

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**QUALIDADE AMBIENTAL DE SOLOS AGRÍCOLAS DA BACIA DO RIO  
JAGUARI - SÃO PAULO**

**ELAINE CRISTINA RUBY**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na  
Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações.**

**Orientadora: Dra Ana Maria Graciano Figueiredo**

**SÃO PAULO**

**2009**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**QUALIDADE AMBIENTAL DE SOLOS AGRÍCOLAS DA BACIA DO RIO  
JAGUARI - SÃO PAULO**

**ELAINE CRISTINA RUBY**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na  
Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações.

Orientadora: Dra Ana Maria Graciano Figueiredo

**SÃO PAULO**

**2009**

*Ao meu filho Tom, por ter dado nova dimensão à minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

À Dra Ana Maria Graciano Figueiredo, pela orientação, estímulo e amizade no decorrer deste trabalho.

À CETESB, pela oportunidade.

Ao Setor das Águas Subterrâneas e do Solo, pelo incentivo à pesquisa.

À Regina Beck Ticianelli, pela colaboração no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica.

À Dra Déborah e à Dra Marina, pelo carinho.

À Rosangela Pacini Modesto, pelo companheirismo e competência na condução dos trabalhos de campo.

Aos colegas Walter Luiz Monteiro e Paulo Henrique, pelo trabalho de campo.

Ao Francisco Jorge Ferreira, Eleine Bostelmann e aos demais funcionários do Laboratório de Química Inorgânica da CETESB.

Ao Gilson Alves Quináglia, pelas sugestões.

Aos meus companheiros de todos os dias: Fábio Moreno, Fábio Renato, Gisela, Isabella e Paulo, pela colaboração neste trabalho e pela amizade.

Aos meus amigos: Dê, Eunice, Iedinha, Jessie, João, Julian, Lucila, Luiza, Marco Antonio, Paulão, Roney e Terê pelo bom humor recorrente, exceto o Roney, é claro.

Ao Ilan, pelo amor e complacência.

Aos meus pais, pelo exemplo de perseverança.

# **QUALIDADE AMBIENTAL DE SOLOS AGRÍCOLAS DA BACIA DO RIO JAGUARI - SÃO PAULO**

**Elaine Cristina Ruby**

## **RESUMO**

Os impactos sobre o meio ambiente têm ocorrido de formas e intensidades variadas sobre os diferentes meios: solo, água e ar. Atualmente, diversos países utilizam critérios legais de proteção do solo, ou por meio de valores orientadores genéricos ou por meio de avaliação de risco caso a caso. No Brasil, em 2001, o Estado de São Paulo por meio da Companhia Ambiental (CETESB) foi pioneiro na publicação de valores orientadores para solos e águas subterrâneas. O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade ambiental de solos agrícolas comparando-os com solos sob remanescentes e/ou fragmentos de mata, áreas-controle, na bacia do rio Jaguari – Estado de São Paulo tendo como base a legislação ambiental para o Estado de São Paulo. Esta avaliação ocorreu por meio da determinação de multielementos pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental-INAA, complementada pelas técnicas analíticas de Espectrometria Ótica de Emissão com Plasma de Argônio-ICP OES e Espectrometria de Absorção Atômica de Forno de grafite-GFAAS. Na comparação entre os resultados obtidos nas amostras de solo analisadas e os valores orientadores, constatou-se que não ocorreram concentrações medianas superiores aos valores de prevenção. Foi observado que para os elementos Sb, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, V e Zn, as concentrações medianas ficaram abaixo dos valores de referência para o Estado de São Paulo, exceto para o Pb. Dos 34 elementos determinados, ocorreram diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre os grupos, agrícola e mata, somente para os elementos Ba, As, U e V. Somente o Ba apresentou concentrações mais elevadas nos solos sob fragmentos de mata. Portanto, a qualidade ambiental dos solos agrícolas dessa bacia foi pouco alterada para os parâmetros determinados. Os elementos U e As podem ser utilizados como indicadores potenciais de contaminação em solos cultivados.

## **ENVIRONMENTAL QUALITY OF AGRICULTURAL SOILS WITHIN THE JAGUARI RIVER BASIN - SÃO PAULO**

**Elaine Cristina Ruby**

### ***ABSTRACT***

Environmental impacts have occurred in various forms and intensities on soil, water and air media. Consequently, several countries have used legal criteria for soil protection, either by means of generic guiding values or through case-by-case risk assessment. The São Paulo Environmental Agency (CETESB) pioneered the publication of guiding values for soils and groundwater in 2001. The aim of this study was to evaluate the environmental quality of agricultural soils in comparison to pristine soils (control areas) within the Jaguari river basin, São Paulo. The evaluation was carried out through multi-element determination by Neutron Activation Analysis Instrumental (INAA) technique. The analyses were also complemented by Optical Emission Spectrometry Coupled Plasma (ICP OES), Atomic Absorption Spectrometry and Graphite Furnace (GFAAS) techniques. The results obtained in the analyzed soil samples were compared to the guiding values established by the São Paulo State environmental legislation and revealed that there were no median concentrations above the prevention values. The median concentrations for the elements Sb, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, V and Zn were below the reference values, except for Pb. Taking into account the 34 elements determined, there were statistically significant differences ( $p < 0.05$ ) between agricultural and pristine soils only for the elements Ba, As, U and V. Among these elements, Ba presented the highest concentrations in pristine soils. It was concluded, that the environmental quality of agricultural soils within the Jaguari river basin - SP was slightly changed for the given parameters. The results also pointed out for the utilization of U and As as indicators of potential contamination in soils.

# SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
1.1 OBJETIVO.....	9
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
2.1 VALORES ORIENTADORES PARA SOLO.....	12
2.2 OCORRÊNCIA DE METAIS EM SOLOS .....	14
2.2.1 <i>Características geoquímicas de metais e metalóides</i> .....	15
2.2.1.1 Arsênio - As.....	17
2.2.1.2 Alumínio - Al.....	17
2.2.1.3 Antimônio - Sb.....	18
2.2.1.4 Bário - Ba.....	19
2.2.1.5 Cádmio - Cd.....	19
2.2.1.6 Cálcio - Ca.....	20
2.2.1.7 Césio - Cs.....	21
2.2.1.8 Chumbo - Pb.....	21
2.2.1.9 Cobalto - Co.....	21
2.2.1.10 Cobre - Cu.....	22
2.2.1.11 Crômio - Cr.....	22
2.2.1.12 Elementos Terras Raras - ETR.....	22
2.2.1.12.1 Lantânio - La.....	23
2.2.1.12.2 Cério - Ce.....	23
2.2.1.12.3 Neodímio - Nd.....	24
2.2.1.12.4 Samário - Sm.....	24
2.2.1.12.5 Európio - Eu.....	24
2.2.1.12.6 Térbio - Tb.....	25
2.2.1.12.7 Itérbio - Yb.....	25
2.2.1.12.8 Lutécio - Lu.....	25
2.2.1.12.9 Escândio - Sc.....	26
2.2.1.13 Ferro - Fe.....	26
2.2.1.14 Háfnio - Hf.....	27
2.2.1.15 Magnésio - Mg.....	27
2.2.1.16 Manganês - Mn.....	27
2.2.1.17 Níquel - Ni.....	28
2.2.1.18 Potássio - K.....	28
2.2.1.19 Rubídio - Rb.....	28
2.2.1.20 Sódio - Na.....	29
2.2.1.21 Tântalo - Ta.....	29
2.2.1.22 Titânio - Ti.....	30
2.2.1.23 Tório - Th.....	30
2.2.1.24 Urânio - U.....	30

2.2.1.25 Vanádio - V.....	31
2.2.1.26 Zinco - Zn.....	31
2.3 ARSÊNIO E METAIS CONTAMINANTES NA AGRICULTURA.....	32
2.3.1 <i>As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, V e Zn</i> .....	32
2.3.2 <i>U e Th</i> .....	34
2.3.3 <i>ETR</i> .....	34
2.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLOS.....	35
2.4.1 <i>Análise por ativação com nêutrons</i> .....	36
2.4.1.1 Considerações gerais.....	36
2.4.1.2 Princípios do método.....	37
2.4.1.3 Vantagens e desvantagens do método.....	41
2.4.2 <i>Espectrometria de emissão óptica</i> .....	41
2.4.3 <i>Espectrometria de absorção atômica de forno de grafite</i> .....	42
2.5 TEXTURA E FERTILIDADE QUÍMICA DOS SOLOS.....	42
2.6 PROFUNDIDADE DA AMOSTRAGEM DE SOLO.....	44
2.7 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	45
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>48</b>
3.1 ÁREA DE ESTUDO.....	48
3.2 AMOSTRAGEM.....	51
3.2.1 <i>Composição das amostras</i> .....	51
3.2.2 <i>Preparação das amostras</i> .....	51
3.3 SELEÇÃO DOS PARÂMETROS.....	51
3.4. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	52
3.4.1 <i>INAA</i> .....	52
3.4.1.1 Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares.....	52
3.4.1.2 Cálculo das concentrações.....	53
3.4.1.3 Controle de qualidade dos resultados.....	54
3.4.2 <i>Análises complementares pelas técnicas analíticas: ICP OES e GFAAS</i> .....	54
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
4.1 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS E OS VALORES ORIENTADORES.....	60
4.2 TEXTURA E FERTILIDADE QUÍMICA DOS SOLOS.....	62
4.3 ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	64
4.4 INDICADORES POTENCIAIS DE CONTAMINAÇÃO AGRÍCOLA.....	64
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>6 ANEXO.....</b>	<b>67</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>104</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a pré-história, com o surgimento da agricultura - a chamada “Revolução Neolítica” - e, posteriormente, com o aparecimento das antigas civilizações urbanas, o homem vem transformando o ambiente natural, permitindo o crescimento populacional e causando degradação ambiental. Na história moderna, a preocupação com a qualidade ambiental é crescente. Foi na década de 60, depois da publicação do livro “Primavera Silenciosa” de Rachel Carson, nos Estados Unidos, que o debate tornou-se público. O livro denunciava os riscos provocados pelo uso dos agrotóxicos na agricultura, assunto que a comunidade científica já conhecia há mais de vinte anos (CARSON, 1964; STEIGUER, 1997).

Os impactos sobre o meio ambiente têm ocorrido de formas e intensidades variadas sobre os diferentes meios: solo, água e ar. O solo, como um importante componente dos ecossistemas, com características peculiares de interação com a fauna e flora, tem sido objeto de estudo e proteção ambiental em diferentes países.

A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação da contaminação, considerando as diversas funções de um solo. Publicou em 1983, um guia de avaliação contendo uma lista inicial de substâncias químicas, denominada de “Lista Holandesa” ou “Lista ABC”. Em 1987, o governo federal promulgou a Lei de Proteção do Solo “*Soil Protection Act*” (MHSPE, 1988). Nos Estados Unidos, somente em 1993, a agência de proteção ambiental americana, *Environmental Protection Agency* (EPA) apresentou valores genéricos para solos, chamados “*Soil Screen Levels*” (CETESB, 2001). O Canadá publicou em 1997, o *Canadian Soil Quality Guidelines*, um guia com limites numéricos para a proteção a receptores ecológicos e à saúde humana, um trabalho iniciado em 1991, segundo o *Canadian Council of Ministers of the Environment-CCME* (CCME, 1997).

Atualmente, diversos países utilizam critérios legais de proteção do solo, ou por meio de valores orientadores genéricos ou por meio de avaliação de risco caso a caso. No Brasil, em 2001, o Estado de São Paulo por meio da Companhia Ambiental (CETESB)

foi pioneiro na publicação de valores orientadores para solos e águas subterrâneas, (CETESB, 2001), atualizando-os em 2005 (CETESB, 2005).

Neste ano, o Estado de São Paulo promulgou a Lei nº 13.577 sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo, considerando suas diferentes funções: sustentação da vida e do "habitat" para pessoas, animais, plantas e organismos do solo; manutenção do ciclo da água e dos nutrientes; proteção da água subterrânea; manutenção do patrimônio histórico, natural e cultural; conservação das reservas minerais e de matéria-prima; produção de alimentos e meio físico para a manutenção da atividade socioeconômica (SÃO PAULO, 2009).

### **1.1 Objetivo**

Considerando que a CETESB estabeleceu valores orientadores para solos e que os valores de referência de qualidade foram definidos a partir de uma avaliação regional das características dos solos paulistas, em locais que ainda conservavam condições mais próximas das naturais, a realização de estudos em solos de áreas agrícolas se faz pertinente.

Os elementos tóxicos e/ou substâncias contemplados na lista dos Valores Orientadores para Solo incluem os orgânicos, orgânicos voláteis, metais e não metais. Para este trabalho foram selecionados, da lista da CETESB, 11 elementos que podem ocorrer atualmente em fertilizantes, agrotóxicos e demais insumos agrícolas e que são potencialmente contaminantes de solo: As, Sb, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, V e Zn.

O objetivo desse trabalho é avaliar a qualidade ambiental de solos agrícolas comparando-os com solos sob remanescentes e/ou fragmentos de mata, áreas-controle, dentro da mesma bacia hidrográfica, tendo como base a legislação ambiental para o Estado de São Paulo. Esta avaliação se dará por meio da determinação de multielementos pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental-INAA, complementada pelas técnicas analíticas de Espectrometria Ótica de Emissão com Plasma de Argônio-ICP OES e Espectrometria de Absorção Atômica de Forno de Grafite-GFAAS. A área selecionada é a bacia do rio Jaguari – Estado de São Paulo, por estar localizada em uma região tradicionalmente agrícola do Estado e, atualmente, um dos principais pólos industriais do país.

Dentre os objetivos específicos pretende-se:

- comparar a concentração total dos elementos: terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc), Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Ta, Th, Zn e U determinados por INAA entre

os solos agrícolas e os solos sob remanescentes e/ou fragmentos de mata, áreas-controle;

- avaliar a qualidade dos solos agrícolas por meio da concentração parcial dos elementos: Cd e Pb, determinados por GFAAS, comparando-os com os valores orientadores estaduais (CETESB, 2005);
- avaliar a qualidade dos solos agrícolas por meio da concentração parcial dos elementos Ba, Cu, Ni e V determinados por ICP OES, comparando-os com os valores orientadores estaduais (CETESB, 2005);
- avaliar a qualidade dos solos agrícolas por meio da concentração total dos elementos: Sb, As, Cr, Co e Zn determinados por INAA, comparando-os com os valores orientadores estaduais (CETESB, 2005);
- propor a utilização de indicadores potenciais de contaminação em solos cultivados por meio da comparação da concentração dos diferentes elementos químicos determinados complementados pelos elementos: Al, Ca, K, Mg, Mn, Na e Ti determinados por ICP OES, entre os solos agrícolas e as áreas-controle.

Este trabalho é parte integrante da avaliação da qualidade dos solos da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) - 5, bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ) que vem sendo realizado pelo Setor das Águas Subterrâneas e do Solo, da CETESB, desde 2007 (Fig. 1).



FIGURA 1: Bacias e sub-bacias hidrográficas PCJ- UGRHI- 5 (CBH-PCJ, 2004).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Valores Orientadores para solo

DORAN & PARKIN (1994) definiram qualidade de solo como a capacidade de um solo em cumprir suas funções dentro de um ecossistema natural ou cultivado, sustentando a produtividade biológica e promovendo a saúde das plantas, dos animais e do homem.

A importância de preservar as funções do solo já era objeto de proteção legal na Holanda, em 1987, quando o governo federal promulgou a Lei de Proteção do Solo “*Soil Protection Act*” (MHSPE, 1988). Em 1994, o Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda (MHSPE) publicou uma proposta de valores orientadores denominados de STI (“*Streefwaarde*” - referência, “*Toetsingswaarde*” - alerta e “*Interventiewaarde*” - intervenção), estabelecendo três níveis de qualidade para o solo: valor de referência, que indica o nível de qualidade para “solo limpo”, atendendo ao conceito de multifuncionalidade; valor de alerta, que representa a média entre o valor de referência e o valor de intervenção, indicando uma alteração das propriedades funcionais do solo e o valor de intervenção, que indica o limite de qualidade, acima do qual existe risco à saúde humana e ao ambiente (MHSPE, 1994). Desde então, a lista de valores orientadores tem sido atualizada periodicamente, sendo a última ocorrida em outubro de 2008 (MHSPE, 2008).

Há um consenso entre os pesquisadores da ciência do solo, governo e sociedade, da importância da proteção desse meio para a humanidade. O solo é considerado um recurso valioso por cumprir as funções de substrato para a produção de alimentos e funcionar como um filtro de proteção da qualidade das águas subterrâneas. Por cumprir essas funções (degradação da matéria orgânica, ciclagem de nutrientes e atenuação natural de contaminantes) executadas ou controladas por organismos do solo, a sociedade europeia considera razão suficiente para proteger esse meio (RÖMBKE et al., 2005).

Nos Estados Unidos, somente em 1993, a agência de proteção ambiental americana - EPA apresentou valores genéricos para solos, chamados “*Soil Screen Levels*”

derivados a partir de modelos padronizados de exposição humana, segundo as vias: ingestão de solo e inalação de substâncias voláteis e/ou material particulado sob um cenário de ocupação residencial do solo. Por meio desse relatório, que fornecia as equações para cálculo do risco, valores padronizados para cada variável e metodologia de amostragem de solo, a EPA desenvolveu um procedimento de avaliação de contaminação em solos “*Soil Screening Framework*”, que representava a primeira de uma série de ferramentas para desenvolver uma avaliação e posterior remediação de áreas contaminadas (CETESB, 2001).

O Canadá publicou em 1997, o *Canadian Soil Quality Guidelines*, um guia com limites numéricos para a proteção de receptores ecológicos e à saúde humana, um trabalho iniciado em 1991, segundo o *Canadian Council of Ministers of the Environment-CCME* (CCME, 1997).

Atualmente, diversos países utilizam critérios legais de proteção do solo. No Brasil, a CETESB estabeleceu Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea para o Estado de São Paulo em 2001, atualizando-os em 2005 (CETESB, 2005). Estes valores foram definidos como: valores de referência de qualidade - VRQ, de prevenção - VP e intervenção - VI. Os valores de referência de qualidade foram estabelecidos a partir de uma avaliação das características dos solos paulistas, em locais que ainda conservavam condições mais próximas das naturais. O valor de prevenção foi definido como a concentração no solo de uma determinada substância acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos. O valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais diretos e indiretos à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Os elementos tóxicos e/ou substâncias contemplados na lista dos Valores Orientadores para Solo incluem os orgânicos, orgânicos voláteis, metais e não metais. Neste trabalho serão investigados os elementos As, Sb, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, V e Zn (Tab. 1), que podem ocorrer atualmente em fertilizantes, agrotóxicos e demais insumos agrícolas e que são potencialmente contaminantes de solo.

Em 2009, o Estado de São Paulo promulgou a Lei nº 13.577 em que trata da proteção da qualidade do solo contra alterações nocivas por contaminação, da definição de responsabilidades, da identificação e cadastramento de áreas contaminadas e da remediação dessas áreas, com o objetivo de garantir o uso sustentável do solo. Segundo essa lei, a atuação dos órgãos do Sistema Estadual de Administração da Qualidade

Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais - SEAQUA, instituído pela Lei nº 9.509, de 20 de março de 1997, no que se refere à proteção da qualidade do solo e ao gerenciamento de áreas contaminadas, terá como parâmetros os Valores de Referência de Qualidade, os Valores de Prevenção e os Valores de Intervenção, estabelecidos pelo órgão ambiental estadual (SÃO PAULO, 2009).

TABELA 1: Valores Orientadores para os elementos Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, V e Zn estabelecidos para solo pela CETESB (2005).

Elementos	Valores orientadores para solo (CETESB, 2005)		
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----		
	V. de Referência	V. de Prevenção	V. de Intervenção Agrícola
Sb	<0,5	2	5
As	3,5	15	35
Ba	75	150	300
Cd	<0,5	1,3	3
Pb	17	72	180
Co	13	25	35
Cu	35	60	200
Cr	40	75	150
Ni	13	30	70
V	275	-	-
Zn	60	300	450

## 2.2 Ocorrência de metais em solos

A ocorrência natural de metais em solos é influenciada pelo material de origem sobre o qual o solo se formou e pelos seus processos de evolução (clima e relevo principalmente). Os solos mais ricos em metais são geralmente oriundos de rochas básicas, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (VALADARES, 1975; ROVERS, CAMARGO & VALADARES, 1983; TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996; FADIGAS, 2002). Por outro lado, a disposição de resíduos e a aplicação de agrotóxicos e fertilizantes podem levar ao aumento da concentração de metais em solos e águas subterrâneas (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; SOARES, 2004).

A partir da Revolução Verde, os insumos agrícolas tiveram seu uso intensificado com o propósito de aumentar a produtividade agrícola. E, de acordo com

KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) e ALLOWAY (1995), em solos de regiões com agricultura tecnificada, pequenas quantidades de metais contaminantes são freqüentes em concentrações medianas inferiores a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Aliado a esse fato, a acidez dos solos de regiões tropicais úmidas contribui para que o potencial contaminante de elementos químicos tóxicos seja maior que em regiões temperadas (ALLOWAY, 1995).

Segundo a Pesquisa de Informações Básicas Municipais realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2002), em parceria com o Ministério do Meio Ambiente, em 5.281 municípios brasileiros com atividade agrícola, 49,2% apontam o esgotamento do solo acompanhado pela contaminação por insumos agrícolas como a causa para o mau desempenho da atividade agrícola.

