg kg⁻¹), Pb (72,00 mg kg⁻¹) e Zn (300,00 mg kg⁻¹), indicando que os solos avaliados não representam riscos potenciais à saúde humana nem ao ecossistema da região.

Tabela 7 – Valores de Referência de Qualidade do Al, Fe, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para os solos da bacia hidrográfica do rio Jaboatão, Pernambuco, bacia do rio Ipojuca e Ilha de Fernando de Noronha.

Elemento	Bacia do Rio Jaboatão ¹	Pernambuco ²	Bacia do Rio Ipojuca ³	Ilha de Fernando de Noronha ⁴
Al (g kg ⁻¹)	17,33	-	-	-
Fe (g kg ⁻¹)	4,04	-	13,02	-
Cd (mg kg ⁻¹)	0,43	0,50	0,08	-
Co (mg kg ⁻¹)	6,76	4,00	-	19,61
Cr (mg kg ⁻¹)	<LQP	35,00	15,00	266,13
Cu (mg kg ⁻¹)	<LQP	5,00	3,53	41,49
Mn (mg kg ⁻¹)	35,41	-	91,80	-
Ni (mg kg ⁻¹)	<LQP	9,00	3,30	58,75
Pb (mg kg ⁻¹)	21,23	13,00	13,12	-
Zn (mg kg ⁻¹)	152,17	35,00	30,12	117,58

Fonte: Autor.

(1) Este estudo; (2) CPRH (2014); (3) SILVA *et al.* (2015); (4) FABRÍCIO NETA (2012).

Pode-se observar algumas semelhanças e nítidas diferenças entre as concentrações das diferentes regiões do estado de Pernambuco. Essas diferenças reforçam a necessidade de se determinarem os Valores de Referência de Qualidade por regiões, levando-se em consideração a diversidade geomorfológica, pedológica e geológica de cada região (CEMBRANEL *et al.*, 2017).

5.5 Análise Fatorial

O conjunto das 32 amostras foi utilizado para realizar a análise de correlação de Person. Correlações significativas e positivas (dados não apresentados) foram encontradas entre a maioria das variáveis analisadas, essas correlações permitiram o uso das variáveis na matriz de dados da análise fatorial.

A partir da análise fatorial por componentes principais, foi possível obter três fatores (Tabela 8). Esses fatores explicam 70,68 % da variação total dos dados. Os fatores escolhidos apresentaram autovalor > 1 (KAISER, 1960; DAVIS, 1986).

Tabela 8 – Matriz de cargas das componentes principais extraídas da análise fatorial, autovalores, variância total e variância acumulada dos elementos traços dos solos amostrados na bacia hidrográfica do rio Jaboatão.

Elementos	Eixos Fatoriais ¹		
	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Al	-0,120	0,784	0,211
Cd	-0,356	-0,129	0,752
Co	0,258	0,086	0,825
Cr	0,183	0,537	-0,148
Cu	0,498	0,350	-0,235
Fe	0,225	0,887	0,260
Mn	0,904	0,008	0,045
Ni	0,938	0,156	-0,098
Pb	-0,425	0,323	0,628
Zn	0,089	0,717	-0,571
Autovalores	3,143	2,317	1,609
Variância Total (%)	24,254	24,779	21,655
Variância Acumulada (%)	24,254	49,033	70,688

Fonte: Autor.

(1) Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax.

O primeiro fator explica mais de 24 % da variação total, sendo composto pelos elementos Mn e Ni que apresentaram maiores cargas fatoriais, indicando que vem da mesma fonte. Pois, altas correlações entre elementos-traço provavelmente estão relacionadas a um material de origem comum (CHANDRASEKARAN *et al.* 2015).

O segundo fator explica quase 25 % da variância total e inclui Al, Fe e Zn. O Al e o Fe são os dois principais elementos constituintes da litosfera, por tanto tem mesmo material de origem.

De acordo com Costa *et al.* (2002), nos solos tropicais a mineralogia é constituída basicamente de caulinita, óxidos de ferro (hematita, goetita e maghemita), óxidos de alumínio (gibbsita) e menores proporções de minerais do tipo 2:1

(vermiculita). Nos óxidos de ferro e alumínio e, nas periferias das argilas silicatadas, pode ocorrer adsorção de íons metálicos por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas com os grupos funcionais da superfície dos óxidos.

Mesmo em baixas concentrações, os óxidos de Al e Fe, exercem influência sobre a adsorção de elementos como o Zn (ALLEONI *et al.*, 2005). Além do Fe e Zn poderem existir juntos no material de origem dos solos e serem liberados devido ao intemperismo das rochas (SHENG *et al.*, 2012). O que explica esses elementos estarem no mesmo grupo.

O Cd, Co e Pb foram representados pelo terceiro fator, que explica de 22 % da variação total. Esse grupo integra alguns dos elementos traços que mais causam problemas ao meio ambiente, como o Pb e o Cd, sugerindo possível influência antrópica. Já o Co ocorre, mais frequentemente, associado a minérios de Cu, Fe, Ni e Pb, de onde é obtido como subproduto (COSTA, 2013).

6 CONCLUSÕES

- A abundancia dos elementos na bacia hidrográfica do rio Jaboatão seguiu a seguinte ordem decrescente: Al, Fe, Zn, Mn, Pb, Cr, Co, Ni, Cu e Cd.
- O cromo, o cobre e o níquel não apresentaram representatividade em toda a bacia hidrográfica.
- O método de cálculo mais adequado para a determinação dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ) da bacia hidrográfica do rio Jaboatão foi o Percentil 75, com o intuito de assegurar maior e melhor qualidade ambiental e segurança à saúde humana.
- Os VRQ da bacia hidrográfica do rio Jaboatão são menores do que em outras regiões do Brasil, com exceção do Co, Pb e Zn. Porém, não ultrapassaram os Valores de Prevenção estabelecidos pela resolução 420/2009 do CONAMA, garantindo que os solos não apresentam riscos à saúde humana e aos ecossistemas da região.
- As diferenças entre os VRQ determinados e os VRQ de outras regiões do país, indicam que estudos regionalizados são essenciais para sua definição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDINSOFT, XLSTAT 2019: **Data Analysis and Statistical Solution for Microsoft Excel**. 2019.

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Relatório de Monitoramento da Qualidade da Água de Bacias Hidrográficas do Estado De Pernambuco em 2018**. Pernambuco: CPRH, 2018. 13 p.

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **CPRH Resolução Nº 7**. Diário Oficial do Estado, Pernambuco: CPRH, 2014.

AGÊNCIA PERNAMBUCANA DE ÁGUAS E CLIMAS. **Bacias Hidrográficas: grupo de bacias de pequenos rios litorâneos 2 - GL2**. Pernambuco: APAC. Disponível em: http://www.apac.pe.gov.br/pagina.php?page_id=5&subpage_id=37. Acesso em: 27 mar. 2020.

AHRENS L. H. 1954. The lognormal distribution of the elements: A fundamental law of geochemistry and its subsidiary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 5, n. 2, p. 49–73, jan. 1954.

ALLEONI, L. R. F. *et al.* 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. **Heavy metals in soils**. 1. ed. New York: Blackie Academic and Professional, John Wiley and Sons, p. 1–39. 1990.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. New York: Blackie Academic and Professional, 1995.

ALMEIDA JÚNIOR, A. B. A. *et al.* Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016.

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

ANDA, M. Cation imbalance and heavy metal content of seven Indonesian soils as affected by elemental compositions of parent rocks. **Geoderma**, v. 189, n. 190, p. 388–396, nov. 2012.

ANDER, E. L. *et al.* 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.