Embora os gestores municipais apontem para o problema da contaminação ambiental advinda da agricultura, são pouquíssimas as pesquisas acadêmicas nacionais que evidenciam esse problema. Segundo ALEXANDRE (1995), no Brasil, até 1995, os estudos sobre metais (Cu e Pb) apresentados pela autora constituíam os únicos trabalhos sobre poluição por esses metais, originados de atividades agrícolas em zonas saturadas e não saturadas.

### **2.2.1 Características geoquímicas de metais e metalóides**

As rochas situadas na superfície terrestre são vulneráveis a processos físicos, químicos e biológicos, resultando na alteração e desintegração dos minerais originalmente presentes, e são o material de origem dos solos.

As rochas são classificadas em ígneas, metamórficas e sedimentares. As rochas ígneas ou magmáticas resultam da solidificação do magma e correspondem a 80% do volume da litosfera. São classificadas conforme o teor de Si, em ácidas, intermediárias, básicas e ultrabásicas, com os mais baixos teores de Si. As olivinas, piroxênios e anfibólios são rochas máficas, com abundância de Fe e Mg. As rochas félsicas, com altos teores de Si têm pequena quantidade de minerais ferro-magnesianos. As rochas sedimentares recobrem 75% da superfície terrestre, embora ocupem somente 5% do volume da litosfera. São resultantes da decomposição, desagregação e retrabalhamento das rochas (ígneas, metamórficas e sedimentares). São classificadas como clásticas ou químicas-orgânicas. As rochas metamórficas constituem 15% da litosfera e originam-se das ígneas, sedimentares e metamórficas, sofrendo modificações devidas ao calor, à pressão e à ação química no próprio ambiente em que foram geradas (INDA, KLAMT & NASCIMENTO, 2006).

Os minerais que permanecem no solo sem alteração estrutural, são denominados de minerais primários ou litogênicos. São formados em temperaturas elevadas e derivados de rochas ígneas ou metamórficas, mas também podem ser originários de rochas sedimentares. Os minerais secundários ou pedogênicos, predominam na fração argila do solo ( $< 0,002$  mm). Os mais comuns são os aluminossilicatos, como a caulinita, a vermiculita, as esmectitas e os óxidos e hidróxidos de Fe e Al.

Na formação do solo, a rocha se desintegra pela ação da água, de microorganismos, de raízes e da temperatura. As argilas formam-se pela dissolução dos minerais contidos na rocha e sua posterior cristalização, porém o solo não apresenta composição idêntica à rocha da qual se formou. Em solos de clima tropical, enquanto Ca, Mg e K podem diminuir em relação à rocha, o Al pode aumentar quatro vezes. Os teores dos elementos químicos que aparecem na camada arável do solo (0-20 cm) dependem do clima, da cobertura vegetal e só em parte do material de origem (PRIMAVESI, 1982). Os elementos mais comuns na crosta terrestre são O, Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, Mn, P, H e Ti (SCHULZE, 1989 apud MEURER, 2006).

A análise geoquímica de solos pode orientar os estudos sobre a ocorrência de problemas nutricionais, de saúde e ambientais em plantas e animais (PÉREZ et al., 1998). Informações referentes à composição química dos solos brasileiros estão concentradas nas regiões sul e sudeste do Brasil e, em sua maioria, consideram apenas alguns elementos, notadamente os classificados como essenciais aos seres humanos, plantas e outros animais.

Duas importantes exceções são os trabalhos realizados pela - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) por meio do Centro Nacional de Pesquisa de Solos e pelo Estado do Paraná, com a cooperação de diversas entidades públicas coordenadas pela Minerais do Paraná (MINEROPAR).

A EMBRAPA selecionou 15 perfis de sua soloteca, de várias regiões do Brasil, onde foram determinados os elementos Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Zn, Mn, Fe, Cd, Sr, Zr, Ba, Rb, Cs, Nb, U, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu em horizontes superficiais (denominados de horizonte A) e subsuperficiais (horizonte B) (PÉREZ et al., 1998).

No Paraná, o levantamento geoquímico de baixa densidade foi publicado em 2005, onde foi determinado um grande número de elementos e óxidos: Ag,  $AlO_3$ , As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F,  $Fe_2O_3$ , Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In,  $K_2O$ , La, Li, Lu,  $MgO$ , Mn, Mo, N,  $Na_2O$ , Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se,  $SiO_2$ , Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr. As

coletas das amostras foram realizadas no horizonte B dos solos paranaenses (MINEROPAR, 2005).

Segundo LICHT (2001), com a finalidade de estabelecer uma linha média de referência para a abundância dos elementos nos materiais crustais foi proposta a unidade *Clarke*, em homenagem ao geoquímico americano F.W.Clarke. FORTESCUE (1992) atualizou os valores do *Clarke* de acordo com os dados de abundância crustal de RONOVA e YAROSHEVSKY (1972) e BOWEN (1979). Estes valores dizem respeito à concentração média dos elementos nas rochas da crosta terrestre e não podem ser considerados para efeito de comparação com os dados obtidos em análises de amostras de solo.

### 2.2.1.1 Arsênio - As

Os estados de oxidação do As são -3, 0, +3 e +5. Os ânions complexos  $\text{AsO}_2^-$ ;  $\text{AsO}_3^{3-}$ ;  $\text{HAsO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{3-}$  são as formas móveis mais comuns, sendo sorvidos numa faixa de pH de 7 a 9. O comportamento dos arsenatos ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) se assemelha ao dos fosfatos e vanadatos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Apesar de os minerais e compostos arseniados serem facilmente solúveis, a migração desse elemento é limitada devido à sua forte adsorção por argilominerais, matéria orgânica e hidróxidos hidratados de Fe e Al. O enriquecimento de As em sedimentos argilosos e em solos superficiais, comparados às concentrações nas rochas ígneas, parece refletir a influência de fontes externas, como exalações vulcânicas e poluição (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média global em rochas crustais é de 1,80 ppm (FORTESCUE, 1992).

O As se apresenta distribuído de maneira uniforme na maioria das rochas, com concentrações variando de 0,5 a 2,5 partes por milhão (ppm). Apenas em sedimentos argilosos ele pode se concentrar com teores tão altos quanto 13 ppm. O As apresenta grande facilidade em formar minerais, sendo que, das 200 espécies minerais que contêm As, aproximadamente 60% são arsenatos ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). A média global em solos é de 7,83 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 7,25 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

### 2.2.1.2 Alumínio – Al

Elemento metálico que ocorre na natureza no estado de oxidação +3. Depois do oxigênio e do silício é o elemento mais importante nas rochas da crosta terrestre, com abundância média de 8% (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). O único

íon estável,  $\text{Al}^{3+}$ , é conhecido por formar ligações que resultam em óxidos. Durante o intemperismo de minerais primários, uma série de hidróxidos de cargas e composições variadas, desde  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  até  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ , é formada, tornando-se integrante das estruturas de argilominerais (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Segundo FORTESCUE (1992), a média global em rochas crustais é de 83600 ppm. O Al não ocorre no estado nativo e pode ser obtido a partir dos minerais da bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), nefelina  $[(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4]$ , alunita  $[\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  e leucita ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) (BRANCO,1982 apud MINEROPAR, 2005). A concentração nas rochas é variável, segundo a origem: 8,3% nos gabros, 7,3% nos granitos e 9,1% nos mica xistos. O Al está presente nos minerais silicatados combinado com Fe, Ti e Cr. Os feldspatos e minerais máficos que contêm Al e Ca são facilmente intemperizados, enquanto os feldspatos potássicos e plagioclásios sódicos são mais resistentes. Os sedimentos residuais contêm em média cerca de 2,5% de Al. Nas lateritas, o Al é enriquecido junto ao Fe. A média global para solos é de 80.000 ppm segundo KOLJONEN et al.(1992 apud MINEROPAR, 2005). A média de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em solos paranaenses (horizonte B) é de 23,28% (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

### 2.2.1.3 Antimônio – Sb

Os estados de oxidação mais comuns do Sb são +3 e +5. A amplitude de concentração de Sb em rochas ígneas varia de 0,1 a 0,9 ppm. Com propriedades calcófilas, associa-se com sulfetos, sendo enriquecido nos primeiros estágios da diferenciação magmática em minerais primários como estibinita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) (FAIRBRIDGE, 1972). Em solos, é geralmente encontrado próximo ao material parental. Em rochas básicas, a amplitude de concentração varia de 0,1 a 0,2  $\text{mg kg}^{-1}$  e em rochas intermediárias e ácidas, em média, 0,2  $\text{mg kg}^{-1}$  (ALLOWAY, 1995). Durante os processos magmáticos, o Sb pode substituir o Fe em minerais como as olivinas e a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), apesar da preferência por soluções hidrotermais, fixando-se em retículos de sulfetos (KOLJONEN et al.,1992 apud MINEROPAR, 2005).

Assim como o As, o Sb pode ocorrer associado a depósitos minerais, sendo um significativo poluente em ambientes industriais. Altas concentrações de Sb (cerca de 200 ppm) foram encontradas em solos próximos a fornos de fundição de Cu. Suas reações durante o intemperismo são pouco conhecidas, mas a ocorrência de Sb em águas e carvões e sua associação com hidróxidos de Fe indicam uma alta mobilidade no ambiente geoquímico. São conhecidas também algumas formas solúveis, algumas das quais

formando complexos com humatos (ânions provenientes do ácido húmico) produzidos por reações dos constituintes orgânicos dos solos. A média global em solos é de 0,81 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média encontrada em solos paranaenses é de 0,74 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.4 Bário - Ba**

O Ba ocorre no estado de oxidação +2. Segundo FORTESCUE (1992), a média global em rochas crustais é de 390 ppm. O Ba liberado do intemperismo é pouco móvel, devido à precipitação como sulfatos e carbonatos. É facilmente sorvido por argilominerais, especificamente em óxidos e hidróxidos e concentrado em concreções de Mg e P (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Durante processos ígneos, o Ba ocorre principalmente em feldspatos potássicos e micas, com o  $Ba^{2+}$  substituindo o  $K^+$  (FAIRBRIDGE, 1972).

Em solos agrícolas, as concentrações de Ba variam entre 10 e 5000  $mg\ kg^{-1}$ , com abundância média de 500  $mg\ kg^{-1}$  (ATSDR, 1992 apud OSKARSSON & REEVES, 2007). Contaminações de bário a partir de fontes aéreas e fertilizantes fosfatados aumentam os teores deste metal nos solos, por lixiviação e acúmulo nas plantas. Por isso, o estoque de Ba em solos rurais pode ser considerado elevado (TURSKI et al., 1989 apud KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (2001), em alguns solos tropicais, derivados de rochas formadas por holandita ( $Ba_2Mn_8O_{16}$ ), o Ba pode ser facilmente mobilizado tornando-se disponível às plantas. FRANÇA (2006) encontrou concentrações totais medianas de Ba de 1.300  $mg\ kg^{-1}$  em solos da Mata Atlântica. Em solos subsuperficiais paranaenses (horizonte B) os teores médios de Ba encontrados foram de 170,84 ppm, concentrações bem mais baixas que a média global dos solos, de 682 ppm, segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.5 Cádmio – Cd**

O principal fator que determina o conteúdo de Cd nos solos é a composição química da rocha a partir da qual o solo foi gerado. Seu estado de oxidação mais comum na natureza é o +2. O conteúdo médio nos solos está entre 0,06 e 1,1 ppm, sendo que nos histossolos, é de 0,78 ppm e nos podzólicos, o teor mais baixo pode chegar a 0,37 ppm. O teor médio global nos solos superficiais, calculado como Cd, é de 0,53 ppm, e aparentemente outros valores mais altos refletem impactos antropogênicos nos horizontes

superficiais do solo. Em solos agrícolas dos Estados Unidos, os teores de Cd variam de <0.01 a 2,0 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). É um metal essencialmente calcófilo e, assim, está presente em muitos minerais sulfetados. Os teores de Cd mostram uma correlação direta com os teores de Zn. Durante os processos de cristalização magmática, o Cd concentra-se nas fases residuais e hidrotermais de baixa temperatura (RANKAMA & SAHAMA, 1950 apud MINEROPAR, 2005). Solos desenvolvidos de material parental, especialmente xistos negros, podem apresentar altas concentrações do elemento mesmo na ausência de contaminação antropogênica. Altas concentrações naturais de Cd são encontradas em solos californianos e em solos desenvolvidos sobre depósitos carboníferos em *Derbyshire*, na Inglaterra (ALLOWAY, 1995). A média encontrada nos solos paranaenses (horizonte B) é de 0,18 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.6 Cálcio - Ca**

O Ca é o quinto elemento mais abundante nas rochas da crosta continental, constituindo cerca de 3,5% do seu peso (FAIRBRIDGE, 1972). É um metal alcalino terroso que ocorre na natureza no estado de oxidação +2, forma um grande número de silicatos, carbonatos e fosfatos e é um constituinte dos plagioclásios e de muitos anfibólios e piroxênios. Nas redes cristalinas, o Ca é parcialmente substituído por Na, Mn, Sr, Y e Elementos Terras Raras (ETR), de modo que seu comportamento geoquímico controla a ocorrência de vários elementos-traços nas rochas. As maiores quantidades de Ca são fixadas nos primeiros estágios de cristalização e por isso é um elemento característico das rochas máficas (pobres em sílica) (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). É um dos principais componentes dos minerais formadores das rochas, tais como plagioclásios e o diopsídio, sendo enriquecido por isto nas rochas básicas e ultrabásicas, particularmente naquelas em que os plagioclásios formam fenocristais. O Ca é geralmente refratário ao metamorfismo de médio e alto grau, mas pode ser mobilizado por alterações de baixa temperatura, formando minerais secundários, tais como calcita, dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] e granadas (grupos de minerais silicáticos com Ca, Al, Fe, Mn, Mg e/ou Cr). Segundo FORTESCUE (1992), a média global em rochas crustais é de 46.600 ppm. A média global em solos é de 14.000 ppm (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). Em solos paranaenses, a média é de 929 ppm de Ca (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

### **2.2.1.7 Césio - Cs**

Metal alcalino que ocorre no estado de oxidação +1. Durante a diferenciação magmática, comporta-se como K, substituindo-o em retículos cristalinos de minerais como micas e feldspatos. No intemperismo, o Cs comporta-se como Rb e o K. Devido ao seu raio iônico elevado, Cs migra lentamente nos solos, possibilitando a sua adsorção em argilominerais. Sua abundância na crosta terrestre é de 2,60 ppm (FORTEESCUE, 1992). Em gabros, de 0,8 ppm e em granitos, de 4 ppm (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). A média global em solos é de 2,54 ppm, segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) e em solos paranaenses é de 5,19 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

### **2.2.1.8 Chumbo - Pb**

Os estados de oxidação do Pb são +2 e +4. Em rochas sedimentares, sua distribuição é controlada pela presença de minerais detríticos (tais como feldspatos, micas e sulfetos), argilominerais e matéria orgânica. Carbonatos puros (cerca de 5 ppm de Pb) e arenitos (cerca de 10 ppm) são caracteristicamente empobrecidos com relação aos folhelhos (cerca de 23 ppm). As rochas sedimentares com teores mais elevados são os folhelhos negros, refletindo a afinidade do Pb pela matéria orgânica (BGS, 1991 apud MINEROPAR, 2005). É um elemento fortemente calcófilo e por isso, quando isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados, como a galena (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Nos solos subsuperficiais paranaenses (horizonte B), a média é de 23,21 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006) inferior à média global de 43 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

### **2.2.1.9 Cobalto - Co**

Na crosta terrestre, o Co apresenta alta concentração nas rochas ultramáficas (100 a 200 ppm) quando comparada às rochas ácidas (1 a 15 ppm). Sua abundância nas rochas sedimentares varia de 0,1 a 20 ppm e parece estar associada com argilominerais e matéria orgânica (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Durante o intemperismo, é relativamente móvel em ambientes oxidantes ácidos, porém, devido à forte afinidade sortiva com argilominerais e óxidos hidratados de Fe e Mg, esse metal não migra em fases solúveis (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Forma compostos em estados de oxidação +2 e +3. A média global em solos é de 8,15 ppm (KABATA-PENDIAS &

PENDIAS, 1992). Em solos paranaenses (horizonte B) a média é de 23, 84 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.10 Cobre - Cu**

Os basaltos e gabros (40 a 60 ppm) e as rochas ultrabásicas (40 ppm) sempre contêm mais Cu que as rochas intermediárias (cerca de 20 ppm) e as graníticas (cerca de 12 ppm) (BGS, 1991 apud MINEROPAR, 2005). É considerado o mais móvel dos metais pesados em processos supergênicos. Entretanto, em solos e sedimentos, exibe uma grande habilidade à interação química com minerais e componentes orgânicos do solo, mostrando pequena variação no seu conteúdo total em perfis pedológicos. O estado de oxidação mais comum é +2. A média global em solos é de 32 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Em solos paranaenses (horizonte B) a concentração média é de 141,72 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.11 Crômio - Cr**

O Cr é um elemento metálico que apresenta uma grande variação nos estados de oxidação, além de formar complexos aniônicos e catiônicos (por exemplo,  $\text{Cr(OH)}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2+}$ ). Os compostos com valência +3 (crômicos) e +6 (cromatos) ocorrem naturalmente (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). O Cr é o décimo metal de maior ocorrência na crosta terrestre. Nas rochas, a presença de crômio se relaciona com os minerais máficos. Não é encontrado como metal livre na natureza. O mais importante é o minério cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) e a crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ). A abundância média é de 70 ppm nas rochas da crosta, 2.300 ppm nas ultramáficas, 250 ppm nos gabros e 10 ppm nos granitos (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). A média global é de 71 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992), nos solos paranaenses (horizonte B) a média é de 105, 42 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.12 Elementos Terras Raras - ETR**

Os ETR correspondem aos elementos do La (número atômico = 57) ao Lu (número atômico = 71), entre os quais se incluem Y (número atômico = 39) e o Sc (número atômico = 21). Mas, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (LEIGH, 1990 apud MARTINS & ISOLANI, 2005), utiliza-se o termo lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e ETR, quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y. Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e

característico da grande maioria dos compostos dos ETR, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da “contração lantanídica”, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. Durante os processos magmáticos, o fracionamento sistemático dos ETR leves (grupo do Ce) e pesados (grupo do Gd, mais o Y) ocorre de acordo com esta relação. Outra consequência dessa contração é a basicidade dos elementos que decresce ao longo da série. Esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série. Os mais básicos do La ao Gd e os menos básicos do Tb ao Lu (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

#### **2.2.1.12.1 Lantânio - La**

Apresenta grande afinidade com F e P, manifestada numa grande quantidade de minerais de La que ocorrem em granitos e pegmatitos de sienitos nefelínicos, como a itrofluorita [(Ca,Y)F<sub>2-3</sub>], a fluorita [(Ce,La,Nd)F<sub>3</sub>] e principalmente a apatita. Os teores médios de La nas rochas ígneas são de 9 ppm nos gabros, de 43 a 60 ppm nos granitos e de 51 a 430 ppm nos sienitos nefelínicos (RANKAMA & SAHAMA, 1954 apud MINEROPAR, 2005). A média global em solos é de 43 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 37,95 ppm (MINEROPAR, 2005).

#### **2.2.1.12.2 Cério - Ce**

Segundo GREENWOOD & EARNSHAW (1984, apud MARTINS & ISOLANI, 2005), o primeiro elemento das terras raras descoberto foi o Ce, em 1751, pelo mineralogista suíço Cronstedt, por meio do mineral pesado, a cerita. Mas, devido a controvérsia, atribui-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (ou gadolinita), em uma pequena vila, Ytterby, próxima a Estocolmo. Com propriedades físicas e químicas semelhantes, foi a partir de 1907 que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas. O íon La<sup>3+</sup> acompanha o Ce em minerais acessórios, como a monazita [(Ce, La, Nd, Th) (Po<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub>)], a allanita silicato básico de Ce, Ca, Y, Al, e Fe e a bastnasita [(Ce, La) (CO<sub>3</sub>) F]. Dentre os ETR, o Ce, devido às suas peculiaridades sob condições naturais, tem sido considerado em estudos de pedogênese. O elemento pode ocorrer na forma reduzida Ce<sup>3+</sup> como a maioria dos lantanídeos, ou ainda, como Ce<sup>4+</sup> em condições oxidantes, precipitando-se na forma de

CeO<sub>2</sub>. O intemperismo de minerais primários, tais como micas e feldspatos alcalinos, pode ser responsável pelo fornecimento de Ce<sup>3+</sup> à solução do solo (BEAUVAIS & ROQUIN, 1996). Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), os seguintes valores de Ce, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (4-50 ppm); nas intermediárias, dioritos e sienitos (60-160 ppm); nas ácidas, granitos e gnaisses (80–100 ppm); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (45–250 ppm); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (55–80 ppm); nos folhelhos (30-90 ppm); nos arenitos (25–80 ppm) e nos calcários e dolomitos (7-20 ppm). A média global em solos é de 64 ppm. Em solos paranaenses a média é de 96,4 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.12.3 Neodímio - Nd**

Do grupo dos ETR leves, a média global em solos é de 35 ppm. Valores encontrados em alguns tipos de rochas: máficas, basaltos e gabros (5 a 30 ppm); nas intermediárias, dioritos e sienitos (30 a 65 ppm); nas ácidas, granitos e gnaisses (33 a 47 ppm); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (18 a 80 ppm); nas sedimentares compostas de sedimentos argilosos (24 a 35 ppm); nos folhelhos 18 a 41 ppm ); nos arenitos (16 a 38 ppm) e nos calcários e dolomitos (4,7 a 9 ppm) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 33,86 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.12.4 Samário - Sm**

Do grupo dos ETR leves, a média global estabelecida para solos é de 6,67 ppm. Os seguintes valores de Sm são encontrados em rochas máficas, basalto e gabros (0,9 a 7 ppm); nas intermediárias, dioritos e sienitos (6 a 18 ppm); nas ácidas, granitos e gnaisses (8 a 9 ppm); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (6 a 11 ppm); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (6 a 6,5 ppm); nos folhelhos (5 a 7 ppm); nos arenitos (4 a 10 ppm) e nos calcários e dolomitos (1,3 a 2,1 ppm) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média encontrada em solos paranaenses (horizonte B) é de 6,94 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.12.5 Európio - Eu**

Eu não é encontrado na natureza como elemento livre. Apresenta estado de oxidação +3 e +2. É encontrado nas areias monazíticas [(Ce, La, etc) PO<sub>4</sub>] e bastnasita

[(Ce, La, etc) (CO<sub>3</sub>) F], minérios contendo pequenas quantidades de todos ETR. É de difícil separação, a partir de outros ETR. Sua abundância na crosta terrestre é de 2,14 ppm (FORTESCUE, 1992). A concentração média global em solos é de 0,85 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 1,63 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.12.6 Térbio - Tb**

Pertence ao grupo dos ETR pesados, é comumente encontrado em alguns tipos de rocha em concentrações que variam entre as rochas máficas, basaltos e gabros (0,5 a 1,2 ppm); as intermediárias dioritos e sienitos (1,1 a 2,8 ppm); as ácidas, granitos e gnaisses (1 a 2,5 ppm); as vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (1 a 1,2 ppm); as sedimentares compostas por sedimentos argilosos (0,9 a 1,1 ppm); os folhelhos (1 ppm); os arenitos (1,6 a 2 ppm) e os calcários e dolomitos (0,2 a 0,4 ppm). A média global em solos é de 0,79 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 0,99 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al.; 2006).