ARAÚJO, E. M. **Sorção e dessorção de cádmio e chumbo em solos da bacia do Cabo, Pernambuco**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2014.

ARAÚJO FILHO, J. C. *et al.* **Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do Estado de Pernambuco**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos 2000. 378 p.

ARAÚJO, P. R. M. *et al.* Geochemical soil anomalies: Assessment of risk to human health and implications for environmental monitoring. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 325–335, mar. 2018.

ARIAS, M. *et al.* Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. **Colloid and Interface Science**, v. 288, n.1, p. 21–29, 2005.

BENEDETTI, U.G. *et al.* Genesis, chemistry and mineralogy of soils derived from plioleistocene sediments and from volcanic rocks in Roraima – North Amazonia. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 35, p 299–312, 2011.

BEYGI, M.; JALALI, M. Background levels of some trace elements in calcareous soils of the Hamedan Province, Iran. **Catena**, v. 162, p. 303–316, 2018.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. 2010. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

BIONDI, C. M. *et al.* Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 1057–1066, jun. 2011.

BIRCH, G.F. *et al.* The nature and distribution of metals in soils of the Sydney estuary catchment, Australia. **Water Air Soil Pollute**, v. 216, p. 581–604, 2011.

BOUNESSAH, M.; ATKIN, B. P. An application of exploratory data analysis (EDA) as a robust nonparametric technique for geochemical mapping in a semi-arid climate. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 8, p. 1185–1195, ago. 2003.

BRITISH STANDARD. **ISO 19258: Soil Quality - Guidance on the Determination of Background Values**. Reino Unido, 2011.

BURAK, D.L. *et al.* Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma**, v. 160, p.131–142, 2010.

BUSCHLE, B. N. **Valores de referência de qualidade para elementos traços em solos da planície litorânea do estado do Paraná**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

CEMBRANEL, A. S. *et al.* Geochemical background in an oxisol. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 3, p. 565–573, jun. 2017.

CHANDRASEKARAN, A. *et al.* Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of yelagiri hills, tamilnadu, India–spectroscopical approach.

Spectrochemical Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 137, p. 589–600, 2015.

CHENG, Z. *et al.* Characteristics and health risk assessment of heavy metals exposure via household dust from urban area in Chengdu, China. **Science of The Total Environment**, v. 619–620, p. 621–629, abr. 2018.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. CASARINI, D. C. P. *et al.*, São Paulo: CETESB, 2001. 73 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade Dos Solos no Estado de São Paulo Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá - UGRHI 5**. RUBY, E. C. *et al.*, São Paulo: CETESB, 2015. 125 p.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. **COPAM Resolução Nº 166**. Diário Executivo do Estado, Minas Gerais: COPAM, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **CONAMA Resolução Nº 420**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília: CONAMA, 2009.

COSTA, A. C. S. *et al.* Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, v. 25, n. 4, jul. 2002.

COSTA, A. N. *et al.* Valores orientadores de qualidade de solos: bacia hidrográfica de Santa Maria da Vitória. In: COSTA, A. F.S.; COSTA, A. N. **Valores orientadores de qualidade de solos no Espírito Santo**, 1. ed. Espírito Santo: Incaper, p. 127–151, 2015.

COSTA, C. N. *et al.* Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 213–250, 2006.

COSTA, R. V. F. *et al.* Análise comparativa de metodologias de determinação de Valores de Referência para sedimentos de corrente. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, Rio de Janeiro, v.42, p.554-566, fev. 2019.

COSTA, R. V. F. **Mapeamento geoquímico e estabelecimento de valores de referência (background) de sedimentos fluviais do quadrilátero ferrífero**. 2015. Tese (Doutorado em Ciências Naturais,). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

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

DAVIS, J. C. **Statistics and Data Analysis in Geology**. 2. ed., New York: John Wiley and Sons, 1986.

DOABI, S. A. *et al.* Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province, Iran. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, p. 153-164, nov. 2018.