#### **2.2.1.12.7 Itérbio - Yb**

Apresenta estado de oxidação +3 e +2. As concentrações desse elemento são: nas rochas máficas, basaltos e gabros (0,8 a 3,4 ppm); nas intermediárias dioritos e sienitos (3,8 a 7 ppm); nas rochas ácidas, granitos e gnaisses (3,5 a 4,3 ppm); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (2,9 a 4,6 ppm); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (2,6 a 3,6 ppm); nos folhelhos (2,2 a 3,9 ppm); nos arenitos (1,2 a 4,4 ppm) e nos calcários e dolomitos (0,3 a 1,6 ppm). A média global em solos é de 3,6 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 3,35 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al.; 2006).

#### **2.2.1.12.8 Lutécio - Lu**

É um elemento do grupo dos ETR pesado. É obtido de areias monazíticas e de minerais como a bastnasita e o xenotímio (BRANCO, 1982 apud MINEROPAR, 2005). Concentrações encontrados em tipos de rochas: máficas, basaltos e gabros (0,2 a 0,6 ppm); nas intermediárias, dioritos e sienitos (0,6 a 2 ppm); nas ácidas, granitos e gnaisses (0,5 a 1,2 ppm); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (0,7 ppm); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (0,7 ppm); nos folhelhos (0,2 a 0,8 ppm); nos arenitos (0,8 a 1,2 ppm) e nos calcários e dolomitos (0,2 ppm). A média global em solos é de 0,53

ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média nos solos paranaenses (horizonte B) é de 0,54 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.12.9 Escândio - Sc**

Durante a diferenciação magmática, o Sc é enriquecido nas rochas máficas, cristalizando-se nos estágios iniciais. Está presente também em pegmatitos e em depósitos hidrotermais, onde ocorre com minerais de ETR, Y, Be, Zr, W, Nb, Ta e Sn (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), ocorre principalmente associado aos minerais ferromagnesianos e biotita. O íon fosfato é o mais efetivo na precipitação de compostos de Sc, portanto, nas fosforitas, um forte enriquecimento é considerado normal. Em solos superficiais, seu teor é controlado principalmente pelo material de origem, os mais baixos são reportados em solos arenosos e orgânicos leves, enquanto que altos teores têm sido encontrados em solos derivados de rochas graníticas e vulcânicas. A média global em solos é de 8,26 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). O Sc é adsorvido por argilas e hidróxidos de Fe e Al e sob clima quente e úmido, é concentrado nas bauxitas e lateritas. É encontrado em minerais resistentes ao intemperismo (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). A média encontrada em solos paranaenses (horizonte B) é de 31,04 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.13 Ferro - Fe**

É um elemento metálico que ocorre na natureza nos estados de oxidação +2 e +3. Na crosta é o quarto elemento mais abundante, depois do O, do Si e do Al. Nas rochas está presente nos silicatos, óxidos, sulfetos e carbonatos (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é um dos maiores constituintes da litosfera (cerca de 5%), sendo concentrado principalmente nas séries máficas de rochas magmáticas. Nos solos, o Fe ocorre principalmente na forma de óxidos e hidróxidos como pequenas partículas ou associados às superfícies de outros minerais. A geoquímica do Fe é muito complexa no ambiente terrestre e amplamente controlada pela fácil mudança de seus estados de valência em resposta às diferentes condições físico-químicas do meio (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 15,05% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006) e a média global em solos é de 3,6% (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.14 Háfnio - Hf**

As propriedades cristal químicas do Hf são semelhantes às do Zr, entretanto sua abundância terrestre é muito menor. A média global em solos é de 6,46 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). As principais fontes de obtenção desse elemento são os minerais de Zr, como a baddeleyíta ( $ZrO_2$  com certa quantidade de Hf) e a zirconita ou zircão ( $Zr-SiO_4$ ) (BRANCO, 1982 apud MINEROPAR, 2005). A média aritmética em solos paranaenses (horizonte B) é de 14,13 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.15 Magnésio - Mg**

O Mg ocorre na natureza no estado de oxidação +2. É o sexto elemento mais comum na crosta terrestre (27.640 ppm) (FORTESCUE, 1992). É um elemento comumente encontrado em rochas máficas e ultramáficas. É corrente a substituição de Mg por Fe, Ni, Co, Sc, Zn e Li, o que significa dizer que ele influencia fortemente o comportamento geoquímico desses elementos. Minerais de Mg intemperizam facilmente e, com a dissolução, começa a ser removido principalmente dos minerais argilosos e carbonatados. A média global em solos é de 0,9% (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 0,39% de MgO (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.16 Manganês - Mn**

O Mn é um elemento metálico que ocorre na natureza nos estados de oxidação +2, +3, +4. Minerais de Mn são amplamente distribuídos, comumente encontrados em óxidos, carbonatos e silicatos. A maioria são minérios de pirolusita ( $MnO_2$ ), rodocrosita ( $MnCO_3$ ), manganita ( $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ), hausmanita ( $Mn_3O_4$ ), braunita ( $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ ) e rodonita ( $MnSiO_3$ ). A média de Mn na litosfera é de 1000 ppm. É amplamente distribuído em rochas metamórficas, sedimentares e ígneas. Uma das razões para esta ampla distribuição nos diferentes tipos de rocha é a similaridade de tamanho iônico com o Mg e o Ca possibilitando a troca de lugar com esses elementos em estruturas dos silicatos. Em solos naturais a concentração média é de 850 ppm (amplitude de 100 to 4000 ppm) (ADRIANO, 2001). As características físicas dos óxidos e hidróxidos de Mn, como pequenos cristais e conseqüentemente grandes áreas superficiais, têm importantes implicações geoquímicas. Aparentemente, esse fato é o responsável pelo alto grau de associação de concreções manganésíferas com alguns metais pesados, em particular com

Co, Ni, Cu, Zn e Mo. A média global em solos é de 600 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 736,84 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.17 Níquel - Ni**

Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), durante o intemperismo de rochas ricas em Ni, principalmente em solos tropicais, ocorre a formação de garnierita ( $[(Ni, Mg) SiO_3 \cdot nH_2O]$ ), uma mistura pouco definida de argilominerais. O estado de oxidação mais comum é +2. Segundo FORTEESCUE (1992) a concentração de Ni na crosta terrestre é de 99 ppm. Nas rochas ultramáficas pode apresentar concentrações que variam de 1.400 a 2.000 ppm e em granitos, de 5 a 15 ppm. A distribuição de Ni em solos superficiais e subsuperficiais está relacionada à matéria orgânica, aos óxidos amorfos e a fração argila. A matéria orgânica apresenta forte habilidade em sorver o Ni. A média global em solos é de 28 ppm. A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 34,16 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.18 Potássio - K**

Na crosta terrestre, o potássio é o oitavo elemento mais abundante depois do O, Si, Al, Fe, Ca, Mg e Na com teor médio de 1,84% (FORTEESCUE, 1992). Nos gabros, sua abundância é de 0,8% e nos granitos de 3,3%. À medida que a diferenciação progride, as razões K/Rb e K/Cs decrescem, pois o Rb e o Cs são mais enriquecidos que o K nas soluções tardias; em contrapartida, a razão K/Ba aumenta, pois a Ba, nesses minerais que se cristalizam nos estágios iniciais, está ligado ao K. O feldspato potássico é resistente ao intemperismo, sendo que sedimentos arenosos contêm certa quantidade de potássio (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). A média global em solos é de 1,7% (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média aritmética nos solos paranaenses (horizonte B) é de 0,44% de  $K_2O$  (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.19 Rubídio - Rb**

O Rb, assim como outros metais alcalinos (Li, Na, K e Cs) ocorre na natureza no estado de oxidação +1 (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). Durante os processos magmáticos, o  $Rb^+$  substitui o  $K^+$  em micas e, em menor proporção, em feldspatos potássicos. O enriquecimento de Rb e de outros elementos litófilos de raio grande, como  $Na^+$  e  $K^+$ , é freqüentemente pronunciado em rochas alcalinas e cálcio-

alcalinas e pode estar relacionado ao enriquecimento da fonte de magma por processos metassomáticos (BGS, 1991 apud MINEROPAR, 2005). Em rochas sedimentares, o Rb está presente principalmente em feldspatos potássicos, micas e argilominerais. O conteúdo médio desse elemento em arcóseos e areias felspáticas (> 60 ppm) é por essa razão maior que em quartzitos (< 45 ppm) ou dolomitos (30 a 60 ppm). Muito folhelhos e lamitos apresentam altos teores de Rb (cerca de 160 ppm), ocorrendo em argilominerais como a ilita. A média global em solos é de 77 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992) e em solos paranaenses (horizonte B) é de 28,16 ppm. (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.20 Sódio - Na**

Metal alcalino, o Na forma silicatos e, nas rochas, é principalmente incorporado aos feldspatos. Durante a diferenciação magmática, a composição dos plagioclásios muda de cálcica para sódica. Como resultado, rochas máficas (pobres em sílica) contêm principalmente Ca e as félsicas contêm Na. Nas rochas alcalinas e carbonatíticas, o Na também ocorre em anfibólios, piroxênios e outros minerais. Na crosta continental o Na é o sétimo elemento mais abundante, depois do Mg. A abundância média é de 2,27% na crosta terrestre (FORTESCUE, 1992) de 2,0% nos gabros e de 2,5 % nos granitos. Os plagioclásios ricos em Na são resistentes ao intemperismo e mesmo os sedimentos arenosos contêm alguma quantidade do elemento. A média global em solos é de 1% (KOLJONEN et al, 1992 apud MINEROPAR, 2005). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 0,06% de Na<sub>2</sub>O (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.21 Tântalo - Ta**

O Ta apresenta um comportamento geoquímico semelhante ao Nb, alcançando as concentrações mais altas em rochas magmáticas (2 a 4 ppm) e em sedimentos argilosos (1 a 2 ppm). Durante o intemperismo, o Ta é menos móvel que o Nb, devido à sua baixa solubilidade e à sua estabilidade com complexos orgânicos. Com isso, a taxa Nb/Ta varia de acordo com as condições ambientais. A média global em solos é de 1,59 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Sua abundância média na crosta terrestre é de 1,7 ppm (FORTESCUE, 1992), nos gabros de 1,0 ppm, em granitos de 2,0 ppm e em xistos de 1,5 ppm (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). Em solos paranaenses (horizonte B) é de 2,46 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.22 Titânio - Ti**

O Ti ocorre no estado de oxidação +4. Nas rochas, está presente na forma de esfeno, ilmenita e rutilo, além dos minerais máficos. Micas, anfibólios e piroxênios também podem conter Ti. Rochas máficas contêm mais Ti do que as félsicas. Com uma abundância média de 0,63%, o Ti é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, depois do K (FORTECUE, 1992), nos gabros é de 1% e nos granitos de 0,3%. Apesar dos minerais máficos se intemperizarem facilmente, os compostos de Ti são quase insolúveis. Em solos tropicais, ricos em óxidos de Fe e Al, o Ti dissolvido precipita-se rapidamente no próprio local do intemperismo, enriquecendo as lateritas (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). A média global em solos é de 0,5% (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses é de 1,5% (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.23 Tório - Th**

O Th é um elemento radioativo, geralmente tetravalente quando forma compostos. Na maioria das vezes ocorre nos minerais em fosfatos, óxidos e silicatos contendo U, Y, Zr e lantanídeos. A abundância de Th é de 8 ppm na crosta terrestre (FORTECUE, 1992), de 2,2 ppm nos gabros, de 15 ppm nos granitos e de 12 ppm nos xistos (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). Devido à sua relativa imobilidade no intemperismo, o Th se concentra nos sedimentos residuais, como nas lateritas (50 ppm) de climas tropicais. DICKSON & SCOTT (1997 apud SOUZA & FERREIRA, 2005) encontraram concentrações de 2,0 a 5,0 ppm (em rochas) e de 3,3 a 13 ppm (em solos). Segundo SOUZA & FERREIRA (2005), Th tende a se concentrar em solos oriundos do intemperismo de rochas básicas, mais desenvolvidos e argilosos. Apresenta grande parentesco geoquímico com Ti, Zr, Hf e U (RANKANA & SAHANA, 1954 apud MINEROPAR, 2005). A média global em solos é de 7,94 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 13,30 ppm (MINEROPAR, 2005).

#### **2.2.1.24 Urânio - U**

Elemento radioativo natural pertencente à série dos actinídeos, apresentando a maior densidade entre os elementos naturais. Formando três isótopos naturais, cada um com propriedades radioativas distintas  $^{234}\text{U}$ ;  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ . A concentração de U na crosta terrestre é de 2,30 ppm (FORTECUE, 1992). A concentração média de U em granitos é

de 4 ppm, em rochas sedimentares é de 2 ppm e em solos, 1,4 ppm (OLIVEIRA JÚNIOR, 2006). Em rochas sedimentares silicosas não-mineralizadas, os níveis médios de U são geralmente mais baixos (quartzitos com 0,5 a 1,5 ppm), que nos sedimentos argilosos (3 a 4 ppm), sendo que ocorrem altas concentrações em folhelhos negros ricos em matéria orgânica (6 a 1000 ppm) e em sedimentos fosfáticos (50 – 300 ppm) (BGS, 1991 apud MINEROPAR, 2005). A média global em solos segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) é de 4,97 ppm. Em solos paranaenses a média nos solos (horizonte B) é de 3,02 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.25 Vanádio - V**

O V apresenta vários estados de oxidação, sendo +4 e +5 os mais estáveis. Nas rochas, substitui o Fe e está presente em óxidos, piroxênios, anfibólios e micas. É separado da fusão silicática no estágio inicial de cristalização, quando se diferenciam as rochas máficas. Minerais máficos contendo V intemperizam-se facilmente e o elemento dissolvido é removido da solução principalmente em sedimentos ricos em matéria orgânica. Assim como o U, se comporta de maneira similar em ambientes redutores, estes dois elementos ocorrem juntos, enriquecidos em sedimentos ricos em matéria orgânica. A concentração média de V na crosta terrestre é de 136 ppm (FORTESCUE, 1992), de 260 ppm nos gabros e de 70 ppm nos granitos. Nos xistos grafitosos e betuminosos, as concentrações médias chegam a valores tão altos quanto 250 ppm (KOLJONEN et al., 1992 apud MINEROPAR, 2005). Em arenitos quartzíticos e em sedimentos carbonáticos puros a concentração é baixa (< 15 ppm). As rochas mais ricas em V são os folhelhos negros, refletindo a afinidade do elemento com a matéria orgânica e sua imobilidade relativa em condições redutoras (BGS, 1991 apud MINEROPAR, 2005). A média global em solos é de 87 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Em solos paranaenses (horizonte B) é de 370,37 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

#### **2.2.1.26 Zinco - Zn**

Durante os processos magmáticos, o Zn comporta-se como a maioria dos outros metais de transição, mostrando compatibilidade com as primeiras etapas do fracionamento, com isso torna-se enriquecido nas rochas básicas (média de 100 ppm) com relação às ácidas (média de 50 ppm). O Zn tem afinidade pela matéria orgânica e por isso ocorrem teores elevados em folhelhos oleígenos (BGS, 1991 apud MINEROPAR, 2005). Na crosta terrestre apresenta concentração média de 76 ppm (FORTESCUE, 1992). É

constantemente presente em rochas metamórficas e ígneas. As impurezas mais comuns em minerais de Zn são os elementos Fe, Cd e Pb (WEDEPOHL, 1978 apud ADRIANO, 2001). Nas rochas básicas, o principal portador de Zn é a magnetita, enquanto a biotita é o mais importante nos granitos (BGS, 1991 apud MINEROPAR, 2005).

No Estado de São Paulo, o material de origem foi o fator preponderante nas concentrações de Zn nos solos: solos originários de rochas básicas com os maiores teores (87 a 315 ppm no horizonte A), os derivados de materiais aluviais e coluviais, de 53 a 84 ppm, os derivados de arenito bauru entre 16 e 30 ppm; os derivados de sedimentos modernos entre 29 e 65 ppm e os derivados de sedimentos modernos arenosos entre 1 e 17 ppm, os mais pobres (VALADARES & CATANI, 1975). A média global em solos é de 70 ppm (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). A média em solos paranaenses (horizonte B) é de 75,26 ppm (MINEROPAR, 2005; LICHT et al., 2006).

## **2.3 Arsênio e metais contaminantes na agricultura**

### **2.3.1 As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, V e Zn**

O As, Cd, Pb, Cu, Cr, V e Zn podem ocorrer em fertilizantes, agrotóxicos e demais insumos agrícolas. As, Cd, Pb, V e Zn podem estar presentes em fertilizantes originários de rocha fosfática, constituída essencialmente de apatita, fórmula estrutural  $Me_{10}(XO_4)_8 Y_2$  onde Me pode ser substituído por Ca, Pb, Zn, Na, Sr, Cd e X por P, As, V, S, C, Si e Y por F, OH, Cl e Br. Outra fonte de contaminação de As na agricultura é o enxofre. Utilizado como nutriente para as plantas e como matéria-prima na preparação de agrotóxicos pode conter os elementos: As, Cr, Cu e Pb em sua composição, como demonstrado por CAMPOS (2001), onde a concentração de As encontrada na calda sulfocálcica foi de  $5,91 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Segundo CANTONI et al. (2009), o conhecimento do As em concentrações totais é fundamental no monitoramento da qualidade do solo. Analisando 29 perfis de unidades de solos do Estado de São Paulo, que não sofreram ação antropogênica, em dois horizontes: superficial (A) e diagnóstico (B) concluíram que a maioria das amostras apresentaram baixos teores do elemento ( $1,64 \text{ mg kg}^{-1}$ , para o valor do terceiro quartil) independentemente do horizonte amostrado.

Em cultivos de frutíferas, no sistema convencional ou de agricultura orgânica, é comum a utilização de altas doses de fungicidas cúpricos. Uma quantidade significativa do Cu que atinge o solo, por esta via, permanece nas camadas mais superficiais dos solos

agrícolas, podendo atingir concentrações fitotóxicas (ROSA et al., 2009). Segundo MELO et al. (2008) a adsorção do Cu no solo ocorre primeiro nos sítios de ligação mais ávidos, para em seguida ser redistribuído em frações que são retidas com menor energia, conferindo maior disponibilidade. Essas podem ser transferidas, via sedimento ou solução do solo, causando contaminação das águas superficiais ou subterrâneas. Os autores concluíram que a aplicação de fungicidas cúpricos em videiras aumenta o teor total e as frações biodisponíveis de Cu no solo na camada de 0-20 e 20-40 cm. A maior parte do Cu dos solos cultivados com a videira encontrava-se na fração mineral; nos solos sob mata natural, a matéria orgânica é a principal reserva do elemento.

A concentração de Cr, Cd, Ni, Pb e Ba em solos tem aumentado devido a diferentes fontes poluidoras: disposição de resíduos de curtimento de couro, esgotos domésticos, industriais, agroindustriais e insumos agrícolas. A maioria dos curtumes concentra-se nas regiões sul e sudeste do Brasil (ALCÂNTARA, 1999), portanto concentrando o potencial poluidor dos resíduos gerados e dispostos em solos agrícolas.

Os lodos de estações de tratamentos de esgotos domésticos apresentam uma composição bastante variável, devida principalmente às características regionais, os hábitos alimentares da população e a inclusão ou não de efluentes industriais. No Brasil, desde 2006, a disposição de lodos, em solos agrícolas, gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados devem atender ao disposto na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA nº 375 de 29 de agosto de 2006, onde consta a concentração máxima permitida no lodo para os elementos: As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn (BRASIL, 2006).

A rota de entrada de metais em solos acentuou-se nas últimas décadas devido ao avanço industrial e urbano associado ao aumento da produção dos bens de consumo, resultando em uma grande carga poluidora, responsável pela geração de resíduos, que por muito tempo foram descartados indiscriminadamente no ambiente. Da mesma forma, o aumento da produção agrícola, ocasionou a adição de insumos potencialmente poluidores (Tab. 2) (COSTA et al., 2006).

TABELA 2: Rotas de entrada de metais em solos (COSTA et al., 2006).

Rotas de entrada	Contaminantes
Deposição de rejeitos industriais	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Fertilizantes e agrotóxicos	Cd, Cr, Cu, Hg, Zn
Lodos de estação de tratamento	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Deposição atmosférica	Cd, Pb, Zn

### 2.3.2 U e Th

Para o radionuclídeo U, a CETESB não estabeleceu valores orientadores. Na legislação holandesa a concentração máxima permitida para solos é de 28,3 mg kg<sup>-1</sup> (PLASSCHE et al., 1999). O U tem sido determinado em solos brasileiros, em áreas onde há ocorrência de jazidas e em alguns escassos estudos sobre o impacto dos fertilizantes fosfatados em solos agrícolas, mas os resultados apresentados são geralmente expressos em atividade, ou seja, Becquerel por quilograma (PÉREZ et al., 1998; SOUZA & FERREIRA, 2005; BECEGATO, FERREIRA & MACHADO, 2008).

Para Th, DICKSON & SCOTT (1997) encontraram concentrações de 2,0 a 5,0 (rocha) e de 3,3 a 13 ppm (solo). Segundo SOUZA & FERREIRA (2005), Th tende a se concentrar em solos oriundos do intemperismo de rochas básicas, mais desenvolvidos e argilosos. Não há valores orientadores estabelecidos para esse elemento em solos do Estado de São Paulo.

### 2.3.3 ETR

O estudo desses elementos em rochas e solos é utilizado na interpretação de processos geoquímicos e mais recentemente na avaliação de risco de contaminação ambiental devido ao aumento da concentração dos ETR no ambiente, causados pela atividade humana: de origem industrial e em solos agrícolas, por meio de fertilizantes fosfatados. Entre as diversas aplicações de compostos destes elementos estão as nucleares, metalúrgicas, químicas, elétricas, magnéticas e óticas.

Na China, os ETR, têm sido utilizados como fertilizantes na agricultura, desde a década de 70, embora a essencialidade destes elementos para as plantas, o homem, e outros animais não tenha sido reconhecida até o presente. Pesquisas sobre o aumento da concentração de ETR no ambiente, por meio de emissões industriais e/ou disposição agrícola, têm gerado ensaios biológicos para o estabelecimento de concentrações seguras

em solos e plantas com a finalidade de prevenir os impactos decorrentes da transferência destes elementos na cadeia alimentar (ZENG et al., 2006; KUČERA et al., 2007).

Na crosta terrestre, a concentração média de Ce é de  $66 \text{ mg kg}^{-1}$ , e em solos chineses, a concentração média encontrada em oito diferentes tipos de solos foi de  $86 \text{ mg kg}^{-1}$  (TYLER, 2004). A concentração máxima permitida para Ce, em solos holandeses, é de  $53 \text{ mg kg}^{-1}$  (SNELLER et al., 2000). Não há valores orientadores estabelecidos para esses elementos em solos do Estado de São Paulo.

#### **2.4 Determinação de metais em solos**

Os experimentos realizados para avaliar a disponibilidade de metais, nutrientes de plantas, em solos agrícolas utilizam extratores apropriados para correlacionar a concentração extraída do solo e a concentração absorvida pela planta. Os extratores são classificados em diferentes categorias, como por exemplo, as soluções ácidas e as soluções complexantes (ABREU et al., 2002).

Os extratores ácidos extraem os metais, principalmente pela dissolução dos minerais de argila. O resultado é dependente do tempo de extração, da concentração do ácido utilizada no processo e da relação solo:solução. As soluções quelantes combinam-se com o íon metálico em solução, formando complexos solúveis. Em análises de amostras de solo no Brasil, os agentes quelantes mais utilizados são o ácido etilenodiaminotetracético - EDTA e o ácido dietileno triamino pentaacético- trietanolamina - DTPA TEA a pH 7,3 (BATAGLIA & RAIJ, 1994).

Em protocolos para a determinação de metais em estudos de poluição de solo, a metodologia utilizada consiste na digestão parcial da fase sólida e dos metais associados à fonte de poluição recente, adsorvidos em argilominerais, matéria orgânica e precipitados. Não há solubilização dos metais associados às fases sólidas da estrutura cristalina interna ou fração litogênica do solo (QUINÁGLIA, 2001).

A EPA utiliza o procedimento oficial denominado *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods* (SW-846-3051) na preparação de amostras de solo em solubilização ácida assistida por microondas para determinação de metais por espectrometria de absorção e emissão atômica (USEPA, 1994). LINK et al.(1998) ressaltam que a metodologia USEPA 3051 não se destina a realizar a decomposição total da amostra, a concentração do analito extraído não reflete o conteúdo total da amostra.

A CETESB (2001) utiliza a mesma metodologia na determinação de metais que a Agência Ambiental Americana. O método de digestão 3051 consiste no aquecimento

por microondas utilizando 10 mL de ácido nítrico concentrado e aplica-se às técnicas de espectrometria de absorção atômica de forno de grafite - GFAAS e espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio - ICP OES utilizadas nas determinações realizadas pela Agência Ambiental para a avaliação da qualidade dos solos na bacia do rio Jaguari.

A metodologia proposta para este trabalho, Análise por Ativação Neutrônica Instrumental - INAA é uma técnica analítica para determinação de multielementos que pode ser utilizada em diferentes tipos de amostras, não sendo necessária sua digestão (metodologia de extração). Baseia-se na medida da radiação gama induzida na amostra pela irradiação com nêutrons e determina a concentração total do elemento.

TURRA (2005) utilizou essa técnica analítica para discriminação de cítricos oriundos de dois sistemas agrícolas de produção: orgânicos e convencionais, apontando o elemento rubídio como o melhor discriminante para sucos. FRANÇA (2006) determinou a concentração total de elementos químicos, por INAA, em espécies arbóreas nativas e em solos da Mata Atlântica inseridos em uma unidade de conservação do Estado de São Paulo.

Esta técnica tem sido utilizada para determinação de multielementos em amostras ambientais, sendo uma técnica com alta sensibilidade, precisão e exatidão (VASCONCELLOS, 2008).

## **2.4.1 Análise por ativação com nêutrons**

### **2.4.1.1 Considerações gerais**

A análise por ativação é um método que se baseia na produção de radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis, que ao emitirem raios gama característicos, durante o processo de decaimento radioativo, permitem a sua identificação e quantificação. A conversão de isótopo estável em núcleo radiativo pode ocorrer por meio do bombardeamento de diferentes partículas energeticamente carregadas (alfa, prótons, dêuterons), fótons ou nêutrons, sendo a ativação por nêutrons a mais utilizada (BODE & GOEIJ, 1998).

Com o desenvolvimento de reatores nucleares na década de 40 e a conseqüente obtenção de fluxo de nêutrons da ordem de  $10^{12}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, a análise por ativação passou a ter um maior campo de aplicação. Segundo MEYERS (1998), os detectores de germânio e o desenvolvimento de *softwares* e *hardwares* na década de 70 e posteriormente nos anos 80 revolucionaram essa metodologia de análise. Os equipamentos utilizados na detecção

dos raios gama emitidos nas análises por ativação são os espectrômetros de radiação gama de alta resolução. São constituídos basicamente de um detector semicondutor, de germânio hiperpuro, de alta resolução e um sistema eletrônico para a amplificação e processamento dos pulsos elétricos gerados. São obtidos espectros onde são discriminados picos de absorção total em energias características, permitindo identificar o radioisótopo presente na amostra e a determinação de multielementos. A área sob cada pico é proporcional a concentração do elemento.

#### 2.4.1.2 Princípios do método

A análise por ativação com nêutrons é um método analítico que se diferencia da maior parte dos métodos analíticos usuais, em virtude de basear-se em reações que ocorrem com núcleos atômicos e não com elétrons orbitais (BODE, 1996).

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica, forma-se um núcleo composto em um estado altamente excitado. Este núcleo pode perder sua energia por vários processos de desintegração, que duram da ordem de  $10^{-16}$  a  $10^{-14}$  s. Esses processos, normalmente, envolvem emissões de partículas ou os chamados raios gama prontos. Na maioria dos casos, o núcleo formado é radioativo e irá decair emitindo raios gama (Fig. 2). O método analítico consiste na medida desses raios gama característicos para identificação dos elementos e determinação dos seus teores. A concentração do radioisótopo na amostra é diretamente proporcional à intensidade da radiação gama emitida.

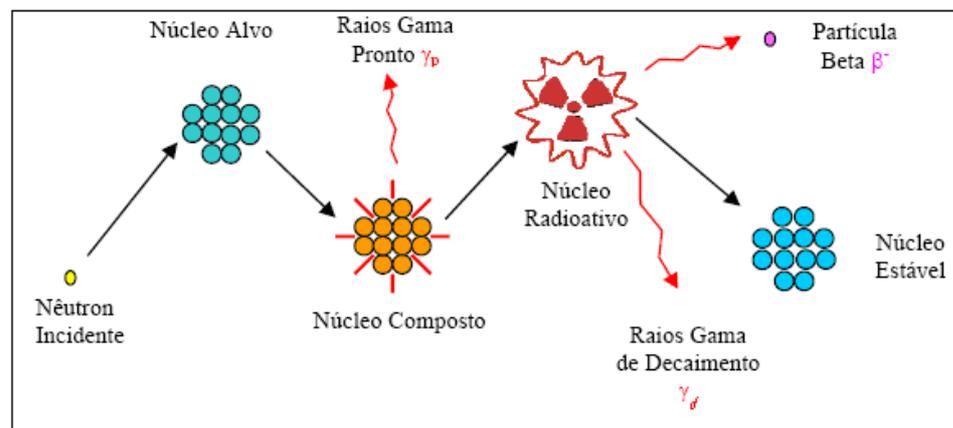


FIGURA 2: Mecanismos da reação nuclear do tipo (n,  $\gamma$ ) (IAEA, 1990).

A sensibilidade da análise por ativação depende fundamentalmente do fluxo de nêutrons a que a amostra foi submetida, da abundância isotópica do núcleo alvo e da

secção de choque, que representa a probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento de interesse. Quanto maior esses valores, maior será a atividade do radioisótopo produzido. Outros parâmetros, como a meia vida do nuclídeo formado, as energias e o tipo das radiações emitidas por esses nuclídeos, interferem na sensibilidade da análise.

Em conseqüência do fato de basear-se em reações que ocorrem com núcleos atômicos, o método não dá informações sobre a forma química em que eles se encontram. A determinação qualitativa e quantitativa dos nuclídeos formados é feita por detectores de alta resolução, constituídos por cristais de germânio-lítio ou germânio hiperpuro, acoplados a analisadores multicanais e eletrônica associada.

Os impulsos gerados na interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulso, na forma de espectros de energias. O espectro é interpretado por programas de computação, que localizam os picos de raios gama, determinam sua energia e calculam suas áreas.

A relação entre a radiação emitida e aquela realmente detectada dependerá de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medidas. Essas características se referem à eficiência do detector, arranjo geométrico para contagem, efeitos de espalhamento e absorção da radiação.

Quando uma amostra é irradiada em um fluxo de nêutrons, a atividade induzida, que pode ser medida num detector, é expressa pela equação geral da análise por ativação (DE SOETE et al., 1972):

$$A = \frac{z\phi\sigma N_{av}mf \left(1 - e^{-\frac{0,693 T_{1/2}}{t}}\right)}{M} \quad (\text{equação 2.4.1})$$

$A$  - atividade medida, em contagens por segundo (cps)

$z$  - eficiência do detector

$\sigma$  - secção de choque de ativação isotópica (cm<sup>2</sup>)

$\phi$  - fluxo de nêutrons (n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)

$N_{av}$  - número de Avogadro (6,02 10<sup>23</sup>)

$m$  - massa do elemento irradiado

$f$  - abundância isotópica do nuclídeo alvo

$M$  - massa atômica do elemento irradiado

$t_i$  - tempo de irradiação

$t_{1/2}$  - meia-vida do radionuclídeo formado

A concentração dos elementos em uma amostra pode ser calculada pela equação 2.4.1, aplicando-se o método de INAA absoluto, desde que todos os parâmetros (secção de choque, fluxo de nêutrons, tempo de irradiação, meia-vida dos radioisótopos formados) sejam precisamente conhecidos. No entanto, os resultados obtidos podem conter erros de até 30%, além de a determinação da eficiência do sistema de detecção ser difícil e demorada. Como consequência, a INAA absoluta torna-se um método inconveniente para a determinação de elementos presentes nas amostras, cujos teores possam variar de % a  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , com a exatidão e precisão requeridas.

Emprega-se, mais freqüentemente, o método de análise comparativa, que é geralmente considerado como um método mais exato para quantificar as concentrações elementares. Neste método, uma quantidade conhecida do elemento que se quer determinar é irradiada juntamente com a amostra, durante o mesmo tempo e sob o mesmo fluxo de partículas ativadoras. Após a irradiação, amostras e padrões são medidos sob condições geométricas idênticas com o mesmo detector. Este método elimina incertezas nos parâmetros nucleares, eficiência do detector e reduz a equação 2.4.1 para uma equação mais simplificada (BODE, 1996).

A partir da equação 2.4.1, tem-se (KELLER, 1988):

$$A_{\text{amostra}} = \frac{z\phi\sigma N_{av}mf \left( 1 - e^{\frac{-0,693t_i}{t_{1/2}}} \right)}{M} \quad (\text{equação 2.4.2})$$

$$A_{\text{padrão}} = \frac{z\phi\sigma N_{av}mf \left( 1 - e^{\frac{-0,693t_i}{t_{1/2}}} \right)}{M} \quad (\text{equação 2.4.3})$$

A relação entre as duas equações anteriores resulta em:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad \text{ou} \quad m_a = \frac{A_a m_p}{A_p} \quad (\text{equação 2.4.4})$$

onde os índices  $a$  e  $p$  referem-se à amostra e padrão, respectivamente.

Como a amostra e padrão são medidos em diferentes tempos de decaimento e sendo:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{equação 2.4.5})$$

Substituindo a relação (2.4.5) em (2.4.4) tem-se a seguinte equação:

$$m_a = \frac{m_p \cdot A_a \cdot e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p} \quad (\text{equação 2.4.6})$$

onde:

$$\lambda - \text{constante de decaimento} \left( \frac{0,693}{t_{1/2}} \right)$$

$t_{1/2}$  - meia-vida do radioisótopo

$t_a$  e  $t_p$  - tempo de decaimento da amostra e padrão, respectivamente

$A_a$  e  $A_p$  - taxa de contagens da amostra e padrão, respectivamente

Chamando de  $C_a$  a concentração do elemento na amostra, tem-se a fórmula da concentração:

$$C_a = \frac{m_a}{M_a} \quad (\text{equação 2.4.7})$$

onde:

$M_a$  - massa total da amostra

Portanto, substituindo  $m_a$  da equação 2.4.7 pela equação 2.4.6, tem-se em termos de concentração:

$$C_a = \frac{A_a \cdot m_p \cdot e^{\frac{0,693(t_a - t_p)}{t_{1/2}}}}{A_p \cdot M_a} \quad (\text{equação 2.4.8})$$

Utilizou-se a equação 2.4.8 no presente trabalho para o cálculo dos elementos analisados.

### **2.4.1.3. Vantagens e desvantagens do método**

Como em qualquer outra técnica analítica, existem desvantagens na INAA, sendo as principais: é um método caro, que necessita de um reator; há manipulação de amostras radioativas pelo analista, embora em baixas doses e com monitoração de técnicos especializados; e por último, há geração de lixo radioativo. Contudo, estas desvantagens são superadas frente às vantagens que o método apresenta, dentre as quais se pode destacar:

- Alta exatidão e precisão;
- Quantidade de amostra exigida (em torno de 100 a 200 mg);
- Não é uma técnica destrutiva;
- Alta especificidade, baseada em características individuais dos radionuclídeos induzidos;
- Análise multielementar;
- Diminui o problema do “branco” analítico.

Dessa forma, a INAA tem sido extensivamente aplicada em diversos campos das ciências como saúde (TAKATA & SAIKI, 2000, VASCONCELLOS et al., 2000), nutrição (FÁVARO et al., 2000) arqueologia (MUNITA et al., 2001), geologia (PELLEGATTI et al., 2001), entre outros.

### **2.4.2 Espectrometria de emissão óptica**

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo - ICP OES é uma técnica analítica multielementar, robusta e amplamente utilizada que permite identificar e quantificar elementos traços em amostras de interesse ambiental como solos, sedimentos, resíduos industriais e domésticos, amostras biológicas, águas naturais e efluentes líquidos.

Em ICP OES a amostra deve estar na forma de solução. A solução é transportada e convertida em um aerossol por meio do processo de nebulização. O aerossol é conduzido até o plasma (argônio) e os átomos ou íons dos elementos são excitados por essa fonte à alta temperatura. Os elétrons em estado excitado sofrem relaxação e retornam ao estado fundamental acompanhados pela emissão de luz (fótons), com radiações características. Essas radiações são direcionadas ao monocromador ou policromador que as decompõem e as separam por comprimentos de ondas. A radiação selecionada é direcionada para um detector que a transforma em sinais eletrônicos convertidos em concentração.

Algumas interferências espectrais podem ocorrer em ICP OES, mas podem ser controladas pela seleção de um comprimento de onda alternativo. Atualmente mais de 70 elementos podem ser determinados com baixos limites de detecção (QUINÁGLIA, 2006).

#### **2.4.3 Espectrometria de absorção atômica de forno de grafite**

A espectrometria de absorção atômica de forno de grafite - GFAAS baseia-se na medida da absorção de intensidade da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de luz, por átomos no estado fundamental. Os átomos no estado fundamental são obtidos com o uso de um forno de grafite.

A GFAAS é uma técnica consagrada, de alta sensibilidade, permitindo analisar pequenos volumes de amostras ou soluções de referência. A amostra é pré-tratada no próprio tubo de grafite, quimicamente e por meio de um programa de aquecimento, diminuindo as fontes de erros no processo de digestão da amostra (QUINÁGLIA, 2006).

#### **2.5 Textura e fertilidade química dos solos**

A textura do solo é a proporção relativa das partículas de areia, silte e argila que os compõem. Os processos e reações físicas e químicas que ocorrem no solo estão diretamente ligados à textura, pois determina a quantidade de superfície nas quais as reações ocorrem. Os solos são agrupados em classes texturais: solos de textura argilosa, onde a fração argila ocupa de 35 a 60% do total das frações (areia, silte e argila), solos de textura muito argilosa (argila > 60%), solos de textura média (argila de 15 a 35%) e solos arenosos (argila <15%) (PRADO, 2003).

Na análise de fertilidade química dos solos, os seguintes parâmetros são determinados: potencial hidrogeniônico (pH), acidez potencial (hidrogênio e alumínio trocáveis), matéria orgânica, as bases trocáveis: potássio, cálcio, magnésio e sódio e fósforo trocável. São calculados a Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Saturação por bases (V), entre outros.

A CTC é utilizada tanto para a caracterização pedológica como para a avaliação da fertilidade do solo. Ela expressa a quantidade de cátions que um solo pode reter na forma de complexos de esfera-externa; desta forma expressa indiretamente a quantidade de cargas negativas do solo (MEURER, 2006).

A CTC pode ser determinada direta e indiretamente. Segundo CAMARGO et al. (1982), o processo direto baseia-se na saturação do complexo de troca com um cátion-índice, seguida por sua extração e determinação. Indiretamente, pode-se determinar a CTC

pela soma de bases trocáveis, extraídas com um extrator apropriado, com a acidez titulável, extraída por soluções tamponadas. A unidade utilizada para expressar a CTC é o centímol de carga por quilograma de solo ou milímol de carga por decímetro cúbico de solo. Neste trabalho, a CTC foi determinada pelo método indireto.

Em solos desenvolvidos em regiões tropicais e subtropicais, como os solos brasileiros, há predominância de argilominerais tipo 1:1 (caulinita) e elevadas concentrações de óxidos de ferro e alumínio, resultando em baixa CTC. Os argilominerais ocorrem na fração argila (< 0,002 mm) dos solos. São silicatos com estruturas em camadas de lâminas tetraedais de silício ou alumínio unidas a lâminas octaedrais. Quando as camadas são formadas por uma lâmina tetraedral unida a uma lâmina octaedral, os argilominerais formados são denominados do tipo 1:1. Neste caso, a matéria orgânica é a principal responsável pelo aumento da CTC. Isto ocorre porque a interação da matéria orgânica com os argilominerais e os óxidos alteram as cargas superficiais do solo (MEURER, 2006).

A fração da CTC devida à matéria orgânica do solo em amostras superficiais de alguns argissolos e latossolos do Estado de São Paulo, segundo RAIJ (1969) é de até 82% para argissolos e 90% para os latossolos.

Segundo RAIJ et al. (1996), o teor de matéria orgânica do solo pode ser utilizado para sugerir sua textura: concentrações até 15 g dm<sup>-3</sup> indicam solos arenosos. Entre 16 e 30 g dm<sup>-3</sup> indicam solos de textura média e de 31 a 60 g dm<sup>-3</sup>, solos de textura argilosa.