DUNG, T.T.T. *et al.* From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, Dordrecht, v. 12, n. 4, p. 335–353, dez. 2013.

DUZGOREN-AYDIN, N. S. *et al.* Heavy metal contamination and distribution in the urban environmental of Guangzhou, SE China. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 28, p. 375-391, jun. 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília: EMBRAPA, 2017. 3. ed., 574 p.

ESMAEILI, A. *et al.* A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. **Catena**, v. 121, p. 88–98, out. 2014.

EZE, P.N. *et al.* Distribution and potential source evaluation of heavy metals in prominent soils of Accra Plains, Ghana. **Geoderma**, v.156, p. 357–362, 2010.

FABRÍCIO NETA, A. B. **Teores naturais de metais pesados em solos da ilha de Fernando de Noronha**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2012.

FADIGAS, F.S. *et al.* Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699-705, set. 2006.

FAIZ, Y. *et al.* Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan. **Microchemical Journal**, v. 92, n. 2, p. 186–192, jul. 2009.

FERNANDES, A. R. *et al.* Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453-463, abr. 2018.

FERREIRA, D.F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência Agrotecnológica**, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

FIGUEIREDO, A. M. G. *et al.* Metal contamination in urban park soils of São Paulo. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 280, p. 419-425, abr. 2009.

FREIRE, M. B. G. S. *et al.* Métodos de análises químicas para solos afetados por sais. *In*: GHEYI, H. R. *et al.* **Manejo da salinidade na agricultura: Estudos básicos e aplicados**, 2º ed. Fortaleza: INCTSal, p. 123–148, 2016.

GABOS, M. B. *et al.* Background levels of selenium in some selected Brazilian tropical soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 145, p. 35-39, 2014.

GALUSZKA, A. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. **Environmental Geology**, v. 52, n. 5, p. 861–870, mai. 2007.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Geochemical background – an environmental perspective. **Mineralogia**, Bologna, v. 42, n. 1, p. 7–17, 2011.

GARCIA-MINA, J.M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal–humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost. **Organic Geochemistry**, n. 37, p. 1960–1972, 2006.

GARRETT, R.G. *et al.* Variation in geochemical background levels for Jamaican soils. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 8, n. 2, p. 149–156, mai. 2008.

GHARAIBEH, M. A. *et al.* Spatial distribution of metals in soils under agriculture in the Jordan Valley. **Geoderma Regional**, v. 20, mar. 2020.

HAN, Y. *et al.* Multivariate analyses of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. **Science Total Environmental**, v. 355, n. 1-3, p. 857-870, fev. 2006.

HATJE, V. *et al.* The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. **Scientific Reports**. v. 7, n. 10706, p. 1–13, set. 2017.

HERNÁNDEZ-CRESPO, C.; MARTÍN, M. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. **Catena**, v. 133, p. 206-214, 2015.

HERNÁNDEZ-PELLÓN, A.; FERNÁNDEZ-OLMO, I. Using multi-site data to apportion PM-bound metal(loid)s: Impact of a manganese alloy plant in an urban area. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 1476–1488, fev. 2019.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de cr, cu, ni, pb e zn em solos do estado de Santa Catarina**. 2010. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology Gold Book**. IUPAC, 2012. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/goldbook-IUPAC1.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2020.

JARVA, J. *et al.* TAPIR – Finnish national geochemical baseline data base. **Scienci of the Total Environmental**, v. 408, n. 20, p. 4385–4395, jul. 2010.

JUCHEN, C.R. *et al.* Use of legal reserve areas as geochemical background in hydro sedimentology studies. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 6, 2014.

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

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

KAISER, H. F. The Application of Electronic Computers to Factor Analysis. **Educational and Psychological Measurement**, n. 1, abr. 1960.

LIAO, Q. L. *et al.* Association of soil cadmium contamination with ceramic industry: A case study in a Chinese town. **Science of The Total Environment**, v. 514, p. 26–32, jan. 2015.