Os limites de interpretação para acidez dos solos na camada arável para o Estado de São Paulo (RAIJ et al., 1996) varia de muito alta (pH até 4,3) a muito baixa (pH >6). No Brasil, os corretivos de acidez mais utilizados são as rochas calcárias moídas que são classificadas de acordo com as concentrações de óxidos de magnésio (MgO), granulometria e poder de neutralização. A acidez potencial dos solos é a soma dos cátions trocáveis: hidrogênio e alumínio. É importante salientar que o alumínio trocável (Al<sup>3+</sup>) também é neutralizado quando ocorre a correção do pH do solo, pois o Al<sup>3+</sup> precipita como hidróxido, não estando biodisponível às espécies vegetais, diminuindo a sua fitotoxidez.

As bases trocáveis são os cátions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> (nutrientes de plantas) e a saturação por bases é a razão entre a soma de bases do solo e a CTC.

A mobilidade dos metais é influenciada pelas propriedades do solo: pH, textura, composição mineral, CTC, matéria orgânica. Os metais são retidos pelos solos pela adsorção nas superfícies das partículas minerais, pela complexação por substâncias

húmicas em partículas orgânicas e por reações de precipitação (KHAN & SCULLION, 2000). Segundo MARTINS (2005) a partição do metal nas fases líquida e sólida do solo determina a mobilidade e biodisponibilidade dos metais no sistema agrícola. A umidade do solo também afeta a retenção de metais, pois em condições redutoras, a solubilidade de Cd, Cu e Zn diminui. A seletividade de minerais de argila por metais divalentes tem sido utilizada para explicar a razão pela qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à sua capacidade de troca de cátions (PHILIPS, 1999).

## **2.6 Profundidade da amostragem de solo**

Metais de origem antropogênica encontrados em solos agrícolas tendem a acumular-se no horizonte superficial do solo como resultado da deposição atmosférica, da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos, fertilizantes e corretivos (ALLOWAY, 1995). WILLIAMS et al. (1987), incorporaram lodo de esgoto anualmente nos 20 primeiros centímetros de um solo siltoso durante oito anos consecutivos. Os resultados encontrados demonstraram que os metais tenderam a permanecer na região de incorporação do resíduo. ABREU et al. (1998) avaliaram o impacto causado pela contaminação de Pb originário de uma fonte industrial, concluindo que o Pb acumulou-se nos primeiros 10 cm do solo em vista da sua baixa movimentação no perfil. O acúmulo de Cu na camada arável do solo (0 a 20 cm), devido ao uso intensivo de fungicidas nos pomares vinícolas tem sido objeto de estudo em regiões tradicionalmente viniculturas (ALLEONI et al., 2003).

A mobilidade restrita dos metais contaminantes agrícolas tem sido atribuída a diferentes fatores: pH do solo, adsorção por óxidos e hidróxidos, complexação pela matéria orgânica, reações de troca de cátions e mudanças no estado de oxidação dos elementos para formas mais estáveis.

A profundidade da amostragem definida para esse trabalho com o objetivo de avaliar a qualidade ambiental dos solos agrícolas será no horizonte superficial, na profundidade de 0 a 20 cm, denominada camada arável.

A CETESB (2001) considerou, para o estabelecimento dos valores orientadores de referência do Estado de São Paulo, as análises resultantes das amostragens realizadas no horizonte superficial dos solos.

## 2.7 Caracterização da área de estudo

O Estado de São Paulo foi dividido em 22 UGRHI, baseados em fatores e características físicas, sociais e econômicas. A UGRHI-PCJ é administrada pelo primeiro comitê instituído em São Paulo, a partir da Política Estadual de Recursos Hídricos, com o objetivo de descentralizar o gerenciamento da água e integrar a sociedade civil nas suas discussões. O comitê foi criado em 30 de dezembro de 1991, por meio da Lei Estadual nº 7.663 (CBH-PCJ, 1996).

A UGRHI - PCJ é constituída pelas bacias dos rios Piracicaba, com área de 11.320 km<sup>2</sup>, Capivari, com 1.570 km<sup>2</sup> e Jundiaí, com 1.150 km<sup>2</sup>, afluentes da margem direita do rio Tietê em sua porção média superior. As bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí abrangem 58 municípios do Estado de São Paulo e quatro municípios do Estado de Minas Gerais. Região tradicionalmente agrícola, canavieira e cafeeira, transformou-se nas últimas décadas em um dos principais pólos industriais do país. O município de Campinas é o principal eixo de estruturação da rede urbana nessa UGRHI, desde a desconcentração industrial da grande São Paulo, ocorrida a partir da década de 70.

Segundo o comitê, os municípios formadores da bacia do PCJ possuíam, até 2004, nove usinas canavieiras em atividade, sendo uma das principais regiões produtoras de cana-de-açúcar do país. O percentual da área da bacia do rio Jaguari ocupada com a cultura da cana-de-açúcar era de 9,74% semelhante à área ocupada pelas culturas cítricas (laranja, limão e tangerina) de 9,24% (CBH-PCJ, 2004).

As bacias do PCJ estão localizadas na borda centro-leste da Bacia Sedimentar do Paraná, sendo formadas por grande variedade de litologias agrupadas em quatro grandes domínios geológicos: o embasamento cristalino, as rochas sedimentares, as rochas ígneas básicas e as coberturas sedimentares Cenozóicas. O embasamento cristalino, constituído por rochas metamórficas e ígneas, ocorre principalmente na porção leste da bacia, as rochas sedimentares mesozóicas e paleozóicas ocorrem em grandes extensões, na porção central e oeste. As rochas magmáticas efusivas e intrusivas básicas são observadas nos municípios de Paulínia, Sumaré e Hortolândia. As coberturas sedimentares cenozóicas são formadas por rochas brandas e por depósitos aluvionares e coluvionares dos cursos de água e os solos residuais resultantes de alteração de rochas.

O domínio do embasamento cristalino engloba os metamorfitos do Complexo Embu, Grupo São Roque, Complexo Paraisópolis, Complexo Piracaia, Complexo Amparo, e as suítes graníticas encontradas na porção leste da bacia. O Complexo Embu tem ocorrência restrita à região das cabeceiras do rio Atibaia, o Grupo São Roque aflora em

uma faixa localizada no extremo limite oriental da bacia do PCJ, enquanto o Complexo Paraisópolis encontra-se na região dos municípios mineiros. Na região de Camanducaia se evidencia uma interferência das massas dioríticas da faixa de Joanópolis, representadas por gnaisses dioríticos de indubitável filiação magmática, face às feições apresentadas pelo plagioclásio. Na porção leste da área e na região do município de Extrema, afloram as rochas do Complexo Piracaia. O Complexo Amparo ocorre especialmente nos municípios de Amparo, leste de Campinas até Bragança Paulista e Campo Limpo Paulista. As rochas do embasamento correspondem aproximadamente a um terço da bacia do PCJ, sendo representadas, predominantemente, por gnaisses, migmatitos, metassedimentos e corpos graníticos (RUSSO, 2009).

O rio Jaguari nasce na Serra das Três Orelhas em Minas Gerais atravessa a fronteira do Estado de São Paulo, onde passa a integrar a bacia do Rio Piracicaba. Possui aproximadamente 200 km de extensão. Ocupando uma área total de 4.320 km<sup>2</sup>, 70,4% localizada no Estado de São Paulo, sendo que 98% dessa área encontra-se na zona rural.

A bacia do rio Jaguari é assim ocupada: 14,2% com agricultura temporária, 15,3% com agricultura perene, 3,7% com cobertura vegetal natural, 3,5% com reflorestamentos e 61,3% com pastagens e campos antrópicos. Abrangendo os municípios de Amparo, Artur Nogueira, Bragança Paulista, Campinas, Cosmópolis, Holambra, Jaguariúna, Joanópolis, Monte Alegre do Sul, Morungaba, Pedreira, Pedra Bela, Pinhalzinho, Santo Antônio da Posse, Tuiuti e Vargem no Estado de São Paulo e Camanducaia, Itapeva e Toledo no Estado de Minas Gerais (CBH-PCJ, 2004).

Na década de 60, em função da necessidade de maior quantidade de água para a região da cidade de São Paulo, foi criado o Sistema Cantareira. O Sistema é composto por quatro reservatórios na bacia do rio Piracicaba: Jaguari, Cachoeira, Atibainha e Juqueri. Esses reservatórios são interligados por túneis que permitem a transferência de água para São Paulo.

Segundo MARTINELLI et al. (2002), os solos da bacia do Rio Piracicaba apresentam baixo pH e baixa fertilidade natural. Há predominância de solos argilosos, classificados como latossolos e argissolos. Os latossolos constituem o agrupamento de solos mais extenso do Estado de São Paulo, cerca de 52% da área do Estado, seguidos pelos argissolos, com 29% da área (OLIVEIRA, 1999). A bacia hidrográfica do Rio Piracicaba se caracteriza por invernos secos e verões chuvosos. A precipitação média anual varia de 1.300 a 1.800 mm; as médias mensais indicam que os meses menos chuvosos são julho e agosto e as maiores precipitações ocorrem em dezembro e janeiro.

A colonização na região, iniciada no século XVIII, foi sempre predatória, levando a uma grande alteração da cobertura vegetal original, de florestas latifoliadas semidecíduas. A demanda por madeira, lenha e espaço para outros tipos de uso da terras (agricultura, pastagens e áreas urbanas) levou à devastação das formações florestais. Atualmente, os fragmentos de vegetação natural ocupam cerca de 3% da área, distribuídas nas zonas urbana e rural. São matas mesófilas semidecíduas de altitudes medianas e com porte médio a alto, típicas de regiões de clima tropical estacional com duas estações bem distintas: verões úmidos e quentes e invernos mais frios e secos, que condicionam uma estabilidade foliar dos elementos arbóreos não adaptados a deficiências hídricas ou baixas temperaturas (EMBRAPA, 2008).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Área de estudo**

A área de estudo compreende as quadriculas que compõem a bacia hidrográfica do rio Jaguari, no Estado de São Paulo. Estas áreas correspondem às amostras das quadriculas 02, 03, 04, 05, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 21, 22, 30, 31 e 32, totalizando 20 amostras de fragmentos de mata (MA) e 29 amostras de áreas agrícolas (AG). Na amostragem, procurou-se manter uma distribuição espacial equilibrada por meio de uma matriz de 15 km x 15 km.

As informações pedológicas foram compiladas do Mapa Pedológico do Estado de São Paulo, na escala 1:500.000 (OLIVEIRA, 1999). Os pontos de coleta de amostras de solo foram definidos considerando o uso e ocupação, a partir de cartas da Região Metropolitana de Campinas expandida (Tab.3) (Fig.3).

TABELA 3: Município, classificação e uso do solo e coordenadas dos pontos de coleta na bacia do rio Jaguari – SP.

Amostra	Município	Ordem do solo	Uso do solo	Coordenadas*	
				UTME_CA	UTMN_CA
628735	Bragança Paulista	Latossolo	Café	349360	7459092
628736	Bragança Paulista	Latossolo	Mata	352691	7457673
628737	Piracaia	Latossolo	Gramínea	361137	7457110
628738	Joanópolis	Argissolo	Mata	370479	7465100
628739	Joanópolis	Argissolo	Banana	371354	7466568
628740	Piracaia	Argissolo	Mata	359600	7457720
628741	Joanópolis	Argissolo	Mata	362102	7463454
628742	Vargem	Latossolo	Mata	358802	7465410
628743	Vargem	Argissolo	Mata	353836	7467254
702966	Bragança Paulista	Latossolo	Eucalipto	343754	7467443
702967	Pedra Bela	Latossolo	Mata	345421	7478832
702968	Pinhalzinho	Latossolo	Horticultura	340607	7480764
702970	Pinhalzinho	Latossolo	Feijão	339454	7480915
702971	Bragança Paulista	Latossolo	Horticultura	333232	7469952
702972	Tuiuti	Argissolo	Mata	324796	7475898
702973	Tuiuti	Latossolo	Horticultura	327038	7468683
702974	Tuiuti	Latossolo	Milho	323198	7470514
714310	Amparo	Argissolo	Mata	318076	7483445
714313	M. Alegre do Sul	Argissolo	Mata	326963	7491750
714314	M. Alegre do Sul	Argissolo	Mata	330521	7487441
714315	Pinhalzinho	Argissolo	Mata	334170	7483881
714316	Morungaba	Argissolo	Eucalipto	315709	7472465
714317	Amparo	Argissolo	Café	320058	7478969
714318	Amparo	Argissolo	Horticultura	321403	7491025
714319	Amparo	Argissolo	Café	317313	7493976
721929	Campinas	Argissolo	Café	308161	7468782
726502	Moji Mirim	Latossolo	Laranja	290687	7503426
726503	Moji Mirim	Latossolo	Rosas	297352	7505559
726505	Sto Ant. da Posse	Latossolo	Cana-de-açúcar	298564	7497293
726506	Campinas	Argissolo	Mata	300598	7483178
726507	Jaguariúna	Latossolo	Laranja	295378	7494065
726508	Amparo	Argissolo	Mata	303713	7492171
726509	Campinas	Latossolo	Mata	295745	7473681
726510	Campinas	Argissolo	Mata	302273	7473412
731138	Jaguariúna	Argissolo	Mata	285711	7486749
731139	Cosmópolis	Argissolo	Mata	280810	7496091
731140	Cosmópolis	Argissolo	Cana-de-açúcar	280215	7494805
731141	Limeira	Argissolo	Laranja	268292	7499609
731142	Campinas	Latossolo	Cana-de-açúcar	290911	7484668
731143	Artur Nogueira	Latossolo	Laranja	281079	7504732
731144	Artur Nogueira	Latossolo	Laranja	271914	7504119
731145	Engenheiro Coelho	Latossolo	Cana-de-açúcar	269009	7511570
732949	Americana	Latossolo	Cana	269200	7483996
732950	Cosmópolis	Argissolo	Cana-de-açúcar	266718	7494783
732951	Sto Ant. da Posse	Argissolo	Mata	306139	7503576
732952	Americana	Latossolo	Mata	272491	7487082
815551	Limeira	Argissolo	Cana-de-açúcar	265399	7496363
815552	Limeira	Latossolo	Tangerina	259788	7502722
815553	Cordeirópolis	Latossolo	Cana-de-açúcar	252469	7508840

\* Coordenadas geográficas *Universal Transverse Mercator* (UTM). Datum Córrego Alegre (CA).

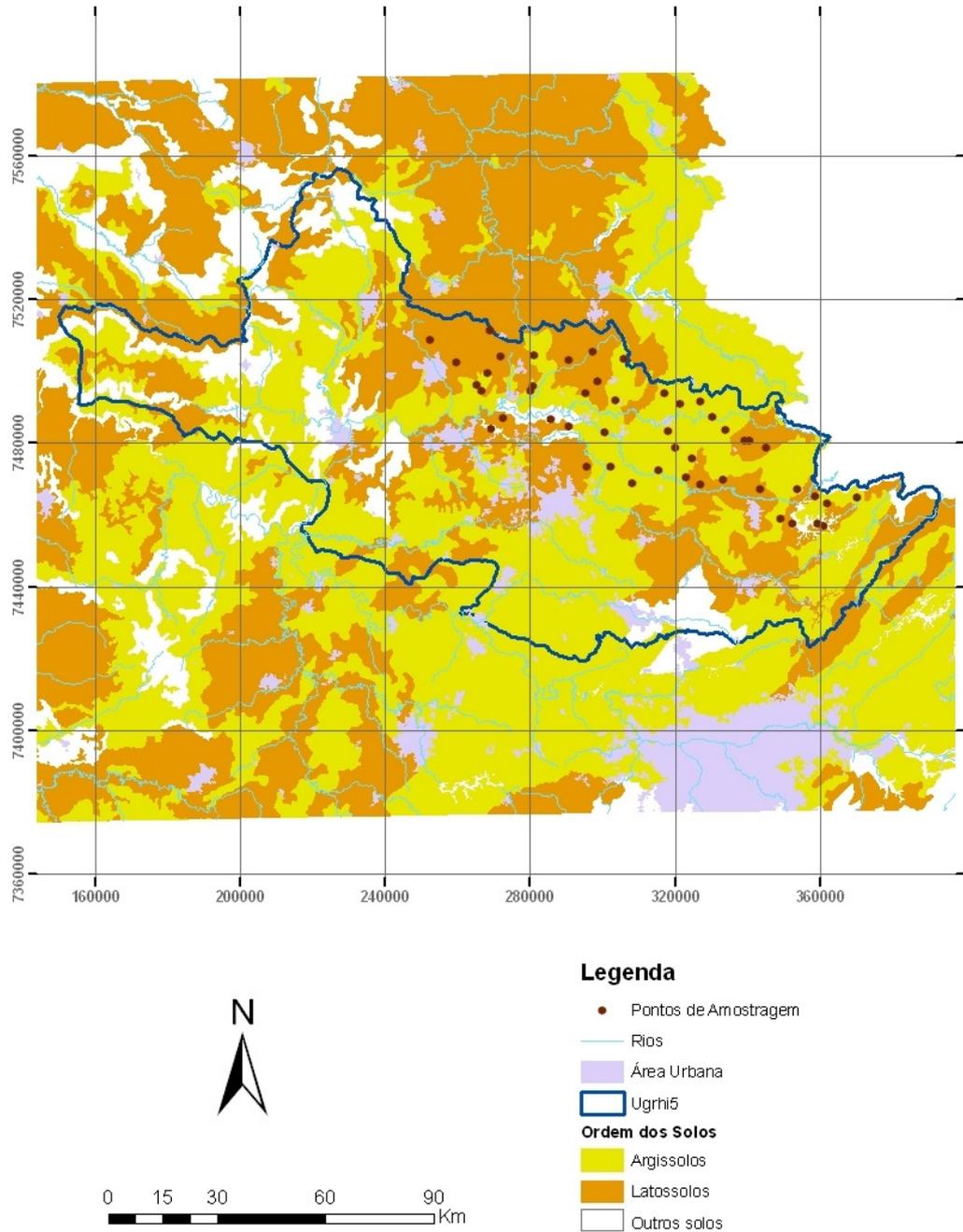


FIGURA 3: Localização dos 49 pontos de amostragem, na bacia do rio Jaguarí - UGRHI 5.

## **3.2 Amostragem**

### **3.2.1 Composição das amostras**

Foram coletadas amostras em três pontos por quadrícula. Cada ponto corresponde a uma amostra composta por 10 sub-amostras em uma área de um (1) hectare. Em cada quadrícula procurou-se selecionar pelo menos uma área de fragmento de mata. Em muitas delas, não foi possível, por absoluta inexistência desses fragmentos ou inacessibilidade da área, por exemplo, picos de morro. A distribuição dos pontos de amostragem por tipo de solo foi de 25 amostras para a ordem dos latossolos e 24 amostras de argissolos.

As amostras foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm, com trado de aço inoxidável, homogeneizadas, retirando pedras e gravetos, e acondicionadas em frascos descartáveis, previamente tratados com ácido nítrico 10% e lavados com água deionizada. As amostras foram acondicionadas em caixa de isopor com gelo e encaminhadas para o Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, no prazo máximo de 24 horas e para o Instituto Agrônomo de Campinas - IAC, para a realização das análises física e de fertilidade química do solo.

### **3.2.2 Preparação das amostras**

As amostras encaminhadas para o Laboratório de Química Inorgânica da CETESB foram secas em estufa a  $40 \pm 2$  °C, maceradas em gral de ágata com auxílio de pistilo, peneiradas em malha de *Nylon* de 2,0 mm de abertura e encaminhadas para análise. Alíquotas de 200 g foram encaminhadas para o Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica - LAN do IPEN.

## **3.3 Seleção dos parâmetros**

Os parâmetros selecionados para análises físicas das amostras de solo foram: porcentagem de areia, silte e argila, utilizando-se de ensaio granulométrico realizado no Laboratório de Física de Solo do IAC e interpretação de classe textural de solo, segundo metodologia descrita por CAMARGO et al.(1986).

Para os solos agrícolas e fragmentos de mata, foram realizadas análises químicas específicas para avaliação da fertilidade, para os seguintes parâmetros: pH, acidez potencial, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, potássio, cálcio,

magnésio, sódio e fósforo trocáveis. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Química de Solo do IAC, segundo metodologia descrita por RAIJ et al.(2001).

As determinações dos elementos As, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sb, Ta, Th, U, Zn, e elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc) foram efetuadas no LAN do IPEN, por INAA. Para as determinações dos elementos Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, K, Ti, V e Zn foi utilizada a espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio ICP OES e para Cd e Pb, espectrometria de absorção atômica de forno de grafite GFAAS, no Laboratório de Química Inorgânica da CETESB.

### **3.4. Metodologia analítica**

#### **3.4.1 INAA**

Para a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental foram pesados cerca de 100 mg das amostras, em envelopes de polietileno previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído. Os padrões GS-N e BE-N (GIT-IWG) e material de referência *Soil-7 International Atomic Energy Agency* (IAEA) foram preparados da mesma forma que as amostras. Amostras, padrões e material de referência foram inseridos em recipientes de alumínio e irradiados no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, em um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de  $10^{13}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, por 8 horas.

As medidas da radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama consistindo de um detector de Ge hiperpuro modelo GX2020 (CANBERRA), ligado a uma placa multicanal 8192 CANBERRA S-100 em um microcomputador. A resolução do sistema é de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do <sup>60</sup>Co. Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira cerca de 5 dias após a irradiação e a segunda cerca de 20 dias. Os espectros de raios gama foram processados por meio do programa VISPECT, que localiza os picos e calcula suas áreas e energias.

##### **3.4.1.1 Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares**

Na análise das amostras de solos foram determinados 21 elementos: As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn. Os radioisótopos utilizados para as medidas e suas principais características nucleares encontram-se na Tabela 4.

TABELA 4: Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares (IAEA,1990).

Elemento	Radioisótopo	Meia-Vida	Energia (keV)
As	<sup>76</sup> As	26,3 horas	559,2
Ce	<sup>141</sup> Ce	32,5 dias	145,4
Co	<sup>60</sup> Co	5,27 anos	1332,2
Cr	<sup>51</sup> Cr	27,7 dias	320,0
Cs	<sup>137</sup> Cs	2,7 anos	795,8
Eu	<sup>152</sup> Eu	12,2 anos	1407,5
Fe	<sup>56</sup> Fe	45,1 dias	1098,6
Hf	<sup>181</sup> Hf	44,6 dias	482,2
La	<sup>140</sup> La	47,27 horas	1595,4
Lu	<sup>177</sup> Lu	6,75 dias	208,4
Nd	<sup>147</sup> Nd	11,1 dias	91,1
			531,0
Sb	<sup>122</sup> Sb	2,7 dias	564,2
Sc	<sup>46</sup> Sc	83,9 dias	889,4
Sm	<sup>153</sup> Sm	47,1 horas	103,2
Rb	<sup>86</sup> Rb	18,66 dias	1076,9
Ta	<sup>182</sup> Ta	115,1 dias	1221,6
Tb	<sup>160</sup> Tb	73 dias	879,4
Th	<sup>233</sup> Pa	27 dias	311,8
U	<sup>239</sup> Np	2,35 dias	277,5
Yb	<sup>175</sup> Yb	101 horas	396,1
	<sup>169</sup> Yb	30,6 dias	197,8
Zn	<sup>75</sup> Zn	245 dias	1115,4

### 3.4.1.2 Cálculo das concentrações

O cálculo da concentração dos elementos analisados baseia-se na Equação 2.4.8 e utiliza o programa ESPECTRO, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica do IPEN. Uma vez que amostras e padrões e/ou materiais de referência são irradiados juntos, fornecendo-se as concentrações dos elementos de interesse (conhecidas nos padrões e materiais de referência), atividade das amostras, padrões e materiais de referência, e suas respectivas massas, o programa fornece a concentração do elemento de interesse na amostra. Também o tempo exato de contagem é fornecido ao programa, de modo que este

corrige automaticamente o decaimento que ocorre para cada elemento na amostra, padrão e material de referência.

### 3.4.1.3 Controle de qualidade dos resultados

A exatidão e precisão do método foram verificadas pela análise do material de referência *Soil-7 International Atomic Energy Agency (IAEA)*. Os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados (Tab.5).

TABELA 5: Valores obtidos para o material de referência *Soil-7 (IAEA)*, em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Elemento	Valores certificados	Média e desvio padrão	Erro relativo (%)
As	13.4 ± 0.8	13 ± 2	0.4
Ce	61 ± 6.7	55 ± 2	9.5
Co	8.9 ± 0.9	8.5 ± 0.3	5.0
Cr	60 ± 12.6	65 ± 2	8.0
Cs	5.4 ± 0.7	5.5 ± 0.2	1.0
Eu	1 ± 0.2	0.96 ± 0.04	3.8
Fe	25700	25423 ± 339	1.1
Hf	5.1 ± 0.4	4.8 ± 0.4	5.3
La	28 ± 1	28 ± 1	1.7
Lu	-	-	-
Nd	30 ± 6	28 ± 5	6.0
Sb	51 ± 4.5	46 ± 5	9.4
Sc	1.7 ± 0.2	1.6 ± 0.2	4.0
Sm	8.3 ± 0.1	8.2 ± 0.3	0.7
Rb	5.1 ± 0.4	5.1 ± 0.4	0.02
Ta	0.8 ± 0.2	0.72 ± 0.08	9.5
Tb	0.6 ± 0.2	0.66 ± 0.06	9.8
Th	8.2 ± 1.1	7.9 ± 0.3	3.4
U	2.6 ± 0.55	2.6 ± 0.1	0.3
Yb	2.4 ± 0.36	2.2 ± 0.1	7.7
Zn	104 ± 6	106 ± 6	2.0

### 3.4.2 Análises complementares pelas técnicas analíticas: ICP OES e GFAAS

No Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, foram determinados os elementos Cd e Pb pela metodologia de digestão EPA 3051 do SW 846, seguida por espectrometria de absorção atômica de forno de grafite GFAAS, exceto para um conjunto de nove amostras, onde as determinações ocorreram por ICP OES. Para outros elementos,

como Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, K, Ti, V e Zn foi utilizada a espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio ICP OES.

Para o controle do processo analítico foram utilizados os materiais de referência *Montana Soil* - NIST 2710 (*National Institute of Standards and Technology*) e NIST 2711 (Tab.6). Na Tabela 7, os limites de quantificação praticados pelo Laboratório.

TABELA 6: Média das concentrações dos materiais de referência, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Elemento	NIST 2710	NIST 2711
Al	18000	18000
Ba	360	200
Ca	4100	21000
Cd	20	40
Cu	2700	100
Fe	27000	22000
K	4500	3800
Mg	5700	8100
Mn	7700	490
Na	540	260
Ni	10,1	16
Pb	5100	1100
Ti	1000	420
V	43	42
Zn	5900	310

TABELA 7: Limites de quantificação praticados para solo pelo Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Elemento	Técnica analítica: ICP OES	Técnica analítica: GFAAS
Al	10,0	-
Ba	2,00	-
Ca	25,0	-
Cd	0,50	0,01
Cu	1,00	-
Pb	10,0	0,20
Fe	10,0	-
Mn	0,40	-
Mg	10,0	-
Ni	2,00	-
K	10,0	-
Na	10,0	-
Ti	1,00	-
V	4,00	-
Zn	2,00	-

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Para cada uma das variáveis analisadas foi aplicado o teste de normalidade (Shapiro-Wilk  $p < 0,05$ ) concluindo-se que seguem distribuição normal as variáveis: matéria orgânica, que faz parte da análise da fertilidade química do solo e as variáveis: argila, silte e areia, na análise física do solo. Para todas as demais variáveis, o teste foi significativo, portanto os dados analisados não seguem uma distribuição normal. Em seguida aplicou-se o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) com a finalidade de comparar os resultados analíticos entre os dois usos do solo: agrícola e fragmentos de mata (áreas-controle), (Tab.8 e 9). Os resultados individuais dessas análises encontram-se no anexo.

TABELA 8: Amplitude e mediana da concentração dos elementos químicos determinados nas amostras de solo que não apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre os dois usos: agrícola e fragmentos de mata (áreas-controle).

Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental - INAA							
Elemento	Unidade	Mínimo	Máximo	Mediana	N*	Teste Estatístico Kruskal-Wallis	
						Nº de outliers e extremos excluídos da matriz de dados	P**
Sb	mg kg <sup>-1</sup>	0,04	0,96	0,15	42	5	0,1429
Sm	mg kg <sup>-1</sup>	0,60	6,96	1,95	46	3	0,4335
La	mg kg <sup>-1</sup>	3,34	48,3	15,8	47	2	0,3494
Lu	mg kg <sup>-1</sup>	0,12	0,49	0,23	48	1	0,1215
Ce	mg kg <sup>-1</sup>	25,7	255	81,6	47	2	0,6991
Co	mg kg <sup>-1</sup>	0,78	22,1	4,90	44	4	0,2036
Cr	mg kg <sup>-1</sup>	6,97	92,7	33,8	47	2	0,1666
Cs	mg kg <sup>-1</sup>	0,72	6,19	1,97	48	1	0,4395
Eu	mg kg <sup>-1</sup>	0,19	3,39	0,82	45	4	0,0627
Fe	%	0,60	7,31	3,46	46	3	0,3091
Hf	mg kg <sup>-1</sup>	5,55	29,6	15,4	47	2	0,5417
Rb	mg kg <sup>-1</sup>	3,16	220	36,1	31	2	0,1848
Sc	mg kg <sup>-1</sup>	2,45	21,2	9,52	46	3	0,1604
Nd	mg kg <sup>-1</sup>	2,63	85,4	24,8	46	3	0,1081
Ta	mg kg <sup>-1</sup>	0,46	3,82	2,05	47	1	0,6841
Tb	mg kg <sup>-1</sup>	0,20	1,66	0,55	39	-	0,4562
Th	mg kg <sup>-1</sup>	4,19	27,8	8,43	42	6	0,2870
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	2,79	102	48,7	46	1	0,5155
Yb	mg kg <sup>-1</sup>	0,66	2,89	1,42	47	2	0,2462
Análise por Espectrometria Ótica de Emissão com Plasma de Argônio - ICP OES							
Al	%	0,65	11,5	3,22	49	-	0,2301
Ca	mg kg <sup>-1</sup>	34,7	1898	539	45	4	0,1221
Cu	mg kg <sup>-1</sup>	0,50***	27,2	7,59	42	7	0,0894
Fe	%	0,42	6,71	2,17	45	4	0,0838
Mg	mg kg <sup>-1</sup>	87,4	1660	434	44	5	0,6039
Mn	mg kg <sup>-1</sup>	16,2	1090	128	46	3	0,1036
Na	mg kg <sup>-1</sup>	13,0	418	33,3	49	-	0,4956
Ni	mg kg <sup>-1</sup>	1,00***	15,60	4,26	44	5	0,5150
K	mg kg <sup>-1</sup>	12,3	1590	401	44	5	0,7448
Ti	mg kg <sup>-1</sup>	35,4	1012	309	46	3	0,4578
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	6,19	63,0	25,6	45	4	0,9838
Análise por Espectrometria de Absorção Atômica e Forno de Grafite - GFAAS							
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	0,005***	3,45	0,05	44	4	0,7814
Pb	mg kg <sup>-1</sup>	3,88	63,8	18,3	49	-	0,0856

\* N= nº de amostras analisadas\*\* Teste Kruskal-Wallis, para  $p > 0,05$  não há diferença estatisticamente significativa entre os dois usos do solo: agrícola e fragmentos de mata

\*\*\* Para os cálculos estatísticos, os resultados, cujas concentrações estiveram abaixo do limite de quantificação (LQ) da análise, foram substituídos pelo valor correspondente a 50% do LQ.

TABELA 9: Amplitude e mediana da concentração dos elementos químicos determinados nas amostras de solo que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre os dois usos: agrícola e fragmentos de mata (áreas-controle).

Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental - INAA							
Elemento	Uso do solo	Mínimo	Máximo	Mediana	N*	Teste Estatístico Kruskal-Wallis	
						Nº de outliers e extremos excluídos da matriz de dados	P**
-----mg kg <sup>-1</sup> -----							
As	AG	0,40	3,95	1,09	28	1	0,0023
	MA	0,10	3,36	0,55	19		
U	AG	0,50	4,37	1,89	28	3	0,0072
	MA	0,24	2,16	1,21	18		
Análise por Espectrometria Ótica de Emissão com Plasma de Argônio - ICP OES							
Ba	AG	7,29	135	31,9	25	3	0,0037
	MA	10,1	550	134	20		
V	AG	12,3	193	53,7	27	2	0,0183
	MA	7,83	98,8	33,9	20		

\* N= nº amostras analisadas \*\*Teste Kruskal-Wallis, para  $p < 0,05$ , há diferença estatisticamente significativa entre os dois usos do solo: agrícola (AG) e fragmentos de mata (MA).

Dos 34 elementos determinados, ocorreram diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre os grupos, agrícola e mata, somente para os elementos: As, Ba, U e V. Para o As, U e V as medianas foram maiores no grupo dos solos agrícolas. Somente Ba apresentou concentrações mais elevadas nos solos sob fragmentos de mata.

Os solos da bacia do Jaguari - SP pertencem às ordens dos latossolos ( $n=25$ ) e dos argissolos ( $n=24$ ). Para estas duas ordens de solos, dos 34 elementos determinados, somente ocorreram diferenças estatisticamente significativas para os elementos: Al, Sb, As, Fe, Sc e V, sendo que as concentrações medianas para Al, Sb, As, Fe, Sc e V foram superiores para os latossolos (Tab. 10). Deve-se observar que, para a ordem dos argissolos, 60% estão sob fragmentos de mata e 40% são solos agrícolas. Para os latossolos, 79% são solos agrícolas e somente 21% estão sob fragmentos de mata. Estas diferenças puderam ser mais bem analisadas quando se realizou a comparação entre os dois usos do solo: agrícola e mata, para cada ordem, para os elementos que apresentaram diferença entre as ordens: Al, Sb, As, Fe, Sc e V. Para os argissolos, ocorreu diferença estatisticamente significativa, somente para o As, que apresentou maior concentração nos solos agrícolas. Para os latossolos, não houve diferença entre os elementos.

TABELA 10: Comparação entre as concentrações dos elementos Al, Sb, As, Fe, Sc e V que apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre argissolos e latossolos.

Classificação do solos	Estatística descritiva	Elemento ----- mg kg <sup>-1</sup> -----					
		Al n=49	Sb n=47	As n=48	Fe n=49	Sc n=49	V n=49
Argissolos n=25	Mediana	23516	0,12	0,64	18433	8,20	33,9
	Mínimo	8723	0,04	0,10	4602	3,56	7,83
	Máximo	74776	0,96	1,86	32340	14,5	98,8
Latosolos n=24	Mediana	42171	0,26	2,16	30500	11,5	66,4
	Mínimo	6584	0,05	0,40	4248	2,45	12,3
	Máximo	115000	0,94	3,95	67198	21,2	193
Teste Kruskal-Wallis: p*		0,0023	0,0416	0,0002	0,0047	0,0230	0,0086

\* Para  $p < 0,05$ : há diferença estatisticamente significativa entre as duas ordens de solo.

Para elementos Hf, Ta e Th, não ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre as ordens nem entre os usos, agrícola e mata, indicando certa similaridade dos solos amostrados quanto à sua pedogênese. Em amostras de solos subsuperficiais paranaenses (B) a concentração de Th é de 13,30 ppm. Comparando-se o resultado obtido com dados nacionais, pode-se observar que a concentração total mediana de Th (8,43 mg kg<sup>-1</sup>) é semelhante à média de solos superficiais de outras regiões do Brasil (8,35 ppm) (PÉREZ et al., 1998).

A mediana das concentrações totais determinadas para os ETR, em mg kg<sup>-1</sup>: La, 15,8; Ce, 81,6; Nd, 24,8; Sm, 1,95; Eu, 0,82; Tb, 0,55; Yb, 1,42; Lu, 0,23 e Sc, 9,52 foram menores que as médias das concentrações encontradas nos solos paranaenses (B). As medianas também foram menores quando comparadas às médias obtidas para os horizontes superficiais (A) de 15 solos brasileiros, da soloteca da EMBRAPA.

Para os elementos Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Ti determinados por ICP OES, portanto resultando em concentrações parciais, as medianas obtidas foram bastante inferiores às médias encontradas em solos globais e em solos paranaenses (B). Para Rb, a concentração total mediana é inferior à média global e superior à média dos solos paranaenses. Para Cs (concentração total) e Na (concentração parcial) as medianas estão abaixo das médias globais e das médias dos solos paranaenses.

Para o Zn, determinado por INAA e ICP OES, portanto apresentando resultados para a concentração total (mediana de 48,7 mg kg<sup>-1</sup>) e parcial (mediana de 25,6 mg kg<sup>-1</sup>) nas amostras de solo, foi possível constatar uma concentração total 47% superior à parcial.

#### 4.1 Estudo comparativo entre os resultados obtidos e os valores orientadores

Na comparação entre os resultados obtidos nas amostras de solos analisadas e os valores orientadores estabelecidos para o Estado de São Paulo, constatou-se que não ocorreram concentrações medianas superiores aos valores de prevenção. Portanto, a qualidade ambiental dos solos agrícolas da bacia do rio Jaguari – SP foi pouco alterada para os parâmetros analisados (Tab.11).

Ressalta-se que, mesmo para os elementos Sb, As, Co e Cr determinados por INAA, portanto representando a concentração total dos elementos na amostra, a mediana foi inferior ao valor de referência estabelecido para o Estado de São Paulo, sendo que a concentração máxima de As para os solos agrícolas, ficou aproximadamente 13% acima do valor de referência para esse elemento. A concentração máxima para Cr ficou aproximadamente 24% acima do valor de prevenção.

A CETESB utiliza a metodologia USEPA 3051 que não se destina a realizar a decomposição total da amostra, portanto os resultados apresentados para esses elementos seriam ainda menores se não fossem considerados os metais associados às fases sólidas da estrutura cristalina interna ou fração litogênica do solo.

Para os elementos que apresentaram diferenças entre os grupos: agrícola e mata, As, Ba, U e V, somente o Ba apresentou concentrações máximas acima dos valores de prevenção e intervenção agrícola, para os solos sob fragmentos de mata, ou seja, nas áreas-controle. Esse resultado contraria os dados de literatura, onde as áreas agrícolas são as mais impactadas por esse elemento. Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os argissolos e os latossolos para este elemento. FRANÇA (2006) encontrou concentração total mediana de Ba de  $1.300 \text{ mg kg}^{-1}$  em solos da Mata Atlântica analisados por INAA. Não foram realizados estudos mineralógicos nos solos amostrados, mas pode-se inferir a hipótese de que nas áreas agrícolas, a camada amostrada (0-20 cm) não tenha sido suficiente para a avaliação da concentração desse elemento, mesmo em solos argilosos, como os desta bacia hidrográfica.

TABELA 11: Comparação entre os resultados obtidos da concentração dos elementos químicos determinados nos solos agrícolas (AG) e áreas-controle (MA) e os valores orientadores estabelecidos para o Estado de São Paulo.

Elemento	Técnica de determinação analítica	Uso do solo	Valores Orientadores			Mediana	Máxima**
			V. Referência	V. Prevenção	V. Intervenção Agrícola		
			-----mg kg <sup>-1</sup> -----				
Sb	INAA	AG/MA	<0,50	2,00	5,00	0,15	0,96
As*	INAA	AG	3,50	15,0	35,0	1,09	3,95
	INAA	MA				0,55	3,36
Ba*	ICP OES	AG	75,0	150	300	31,9	135
	ICP OES	MA				134	550
Cd	GFAAS / ICP OES	AG/MA	<0,50	1,30	3,00	0,05	3,45
Pb	GFAAS	AG/MA	17,0	72,0	180	18,3	63,8
Co	ICP OES	AG/MA	13,0	25,0	35,0	4,90	22,1
Cu	ICP OES	AG/MA	35,0	60,0	200	7,59	27,2
Cr	INAA	AG/MA	40,0	75,0	150	33,8	92,7
Ni	ICP OES	AG/MA	13,0	30,0	70,0	4,26	15,6
Zn	ICP OES	AG/MA	60,0	300	450	25,6	63,0
V*	ICP OES	AG	275	-	-	53,7	193
	ICP OES	MA				33,9	98,8

\*Para estes elementos ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre os grupos: agrícola (AG) e áreas-controle (MA).

\*\* Concentrações anômalas excluídas, estatisticamente: *boxplot*

Para o As, apesar de ter ocorrido diferença entre as ordens: argissolo e latossolo e entre os grupos: agrícola e mata, as concentrações máximas deste elemento estão próximas ao valor de referência encontrado para os solos do Estado de São Paulo, indicando que, apesar do aumento da concentração desse elemento em solos agrícolas, na ordem dos argissolos, ainda não há comprometimento da qualidade dos solos amostrados.

Para o U, os solos agrícolas apresentaram concentrações medianas superiores (1,89 mg kg<sup>-1</sup>), em comparação às áreas-controle (1,21 mg kg<sup>-1</sup>). A CETESB não estabeleceu valores orientadores para este radionuclídeo, mas as concentrações encontradas são ainda bastante inferiores à concentração máxima permitida para os solos holandeses (28,3 mg kg<sup>-1</sup>). A média global em solos segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) é de 4,97 ppm. Em solos paranaenses a média (B) é de 3,02 ppm (MINEROPAR, 2005).

O V apresentou concentração superior nos latossolos, refletindo esta superioridade nos solos agrícolas, embora abaixo do valor de referência para os solos do Estado. Não há valor de prevenção estabelecido para esse elemento.

O Cd apresentou concentração máxima superior ao valor de intervenção agrícola, embora a concentração mediana tenha ficado abaixo do limite de quantificação

para a análise. Em solos não contaminados, a concentração comumente encontrada é inferior a 1 ppm. Esta concentração pode ser substancialmente elevada pelas atividades humanas.

As maiores concentrações de Cd foram encontradas nas amostras de solo coletadas nos municípios de Bragança Paulista, Piracaia e Joanópolis, em solos sob fragmentos de mata e em solos agrícolas. Nestas nove amostras, o Cd foi determinado por ICP OES. Portanto, a origem desse elemento nessas amostras deve ser mais bem investigada. Não ocorreu diferença estatisticamente significativa entre os argissolos e os latossolos.

Para o Cr, a concentração total máxima ultrapassou o valor de prevenção adotado pela CETESB, embora a concentração mediana tenha ficado abaixo do valor de referência estabelecido para o Estado de São Paulo. Para os solos amostrados, as concentrações acima dos valores orientadores foram pontuais, não caracterizando uma alteração de qualidade dos solos da bacia hidrográfica avaliada.