LIMA, E. S. A. **Valores de referência de qualidade de metais em solos do estado do Rio de Janeiro e organossolos no Brasil**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2015.

LI, Z. *et al.* A Review of Soil Heavy Metal Pollution from Mines in China: Pollution and Health Risk Assessment. **Science of The Total Environment**, v. 468–469, p. 843–853, jan. 2014.

LU, Y. *et al.* Chemical fraction of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 134, p. 429–439, fev. 2007.

MAAS, S. *et al.* Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. **Environmental Pollution**, v. 158, nº 6, p. 2294-2301, 2010.

MARQUES, J.J. *et al.* Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado Soils. **Geoderma**, v. 121, p. 31–43, 2004.

MATSCHULLAT, J. *et al.* Geochemical background — can we calculate it? **Environmental Geology**, v. 39, p. 990–1000, jul. 2000.

MATTOS, A. G. **Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados em solos da região do médio Paraíba – RJ**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2014.

MA, Y. *et al.* Bulk/wet deposition of trace metals to rural, industrial, and urban areas in the Yangtze River Delta, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, p. 185–191, mar. 2019.

MCLLWAINE, R. *et al.* Comparison of methods used to calculate typical threshold values for potentially toxic elements in soil. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 36, n. 5, p. 953–971, 2014.

MEHR, M. R. *et al.* Distribution, source identification and health risk assessment of soil heavy metals in urban areas of Isfahan province, Iran. **Journal of African Earth Sciences**, v. 132, p. 16–26, abr. 2017.

MIKKONEN, H. G. *et al.* Assessment of ambient background concentrations of elements in soil using combined survey and open-source data. **Science of The Total Environment**, v. 580, p. 1410-1420, dez. 2016.

MORENO-JIMÉNEZ, E. *et al.* Field sampling of soil pore water to evaluate trace element mobility and associated environmental risk. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 3078–3085, abr. 2011.

NANOS, N.; RODRÍGUEZ MARTÍN, J.A. Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: spatial variability in the Duero river basin (Spain). **Geoderma**, v. 189–190, p. 554–562, set. 2012.

NOGUEIRA, T.A. *et al.* Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo state, Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 221, p. 10-19, mai. 2018.

OLIVEIRA, L.B. *et al.* Morfologia e classificação de luvisolos e planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semiárido do nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 5, p. 1333–1345. 2009.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA; L. M. Metais pesados em solos de uma topossequencia do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 28, p.785–796, 2004.

OLIVEIRA, V.H. *et al.* Cadmium background concentrations to establish reference quality values for soils of São Paulo State. Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 1399–1408, 2014.

PAYE, H.S. *et al.* Reference quality values for heavy metals in soils from Espírito Santo State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 34, p. 2041–2051, 2010.

PAYE, H.S. *et al.* Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos traços em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 3, p. 1031-1041, 2012.

PENG, T. *et al.* Spatial distribution of lead contamination in soil and equipment dust at children's playgrounds in jing, China. **Environmental Pollution**, v. 245, p. 363-370, fev. 2019.

PIERZYNSKI, G. M. *et al.* **Soils and Environmental Quality**. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005.

PRESTON, W. *et al.* 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.

RAINBOW, P. S.; LUOMA, S. N. Metal toxicity, uptake and bioaccumulation in aquatic invertebrates – modelling zinc in crustaceans. **Aquatic Toxicology**, v. 105, p. 455-465, ago. 2011.

RAZUMOVSKY N. Distribution of metal values in ore deposits. **Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS**, v. 9, p. 814–816, 1940.

REDON, P. O. *et al.* Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. **Geoderma**, v. 206, n. 1, p. 112–122, 2013.

REIMANN, C. *et al.* Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science of the Total Environment**, v. 346, p. 1–16., 2005.

ROTHWELL, K. A.; COOKE, M. P. A comparison of methods used to calculate normal background concentrations of potentially toxic elements for urban soil. **Science of The Total Environment**, v. 532, p. 625–634, 2015.

RÓŻAŃSKI, S. L. *et al.* Heavy metal content and mobility in urban soils of public playgrounds and sport facility areas, Poland. **Chemosphere**, v. 212, p. 456-466, dez. 2018.

SANTOS, J. N. **Valores de referência geoquímicos do solo nos estados do Piauí e Maranhão: a nova fronteira agrícola brasileira**. 2017. Dissertação (Mestrado em Conservação e Manejo de Recursos Naturais). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

SANTOS, L. M. R. *et al.* Metal accumulation in soils derived from volcano-sedimentary rocks, Rio Itapicuru Greenstone Belt, northeastern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 601-602, p. 1762-1774, 2017.

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

SANTOS, S. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SERAFIM, M. E. *et al.* Reference values and soil quality in areas of high soybean yield in Cerrado region, Brazil. **Soil and Tillage Research**, v. 195, n. 104362, p. 1–8, ago. 2019.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Geodiversidade do estado de Pernambuco**. Recife: CPRM, 2014.

SHENG, J. *et al.* Heavy metals of the Tibetan top soils: Level, source, spatial distribution, temporal variation and risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 3362–3370, 2012.

SHI, G. *et al.* Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. **Environmental Pollution**, v. 156, p. 251-266, nov. 2008.

SHI, T. *et al.* Inventories of heavy metal inputs and outputs to and from agricultural soils: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, p. 118-124, nov. 2018.

SILVA, E. R. A. C. *et al.* A transformação da natureza e as potencialidades do monitoramento ambiental na Lagoa Urbana Olho d'Água – PE: os desafios da complexa relação entre desenvolvimento urbano e a conservação de ambientes naturais. **Guaju: Revista Brasileira de Desenvolvimento Territorial Sustentável**, Matinhos, v. 3, n. 2, p. 32-64, 2017b.

SILVA, F.L. *et al.* Natural backgrounds and reference values of trace-element in earth murundus fields on the Southern Amazon. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 12, n. 12, p. 172–178, 2017a.

SILVA, L. S. *et al.* Composição da fase sólida orgânica do solo. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 63–89, 2006.

SILVA, Y. J. A. B. *et al.* Watershed-scale assessment of background concentrations and guidance values for heavy metals in soils from a semiarid and coastal zone of Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 558, p. 1–10, jul. 2015.

SIMON, E. *et al.* Trace element concentrations in soils along urbanization gradients in the city of Wien, Austria. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 2, p. 917–924, jul. 2012.

SOUZA, R. E. **Mineralogia e teores naturais de metais pesados em solos da Bacia do Rio Juruá, na Amazônia Brasileira**. 2019. Tese (Doutorado em Agronomia Tropical). Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

TENG, Y. *et al.* A geochemical survey of trace elements in agricultural and non-agricultural topsoil in Dexing area, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 104, n. 3, p. 118–127, mar. 2010.

TOLEDO, M. C. M. *et al.* Da rocha ao solo: intemperismo e pedogênese. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO M. C. M.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. 2. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, p. 78-107, 2009.

TUME, P. *et al.* Concentrations of trace elements in school soils in the port city of Talcahuano, Chile. **Journal of Geochemical Exploration**, v.147, p. 229–236, 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Washington: U.S.EPA, dez. 1996a. Revision 2. 12 p. Disponível em: <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils>. Acesso em: 1 dez. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil screening guidance: Technical background document**. 2. ed. Washington: U.S.EPA, 168 p. 1996b.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. v. 19, n. 13, p. 1467–1476, 1988.

ZENG, F. *et al.* The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 84–91, 2011.

ZULIANI, D. Q. *et al.* Elementos traços em águas, sedimentos e solos da bacia do rio das Mortes, Minas Gerais. **Holos**, v. 4, p. 308–326, 2017.