Para os elementos Sb, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, V e Zn, as concentrações medianas ficaram abaixo dos valores de referência para o Estado de São Paulo, exceto para o Pb. O Ba apresentou concentração máxima acima do valor de intervenção nos solos sob fragmentos de mata (áreas-controle).

#### **4.2 Textura e fertilidade química dos solos**

Na análise de fertilidade química dos solos para os parâmetros: pH, acidez potencial, matéria orgânica, CTC, potássio, cálcio, magnésio, sódio e fósforo trocáveis e saturação por bases, não ocorreu diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre as duas ordens de solo estudadas.

Entre os solos agrícolas e de mata ocorreram diferenças, estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) para pH, acidez potencial, CTC, matéria orgânica e saturação por bases.

Na análise granulométrica dos solos, não ocorreram diferenças entre as ordens, nem entre os usos do solo, classificando-os como solos de textura argilosa, onde a fração argila ocupa de 35 a 60% do total das frações quantificadas (Tab.12).

Na área estudada, a CTC foi maior nos solos sob fragmentos de mata indicando que a matéria orgânica foi a responsável por esta diferença. O teor mediano de matéria orgânica nos solos amostrados foi de  $29 \text{ g dm}^{-3}$  para os solos agrícolas e de  $39 \text{ g dm}^{-3}$  para

os solos de mata, sendo que não ocorreu diferença estatisticamente significativa entre os dois grupos estudados.

A acidez na camada arável dos solos amostrados apresentou limites de interpretação, para o Estado de São Paulo, variando de muito alta (pH até 4,3) a muito baixa (pH >6). Os solos agrícolas apresentaram mediana para o pH de 5,1 (acidez média) e os solos de mata, mediana de 4,2 (acidez muito alta), ocorrendo diferença estatisticamente significativa entre os dois grupos de solos. A menor acidez dos solos agrícolas não se refletiu nas concentrações de Ca e Mg dos solos amostrados, pois não ocorreu diferença para esses elementos, entre os dois grupos avaliados.

A acidez potencial dos solos amostrados foi maior nos solos de mata, fazendo com que a saturação por bases fosse menor. Nos solos agrícolas, onde o pH foi menos ácido, ocorreu menor concentração de cátions  $H^+$  ocupando a CTC do solo, sobrando sítios de troca nas partículas do solo, para ser ocupado pelas bases trocáveis (nutrientes das plantas). Embora estes resultados indiquem que ocorreu correção de acidez nos solos agrícolas, este fato não foi suficiente para aumentar a concentração de Ca, Mg, K e Na nos solos, pois não ocorreu diferença entre a concentração parcial e trocável desses elementos entre esses dois grupos de solos.

TABELA 12: Classificação textural e parâmetros de fertilidade do solo para os grupos: agrícola e fragmentos de mata (áreas-controle).

Dados Estatísticos	Uso do Solo	H + Al <sup>2</sup>	CTC <sup>3</sup>	M.O. <sup>4</sup>	V <sup>5</sup>	pH	Classificação Textural		
		mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	g dm <sup>-3</sup>	%		%		
							Argila	Silte	Areia
Máximo	AG	98,0	236	52,0	93,0	6,3	72,2	28,8	69,2
	MA	166	211	63,0	94,0	6,9	60,0	44,4	73,4
Mínimo	AG	15,0	57,3	17,0	4,00	3,7	12,5	9,10	10,0
	MA	12,0	11,6	26,0	4,00	3,6	17,5	9,10	17,5
Mediana	AG	34,0	90,2	29,0	63,0	5,1	40,0	19,4	42,5
	MA	68,0	118	39,0	29,5	4,2	38,9	22,5	32,2
P <sup>1</sup>	-	0,0054	0,0036	0,00003	0,0343	0,0177	0,5756	0,1296	0,0893
Classificação Textural <sup>6</sup>				AG		Argilosa			
				MA		Argilosa			

1. Para  $p < 0,05$ : há diferença estatisticamente significativa entre os dois grupos: solo agrícola (AG) e fragmentos de mata (MA).

2. H+AL = acidez potencial em milimol de carga por decímetro cúbico

3. CTC = Capacidade de Troca de Cátions do solo

4. M.O. = Matéria orgânica do solo

5. V = Porcentagem da CTC que é ocupada pelas bases trocáveis: Ca, Mg, K e Na

6. Textura Argilosa: teor de argila varia de 35 a 60%

### 4.3 Elementos Terras Raras

Na comparação dos resultados, entre os argissolos e latossolos e entre os solos agrícolas e os solos de mata, não ocorreram diferenças estatisticamente significativas para as concentrações totais de La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu. Para o Ce, a mediana apresentada para os solos amostrados foi de  $81,64 \text{ mg kg}^{-1}$ , superior à concentração máxima permitida para os solos holandeses ( $53 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Para o Sc, a mediana encontrada em latossolos ( $11,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foi superior à mediana encontrada para os argissolos ( $8,20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e superior a média global em solos ( $8,26 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

### 4.4 Indicadores potenciais de contaminação agrícola

Para os diferentes elementos químicos determinados nos dois grupos de solos analisados, classificados como contaminantes agrícolas, as medianas para os elementos As, Sb, Cr, Zn e U (concentrações totais) e Cu, Ni e V (concentrações parciais) foram maiores em solos agrícolas embora tenham ocorrido diferenças estatisticamente significativas apenas para As, U e V.

Para Cd e Pb (concentrações parciais), as medianas foram maiores nas áreas-controle, mas não ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre os grupos.

Para o Ba (concentração parcial), as medianas foram maiores nas áreas-controle, com diferença estatisticamente significativa.

Os elementos U e As podem ser utilizados como indicadores potenciais de contaminação em solos cultivados.

## 5 CONCLUSÕES

O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade ambiental de solos agrícolas comparando-os a solos sob remanescentes e/ou fragmentos de mata, áreas-controle, dentro da mesma bacia hidrográfica, tendo como base a legislação ambiental pertinente para o Estado de São Paulo.

Na comparação entre os resultados obtidos nas amostras de solo analisadas e os valores orientadores, constatou-se que não ocorreram concentrações medianas superiores aos valores de prevenção. Foi observado que, para os elementos Sb, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, V e Zn, as concentrações medianas ficaram abaixo dos valores de referência para o Estado de São Paulo, exceto para o Pb.

O Ba apresentou concentrações máximas acima dos valores de prevenção e intervenção agrícola nos solos sob fragmentos de mata, ou seja, nas áreas-controle; a causa para esta diferença deve ser mais bem investigada em futuros estudos sobre o comportamento geoquímico desse elemento.

As maiores concentrações de Cd foram encontradas nas amostras de solos coletadas nos municípios de Bragança Paulista, Piracaia e Joanópolis, em solos sob fragmentos de mata e em solos agrícolas; independente da ordem do solo (argissolo ou latossolo). Nestas nove amostras, o Cd foi determinado por ICP OES. Portanto, a origem desse elemento nessas amostras deve ser mais bem investigada. Não ocorreu diferença estatisticamente significativa entre os argissolos e os latossolos.

A qualidade ambiental dos solos agrícolas da bacia do rio Jaguari – SP foi pouco alterada para os parâmetros determinados.

Os elementos U e As podem ser utilizados como indicadores potenciais de contaminação em solos cultivados.

Este trabalho possibilitou constatar mais uma vez a eficiência da análise por ativação neutrônica instrumental para a determinação da concentração total de elementos em amostras de solos.

A investigação da qualidade ambiental de solos em áreas agrícolas é relativamente recente no Brasil. Identificar parâmetros que possam servir de indicadores de contaminação, ainda é um trabalho bastante incipiente. Nesse contexto, as informações aqui disponíveis pretendem contribuir para fertilizar esse campo da ciência, salientando a importância da utilização adequada desse recurso para o funcionamento global dos ecossistemas.

**6 ANEXO**

TABELA13: Resultados das análises das amostras de solos agrícolas para os elementos determinados por ICP OES.

Elemento	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	K	Ti	V	Zn
Amostra	-----mg kg <sup>-1</sup> -----												
628735	35400	472	727	12,0	30600	2110	143	34,2	3,81	1670	505	59,7	39,5
628737	34200	76,9	186	6,81	30500	230	58,9	40,7	3,04	364	222	67,0	15,7
628739	20600	192	823	4,83	18300	1960	245	29,0	1,83	1470	513	46,0	29,1
702966	95421	47,4	195	0,50	44574	114	39,6	23,6	6,1	183	253	118,0	30,5
702968	40856	189	539	5,37	18874	831	344	32,9	9,42	858	299	47,1	39,5
702970	75693	434	590	8,68	51724	697	165	21,8	7,69	659	526	90,2	62,4
702971	115000	83,2	1167	0,50	47945	474	55,2	25,5	7,53	417	291	123	32,4
702973	85197	81,8	621	8,92	28765	264	70,4	25,3	10,3	712	274	80,6	39,1
702974	74964	135	1343	7,81	21539	635	166	29,4	10,6	896	316	46,7	43,1
714316	17855	26,2	240	8,67	23043	505	366	25,5	3,37	621	425	42,5	24,6
714317	39211	32,4	585	8,91	23171	196	39,6	33,7	3,51	332	95,6	32,0	20,5
714318	22227	109	3546	17,4	17708	1294	129	48,6	6,23	979	195,0	27,0	76,1
714319	16994	50,1	1032	16,3	32340	1946	412	28,9	20,9	1871	588	53,7	44,6
721929	74776	19,8	251	7,13	21730	322	55,6	35,2	9,38	782	129	30,4	24,8
726502	57446	23,4	1847	35,7	44857	732	128	348	8,18	499	375	104	38,3
726503	57015	31,9	1898	42,9	43427	414	183	395	952	302	811	183	90,1
726505	62888	38,1	4505	67,6	142291	921	572	418	40,4	318	4528	785	82,5
726507	6584	20,4	133	27,2	4248	145	34	392	2,09	375	106	12,3	18,4
731140	9269	14,5	599	3,63	4602	598	38,3	334	2,98	615	134	13,6	12,2
731141	16981	13,6	378	12,9	17924	387	76,8	343	3,25	475	586	59,1	15,7
731142	32556	38	813	15,1	22080	434	187	319	7,78	776	445	43,4	26,1
731143	66280	42,6	1156	48,3	67198	701	153	299	8,81	580	1012	193	28,8
731144	32130	10,4	292	21,9	43849	228	128	318	4,33	138	707	126	14,2
731145	43486	7,57	561	10,4	33638	367	76,9	330	5,18	205	953	98,1	14,8
732949	18905	7,29	410	5,15	14718	214	34,9	20,5	3,14	139	64,9	42,2	8,58
732950	10692	7,83	279	7,36	9930	170	52,1	23,3	<2,00	216	60,1	28,1	6,19
815553	28331	108	1148	66,0	108683	563	1305	22,1	8,51	160	2357	397	82,2
815552	34183	10,3	923	14,3	35214	454	80,1	28,0	3,12	240	348	88,9	16,9
815551	9287	29,1	682	7,06	13072	440	42,9	22,9	3,06	442	35,4	23	9,84

TABELA 14: Resultados das análises das amostras de solos de mata (áreas-controle) para os elementos determinados por ICP OES.

<i>Elemento</i>	<i>Al</i>	<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Na</i>	<i>Ni</i>	<i>K</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Zn</i>
<i>Amostra</i>	-----mg kg <sup>-1</sup> -----												
628736	63200	172	68,3	11,5	41500	131	43,9	41,5	5,78	240	349	89,0	18,2
628738	32300	88,9	329	3,02	26900	151	16,2	27,4	1,36	334	159	59,2	12,7
628740	32200	89	34,7	7,81	25800	87,4	82,8	24,5	2,91	173	130	67,1	11,0
628741	29200	167	465	6,28	21400	1660	1090	28,5	4,32	1590	405	33,7	51,7
628742	17900	192	653	4,50	16400	2690	890	33,3	3,68	2690	400	26,9	40,6
628743	23200	550	355	6,76	16300	1480	205	43,7	2,88	1020	462	33,8	24,8
702967	59195	354	187	2,30	19223	180	28,9	19,0	2,9	362	195	29,8	19,4
702972	42757	537	421	30,8	47982	159	969	19,4	55	156	297	84,7	53,8
714310	23516	41,5	574	4,00	6829	809	153	13,0	5,53	893	235	11,1	25,6
714313	25228	64,7	503	7,37	15340	435	146	31,1	15,6	1577	188	27,8	19,3
714314	40394	88,3	269	1,37	27810	325	187	17,8	<2,00	979	567	10,6	39,5
714315	56515	543	522	9,47	53606	462	316	15,3	13,7	385	487	98,8	36,6
726506	13403	322	3074	6,27	18567	972	538	308	3,44	946	353	43,7	38,7
726508	17118	102	2629	15,8	19553	754	546	354	12,0	725	302	34,0	33,3
726509	16915	56,9	1399	11,0	17509	510	322	314	5,03	579	321	21,9	28,0
726510	8723	226	1885	5,47	7712	534	405	412	<2,00	12,36	57,1	7,83	63,0
731138	31128	16,8	166	14,0	8477	171	73,9	391	7,28	238	389	40,8	22,3
731139	21490	20,6	82,9	5,71	11537	145	72,5	319	4,18	187	196	26,1	12,2
732951	24315	221	1643	20,8	29911	2826	808	43,4	21,6	3496	1023	50,2	52,2
732952	39925	10,1	43,5	8,81	23081	107	47,8	27	4,21	169	158	65,9	13,3

TABELA 15: Concentrações e incertezas calculadas para os elementos determinados por INAA para as amostras de solos agrícolas.

Elemento	Sb	Sm	As	La	Lu	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Hf	Fe
Amostra	-----						mg kg <sup>-1</sup>	-----				%
628735	0,11±0,02	7,7±0,1	0,46±0,08	48,3±0,7	0,26±0,03	189±5	11,8±0,4	33±1	2,6±0,2	2,8±0,1	16,6±0,4	5,17±0,03
628737	0,20±0,03	3,56±0,06	1,12±0,09	27,1±0,4	0,14±0,01	104±2	4,9±0,1	30±1	4,6±0,4	1,33±0,05	12,3±0,3	3,82±0,02
628739	0,12±0,02	3,35±0,05	0,66±0,07	29,1±0,4	0,12±0,01	80±2	7,9±0,2	22,3±0,9	2,1±0,1	1,39±0,06	15,6±0,3	3,44±0,02
702966	0,8±0,1	2,26±0,04	4,7±0,2	17,7±0,2	0,25±0,02	103±2	3,6±0,1	68±2	1,1±0,1	0,81±0,03	27,9±0,6	6,88±0,05
702968	0,06±0,02	8,9±0,1	0,85±0,09	78±1	0,17±0,02	270±7	6,6±0,1	41±1	2,4±0,2	1,72±0,07	25,6±0,6	3,77±0,02
702970	0,10±0,02	6,9±0,1	0,85±0,09	41,8±0,6	0,26±0,02	148±4	11,0±0,3	28±1	1,7±0,1	2,4±0,1	14,3±0,3	5,81±0,04
702971	0,39±0,06	1,96±0,03	3,2±0,1	15,6±0,2	0,22±0,02	112±3	4,2±0,1	71±3	1,1±0,1	0,91±0,04	29,9±0,7	6,81±0,05
702973	0,05±0,01	3,50±0,06	3,7±0,6	26,8±0,4	0,22±0,02	131±4	3,5±0,1	50±2	2,1±0,1	0,91±0,04	22,6±0,6	4,59±0,04
702974	0,17±0,04	5,33±0,09	1,4±0,2	44,9±0,7	0,30±0,03	152±4	5,1±0,1	47±2	3,6±0,2	1,12±0,05	37±1	2,84±0,02
714316	0,19±0,04	3,42±0,05	0,40±0,08	25,9±0,4	0,38±0,04	103±2	9,9±0,2	29±1	3,7±0,2	0,93±0,04	13,6±0,3	3,60±0,03
714317	0,11±0,02	1,79±0,03	1,0±0,1	21,5±0,3	0,19±0,02	255±6	1,77±0,06	39±1	1,31±0,09	0,54±0,02	9,9±0,2	2,73±0,02
714318	0,05±0,01	3,13±0,05	0,6±0,1	20,4±0,3	0,37±0,03	158±4	5,6±0,1	33±1	2,9±0,1	1,19±0,05	10,6±0,2	2,51±0,02
714319	0,21±0,04	1,94±0,03	0,7±0,1	9,7±0,1	0,29±0,03	46±1	*	119±5	3,5±0,2	0,75±0,03	7,3±0,2	4,76±0,04
721929	0,14±0,03	0,80±0,01	0,8±0,1	4,39±0,07	0,16±0,01	52±1	2,03±0,07	30±1	1,9±0,1	0,19±0,01	8,2±0,2	2,45±0,02
726502	0,8±0,2	1,56±0,02	3,5±0,2	13,2±0,2	0,34±0,03	81±2	4,2±0,1	58±2	3,6±0,2	0,55±0,03	17,6±0,4	4,77±0,04
726503	0,39±0,05	1,15±0,02	3,3±0,2	6,8±0,1	0,23±0,02	43±1	5,0±0,1	61±2	1,1±0,1	0,42±0,02	15,9±0,4	5,05±0,04
726505	0,25±0,04	3,19±0,05	2,2±0,2	13,2±0,2	0,22±0,02	72±2	35±1	159±7	0,7±0,1	1,57±0,07	9,2±0,2	16,5±0,1
726507	0,15±0,02	1,29±0,02	0,48±0,07	7,4±0,1	0,18±0,02	29,0±0,8	0,78±0,03	11,5±0,5	0,78±0,06	0,39±0,02	14,0±0,3	0,603±0,006
731140	0,15±0,02	1,49±0,02	0,57±0,08	10,5±0,1	0,37±0,04	42±1	0,98±0,04	15,9±0,7	0,84±0,07	0,43±0,02	21,2±0,5	0,674±0,007
731141	0,18±0,02	1,16±0,02	0,92±0,09	6,9±0,1	0,30±0,03	46±1	2,31±0,08	24±1	1,27±0,09	0,48±0,02	18,9±0,5	1,91±0,01
731142	0,25±0,03	4,94±0,08	1,9±0,2	38,4±0,6	0,25±0,02	193±5	4,9±0,1	39±1	3,8±0,2	0,97±0,04	20,2±0,5	3,25±0,02
731143	0,9±0,2	1,99±0,03	3,5±0,3	17,7±0,2	0,45±0,04	84±2	5,4±0,1	68±3	3,7±0,2	0,82±0,04	15,2±0,4	7,31±0,06
731144	0,30±0,04	0,90±0,01	2,2±0,2	6,3±0,1	0,31±0,03	32,8±0,9	3,7±0,1	47±2	0,8±0,1	0,34±0,02	18,8±0,5	4,60±0,04
731145	0,7±0,1	0,60±0,01	2,3±0,1	3,34±0,06	0,23±0,02	25,7±0,7	2,9±0,1	39±1	1,4±0,1	0,24±0,01	14,8±0,4	3,50±0,03
732949	0,39±0,05	0,89±0,01	2,1±0,1	4,90±0,08	0,22±0,02	36±1	1,61±0,06	29±1	2,1±0,1	0,32±0,01	9,7±0,2	2,88±0,02
732950	0,20±0,02	0,77±0,01	0,9±0,1	3,79±0,06	0,23±0,02	37±1	1,18±0,04	21,8±0,9	0,94±0,08	0,30±0,01	18,2±0,4	1,37±0,01
815553	*	5,41±0,09	1,4±0,2	21,1±0,3	0,49±0,05	100±2	61±1	42±1	1,9±0,2	3,3±0,1	12,7±0,3	16,4±0,1
815552	0,3±0,1	0,89±0,01	3,9±0,5	4,39±0,07	0,30±0,03	35±1	2,91±0,09	48±2	0,97±0,09	0,29±0,01	17,1±0,4	3,77±0,03
815551	0,27±0,07	1,17±0,02	0,8±0,1	6,5±0,1	0,25±0,02	32,7±0,9	1,50±0,05	24±1	1,9±0,1	0,36±0,01	15,4±0,3	1,37±0,01

\* Sem resultado

TABELA 16: Concentrações e incertezas calculadas para os elementos determinados por INAA para as amostras de solos agrícolas.

Elemento	Rb	Sc	Nd	Ta	Tb	Th	Zn	U	Yb
Amostra	----- mg kg <sup>-1</sup> -----								
628735	57±2	11,9±0,4	102±4	2,3±0,1	1,3±0,1	4,6±0,1	65±3	0,9±0,1	2,4±0,1
628737	23±1	11,8±0,4	32±1	2,3±0,1	0,40±0,05	8,1±0,3	46±2	1,8±0,1	0,93±0,06
628739	69±2	8,2±0,2	34±2	1,16±0,08	0,55±0,06	7,6±0,3	56±3	0,50±0,08	0,66±0,04
702966	*	17,2±0,6	28±1	3,8±0,2	0,51±0,07	24±1	43±2	1,9±0,1	1,20±0,07
702968	50±2	10,9±0,3	90±4	1,6±0,1	1,0±0,1	54±2	66±3	1,7±0,1	1,37±0,08
702970	17±1	16,2±0,5	62±3	2,4±0,1	1,2±0,1	6,0±0,2	89±4	0,8±0,1	2,1±0,1
702971	*	17,0±0,6	26,9±0,1	3,4±0,2	0,58±0,08	32±1	23±1	1,7±0,1	1,27±0,07
702973	*	13,9±0,5	32±1	2,1±0,1	*	34±1	56±3	2,8±0,2	1,48±0,09
702974	36±4	9,3±0,3	51±2	2,4±0,1	*	33±1	67±3	2,4±0,2	1,7±0,1
714316	152±15	11,1±0,4	28±1	2,4±0,1	*	17,0±0,7	52±3	3,2±0,2	2,5±0,1
714317	7±2	7,6±0,2	15±1	2,2±0,1	*	16,6±0,7	43±2	4,3±0,3	0,79±0,05
714318	50±5	6,5±0,2	28±1	1,3±0,1	*	11,5±0,4	102±5	2,5±0,2	2,5±0,1
714319	46±6	16,8±0,6	14,5±0,9	1,6±0,1	*	6,7±0,2	52±3	2,7±0,2	1,9±0,1
721929	31±3	8,6±0,3	5,9±0,4	2,9±0,2	*	15,6±0,6	35±2	3,1±0,2	0,66±0,04
726502	*	14,5±0,5	13,8±0,8	2,2±0,2	0,26±0,05	17,2±0,7	49±3	2,8±0,3	1,7±0,1
726503	*	16,3±0,5	9,3±0,7	2,0±0,2	*	12,8±0,5	90±5	2,5±0,2	1,15±0,07
726505	*	50±1	24±1	2,0±0,2	1,2±0,1	8,3±0,3	91±5	1,2±0,2	1,8±0,1
726507	*	2,45±0,08	10,9±0,6	*	0,24±0,03	5,0±0,2	16±1	1,1±0,1	1,08±0,06
731140	12,4±0,8	3,5±0,1	11,2±0,7	0,46±0,05	0,40±0,04	7,0±0,3	11±1	1,8±0,1	2,3±0,1
731141	*	6,6±0,2	9,3±0,5	1,1±0,1	0,24±0,04	5,5±0,2	9±1	1,5±0,1	1,8±0,1
731142	40±2	11,3±0,4	47±2	2,5±0,2	1,0±0,1	27±1	56±3	5,8±0,5	1,9±0,1
731143	10±2	21,2±0,7	17±1	2,4±0,2	0,43±0,07	16,8±0,7	50±3	3,1±0,3	2,5±0,1
731144	*	12,3±0,4	9,6±0,8	2,3±0,2	*	8,7±0,3	22±1	2,2±0,2	1,6±0,1
731145	*	9,7±0,3	2,6±0,4	1,8±0,2	*	9,8±0,4	20±1	2,2±0,2	1,31±0,08
732949	*	6,4±0,2	6,9±0,5	0,8±0,1	0,32±0,05	8,4±0,3	18±1	1,0±0,1	1,30±0,08
732950	3,7±0,5	4,2±0,1	5,1±0,4	0,77±0,07	0,25±0,03	4,6±0,1	2,7±0,7	1,4±0,1	1,42±0,08
815553	*	46±1	47±2	3,5±0,2	1,6±0,1	6,9±0,3	133±7	1,4±0,1	3,6±0,2
815552	*	11,5±0,4	7,6±0,6	2,1±0,1	0,38±0,05	14,0±0,5	34±2	2,5±0,2	1,79±0,1
815551	23±1	5,3±0,1	10,2±0,6	0,64±0,06	0,40±0,04	7,0±0,3	*	1,6±0,1	1,49±0,09

\* Sem resultado

TABELA 17: Concentrações e incertezas calculadas para os elementos determinados por INAA para as amostras de solos de mata.

<i>Elemento</i>	<i>Sb</i>	<i>Sm</i>	<i>As</i>	<i>La</i>	<i>Lu</i>	<i>Ce</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cs</i>	<i>Eu</i>	<i>Hf</i>	<i>Fe</i>
<i>Amostra</i>						<i>mg kg<sup>-1</sup></i>						<i>%</i>
628736	0,20±0,03	3,35±0,05	1,5±0,2	24,4±0,4	0,20±0,02	115±3	6,1±0,1	52±2	1,14±0,09	1,59±0,06	12,5±0,3	5,27±0,03
628738	0,9±0,1	2,90±0,05	1,8±0,3	25,2±0,4	0,13±0,01	92±2	4,9±0,1	33±1	3,1±0,1	1,16±0,04	21,9±0,5	4,22±0,03
628740	0,11±0,02	4,66±0,08	0,6±0,1	28,1±0,4	0,16±0,01	127±3	4,9±0,1	37±1	1,8±0,1	2,19±0,09	9,3±0,2	4,28±0,03
628741	0,13±0,02	4,85±0,08	0,6±0,1	48,3±0,8	0,33±0,03	240±6	8,4±0,2	20,7±0,9	3,3±0,1	1,77±0,07	29,6±0,7	3,02±0,02
628742	*	3,11±0,05	0,40±0,07	33,6±0,5	0,29±0,03	175±4	10,7±0,3	14,3±0,6	3,7±0,1	1,64±0,06	21,3±0,5	2,71±0,02
628743	0,6±0,1	5,30±0,09	0,10±0,03	41,4±0,6	0,22±0,02	221±5	16,8±0,4	29±1	1,43±0,09	2,9±0,1	21,5±0,5	4,90±0,03
702967	1,4±0,5	9,7±0,1	0,55±0,06	89±1	0,17±0,02	432±11	4,4±0,1	22,9±0,9	2,0±0,4	3,3±0,1	22,2±0,5	3,57±0,02
702972	0,08±0,01	4,33±0,08	0,37±0,05	27,8±0,4	0,19±0,02	121±3	45±1	92±3	0,7±0,2	2,6±0,1	16,5±0,4	7,30±0,05
714310	0,11±0,01	1,93±0,03	*	11,0±0,1	0,32±0,03	44±1	4,9±0,1	21,4±0,9	5,0±0,4	0,56±0,02	8,7±0,2	1,40±0,01
714313	0,13±0,02	1,02±0,01	0,31±0,03	6,2±0,1	0,15±0,01	32,6±0,8	3,08±0,09	51±2	4±1	0,56±0,02	5,5±0,1	2,27±0,01
714314	0,07±0,01	1,67±0,03	0,22±0,02	9,4±0,1	0,18±0,02	73±1	5,3±0,1	6,9±0,4	7±1	1,16±0,04	22,2±0,5	3,49±0,02
714315	0,07±0,01	6,0±0,1	0,59±0,06	30,7±0,5	0,32±0,03	150±4	18,4±0,5	62±2	1,9±0,4	3,2±0,1	18,3±0,4	9,03±0,06
726506	0,047±0,009	1,83±0,03	0,32±0,06	14,4±0,2	0,14±0,01	98±2	8,5±0,2	17,4±0,7	1,9±0,1	1,24±0,05	16,4±0,4	3,21±0,02
726508	0,10±0,01	0,99±0,01	0,26±0,05	6,05±0,09	0,15±0,01	31,7±0,8	19,7±0,5	88±3	1,7±0,1	0,53±0,02	8,3±0,2	2,53±0,01
726509	0,06±0,01	1,68±0,02	3,2±0,5	7,1±0,1	0,76±0,08	27,8±0,7	4,3±0,1	28±1	1,3±0,1	0,83±0,03	14,8±0,3	1,93±0,01
726510	0,05±0,01	4,20±0,07	0,39±0,08	26,5±0,4	0,41±0,04	137±3	3,7±0,1	8,8±0,4	2,5±0,2	0,78±0,03	10,5±0,2	1,46±0,01
731138	0,6±0,1	1,80±0,03	1,8±0,3	15,8±0,2	0,17±0,01	65±1	1,68±0,05	29±1	1,2±0,1	0,34±0,01	9,9±0,2	1,35±0,01
731139	0,11±0,04	0,92±0,01	1,3±0,2	5,50±0,09	0,18±0,01	27,8±0,7	0,90±0,03	17,7±0,7	0,95±0,05	0,39±0,01	12,4±0,3	1,38±0,01
732951	0,18±0,03	2,94±0,05	0,46±0,08	19,8±0,3	0,22±0,02	63±1	22,1±0,6	72±3	6,1±0,2	1,42±0,06	7,8±0,1	3,80±0,02
732952	0,49±0,06	0,96±0,01	3,3±0,4	6,7±0,1	0,28±0,03	45±1	2,15±0,07	38±1	1,5±0,1	0,34±0,01	17,3±0,4	2,98±0,02

\* Sem resultado

TABELA18: Concentrações e incertezas calculadas para os elementos determinados por INAA para as amostras de solos de mata.

<i>Elemento</i>	<i>Rb</i>	<i>Sc</i>	<i>Nd</i>	<i>Ta</i>	<i>Tb</i>	<i>Th</i>	<i>Zn</i>	<i>U</i>	<i>Yb</i>
<i>Amostra</i>	----- <i>mg kg<sup>-1</sup></i> -----								
628736	*	15,2±0,5	35±1	2,5±0,2	0,64±0,06	12,8±0,5	33±1	0,92±0,09	1,27±0,07
628738	21±1	11,04	35±1	1,6±0,1	0,43±0,04	12,0±0,5	47±2	1,1±0,1	0,66±0,04
628740	16±1	14,5±0,5	49±2	1,7±0,1	0,83±0,07	6,5±0,2	29±1	1,5±0,1	1,39±0,08
628741	139±5	8,2±0,2	61±2	2,7±0,2	0,83±0,07	16,3±0,6	70±3	1,3±0,1	2,4±0,1
628742	220±8	7,1±0,2	55±2	3,5±0,3	0,75±0,06	*	62±3	2,1±0,1	1,33±0,08
628743	87±3	9,9±0,3	85±3	3,8±0,3	1,10±0,09	12,0±0,5	82±4	0,24±0,07	1,44±0,09
702967	20,6±0,9	6,6±0,2	180±10	1,2±0,1	1,3±0,1	62±2	73±3	0,9±0,1	1,05±0,07
702972	*	18,0±0,6	59±3	1,5±0,1	1,2±0,1	4,1±0,1	47±2	0,7±0,1	1,5±0,1
714310	88±3	4,4±0,1	16,2±0,8	1,5±0,1	0,73±0,06	9,3±0,3	38±2	3,2±0,3	2,3±0,1
714313	38±1	6,1±0,2	10,3±0,8	0,61±0,05	0,38±0,04	7,0±0,2	25±1	1,0±0,1	0,87±0,05
714314	48±1	9,2±0,3	25±1	1,7±0,1	0,43±0,04	4,5±0,1	68±3	1,67±0,1	0,93±0,06
714315	14±1	20,7±0,7	57±3	3,4±0,2	1,6±0,1	6,0±0,2	74±3	1,0±0,1	2,3±0,1
726506	161±6	8,6±0,3	25±1	2,3±0,2	0,55±0,05	13,6±0,5	65±3	1,0±0,1	0,67±0,04
726508	84±3	8,8±0,3	9,9±0,5	0,9±0,1	0,20±0,02	5,9±0,2	40±2	1,5±0,1	0,88±0,05
726509	18,2±0,9	5,5±0,2	10,3±0,7	0,66±0,07	1,11±0,09	5,2±0,2	32±1	1,5±0,1	5,9±0,3
726510	274±10	5,3±0,1	46±2	4,9±0,5	0,92±0,08	30±1	67±3	3,4±0,3	2,8±0,1
731138	3,7±0,4	6,3±0,2	17,7±0,9	1,3±0,1	0,35±0,03	19,2±0,8	23±1	1,2±0,1	0,94±0,05
731139	3,1±0,4	3,9±0,1	7,4±0,4	0,85±0,08	0,25±0,02	5,7±0,2	*	0,81±0,07	1,08±0,06
732951	116±4	12,2±0,4	29±1	1,5±0,1	0,62±0,05	6,1±0,2	74±3	1,3±0,1	1,42±0,08
732952	*	10,4±0,3	8,2±0,6	1,7±0,1	0,22±0,04	15,1±0,6	30±2	1,9±0,2	1,6±0,1

\* sem resultado

TABELA19: Resultados analíticos apresentados pelo Laboratório de Fertilidade do Solo - Instituto Agronômico de Campinas - IAC. Amostras dos solos agrícolas e dos solos sob fragmentos de mata (áreas-controle).

Amostra	Fertilidade Química do solo									
	M O g dm <sup>-3</sup>	pH	P mg dm <sup>-3</sup>	K mmolc dm <sup>-3</sup>	Ca mmolc dm <sup>-3</sup>	Mg mmolc dm <sup>-3</sup>	Na mmolc dm <sup>-3</sup>	H + Al mmolc dm <sup>-3</sup>	CTC mmolc dm <sup>-3</sup>	V %
628735	31	4,6	6,0	2,6	30	16	0,60	42	90	53
628736	40	3,8	7,0	2,1	6,0	5,0	0,50	109	122	11
628737	40	4,3	5,0	2,6	11	5,0	0,40	72	90	21
628738	51	4,0	9,0	2,8	16	6,0	0,40	109	133	19
628739	52	4,9	9,0	1,3	33	11	0,20	38	83	54
628740	56	3,8	13	1,5	4,0	2,0	0,30	166	173	4
628741	35	4,3	6,0	2,4	19	6,0	0,20	64	91	30
628742	38	4,6	13	3,3	36	12	0,10	58	109	47
628743	38	4,2	10	201	21	9,0	0,10	80	11	29
702966	37	3,9	3,0	0,6	2,0	1,0	0,30	98	101	4
702967	44	3,8	10	1,4	4,0	3,0	0,30	121	129	6
702968	28	4,6	9,0	2,2	17	6,0	0,20	42	67	37
702970	34	4,5	68	3,5	18	5,0	0,20	52	78	34
702971	35	5,8	94	3,8	48	17	0,10	22	91	75
702972	39	4,0	7,0	1,2	8,0	4,0	0,10	88	101	13
702973	41	4,5	96	4,4	23	7,0	0,20	58	92	37
702974	36	5,1	65	3,6	44	17	0,10	38	102	63
714310	37	5,0	14	2,2	30	6,0	0,20	38	78	51
714313	39	4,4	9,0	1,8	27	6,0	0,10	64	101	36
714314	37	4,0	7,0	1,4	13	3,0	0,10	72	89	20
714315	45	4,3	11	2,8	25	14	0,10	64	106	39
714316	28	3,9	10	2,0	10	3,0	0,20	64	79	19
714317	32	4,7	34	3,8	25	9,0	0,20	42	80	47
714318	25	6,3	760	3,9	153	31	0,70	15	202	93
714319	25	5,8	84	3,3	46	24	0,20	22	95	77
721929	30	4,1	17	2,0	10	5,0	0,10	64	81	21

TABELA 20: Resultados analíticos apresentados pelo Laboratório de Fertilidade do Solo - Instituto Agronômico de Campinas - IAC. Amostras dos solos agrícolas e dos solos sob fragmentos de mata (áreas-controle).

Amostra	Fertilidade Química do solo									
	MO g dm <sup>-3</sup>	pH	P mg dm <sup>-3</sup>	K mmolc dm <sup>-3</sup>	Ca mmolc dm <sup>-3</sup>	Mg mmolc dm <sup>-3</sup>	Na mmolc dm <sup>-3</sup>	H + Al mmolc dm <sup>-3</sup>	CTC mmolc dm <sup>-3</sup>	V %
726502	38	5,9	3,0	5,7	100	40	0,20	20	165	88
726503	33	5,9	525	3,2	88	17	0,40	22	130	83
726505	50	6,3	64	2,6	190	27	0,20	16	236	93
726506	50	6,9	47	3,1	178	18	0,10	12	211	94
726507	29	3,7	294	3,2	8,0	2,0	< 0,10	72	84	16
726508	63	5,7	23	3,4	105	22	0,20	25	155	84
726509	48	5,5	17	3,4	74	16	0,10	22	115	81
726510	63	5,9	22	4,5	105	19	0,10	18	146	88
731138	38	3,6	12	1,7	11	4,0	< 0,10	109	125	13
731139	26	3,7	6,0	0,9	5,0	2,0	< 0,10	88	96	8
731140	17	5,4	11	1,9	37	14	< 0,10	18	71	74
731141	19	4,7	14	3,1	22	9,0	< 0,10	28	61	55
731142	19	6,2	19	2,8	52	25	< 0,10	15	94	84
731143	31	5,9	43	5,0	62	20	< 0,10	22	109	79
731144	27	4,2	6,0	1,2	17	6,0	< 0,10	58	82	29
731145	24	5,2	6,0	0,9	38	17	< 0,10	28	83	67
732949	18	5,2	5,0	1,1	25	11	< 0,10	20	57	65
732950	20	4,4	10	2,5	15	4,0	< 0,10	38	59	36
732951	38	5,6	20	3,0	77	17	< 0,10	25	122	80
732952	32	3,7	6,0	0,9	5,0	2,0	< 0,10	121	129	6
815551	18	5,6	15	1,6	39	17	0,20	20	77	74
815552	28	5,6	23	3,8	46	18	0,20	25	92	73
815553	25	5,2	6,0	1,3	47	16	0,20	34	98	65

TABELA 21: Resultados das análises das amostras de solos agrícolas para Cd e Pb determinados por GFAAS (a menos que esteja indicado).

Amostra	Cd mg kg <sup>-1</sup>	Pb mg kg <sup>-1</sup>
628735 <sup>1</sup>	3,95	39,9
628737 <sup>1</sup>	3,96	39,2
628739 <sup>1</sup>	2,46	26,0
702966	0,02	30,7
702968	<LQ*	21,4
702970	0,25	31,5
702971	<LQ*	15,5
702973	0,21	24,7
702974	0,08	33,2
714316	<LQ*	16,1
714317	<LQ**	15,9
714318	0,30	18,3
714319	<LQ**	10,8
721929	<LQ***	6,27
726502	0,40	24,4
726503	0,65	24,0
726505	0,17	19,5
726507	0,04	6,93
731140	<LQ	3,88
731141	<LQ	8,11
731142	<LQ	32,8
731143	<LQ***	17,2
731144	<LQ*	11,4
731145	<LQ***	7,31
732949	<LQ***	11,2
732950	<LQ***	5,44
815553	<LQ***	5,47
815552	<LQ***	6,95
815551	<LQ***	7,14

\* LQ = Limite de quantificação < 0,20 mg kg<sup>-1</sup>

\*\* LQ = Limite de quantificação < 0,01 mg kg<sup>-1</sup>

\*\*\* LQ = Limite de quantificação < 0,10 mg kg<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> Amostras de solos agrícolas para Cd e Pb determinados por ICP OES

TABELA 22: Resultados das análises das amostras de solos sob fragmentos de mata (áreas-controle) para Cd e Pb determinados por GFAAS (a menos que esteja indicado).

<i>Amostra</i>	<i>Cd</i> <i>mg kg<sup>-1</sup></i>	<i>Pb</i> <i>mg kg<sup>-1</sup></i>
628736 <sup>1</sup>	5,48	63,8
628738 <sup>1</sup>	3,45	36,7
628740 <sup>1</sup>	3,42	37,6
628741 <sup>1</sup>	2,83	39,9
628742 <sup>1</sup>	2,02	27,6
628743 <sup>1</sup>	2,07	34,4
702967	0,03	45,7
702972	<LQ*	25,7
714310	<LQ*	10,4
714313	<LQ*	10,9
714314	<LQ*	14,3
714315	<LQ*	20,0
726506	0,28	18,0
726508	0,19	20,3
726509	0,17	17,4
726510	0,20	28,7
731138	<LQ*	8,28
731139	<LQ*	5,28
732951	<LQ*	20,4
732952	<LQ*	12,9

\* LQ= limite de quantificação < 0.01 mg kg<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> Amostras de solos sob fragmentos de mata para Cd e Pb determinados por ICP OES

TABELA 23: Resultados analíticos apresentados pelo Laboratório de Física do Solo - Instituto Agronômico de Campinas - IAC para análise granulométrica. Amostras de solos agrícolas e solos sob fragmentos de mata (áreas-controle).

Amostra	Areia %	Silte %	Argila %
628735	31,8	28,2	40
628736	34,7	17,8	47,5
628737	35,6	19,4	45
628738	27,1	25,4	47,5
628739	46,6	25,9	27,5
628740	29,8	17,7	52,5
628741	45,1	24,9	30
628742	44,4	28,1	27,5
628743	49,7	17,8	32,5
702966	28,4	9,1	62,5
702967	46,7	15,8	37,5
702968	50,3	17,2	32,5
702970	33,3	19,2	47,5
702971	28,4	11,6	60
702972	28,2	19,3	52,5
702973	42,5	11,4	46,1
702974	35	25,5	39,5
714310	25	17,2	57,8
714313	20	44,4	35,6
714314	25	34,7	40,3
714315	40	27,5	32,5
714316	25	22	53
714317	42,5	19	38,5
714318	30	16	54
714319	30	21,9	48,1
721929	45	12,9	42,1
726502	47,5	23,3	29,2
726503	35	14,2	50,8
726505	55	22,3	22,7
726506	25	31,9	43,1
726507	10	13,8	76,2
726508	22,5	22,5	55
726509	22,5	19,5	58
726510	17,5	22,5	60
731138	57,2	12,8	30
731139	73,4	9,1	17,5
731140	61	26,5	12,5
731141	54,8	27,7	17,5
731142	52,6	17,4	30
731143	22,1	22,9	55
731144	46,8	20,7	32,5
731145	59,8	12,7	27,5
732949	66,3	11,2	22,5
732950	69,2	15,8	15
732951	41,6	30,9	27,5
732952	39,2	25,8	35
815551	55,9	27,8	16,3
815552	41,4	22,3	36,3
815553	22,5	28,8	48,8

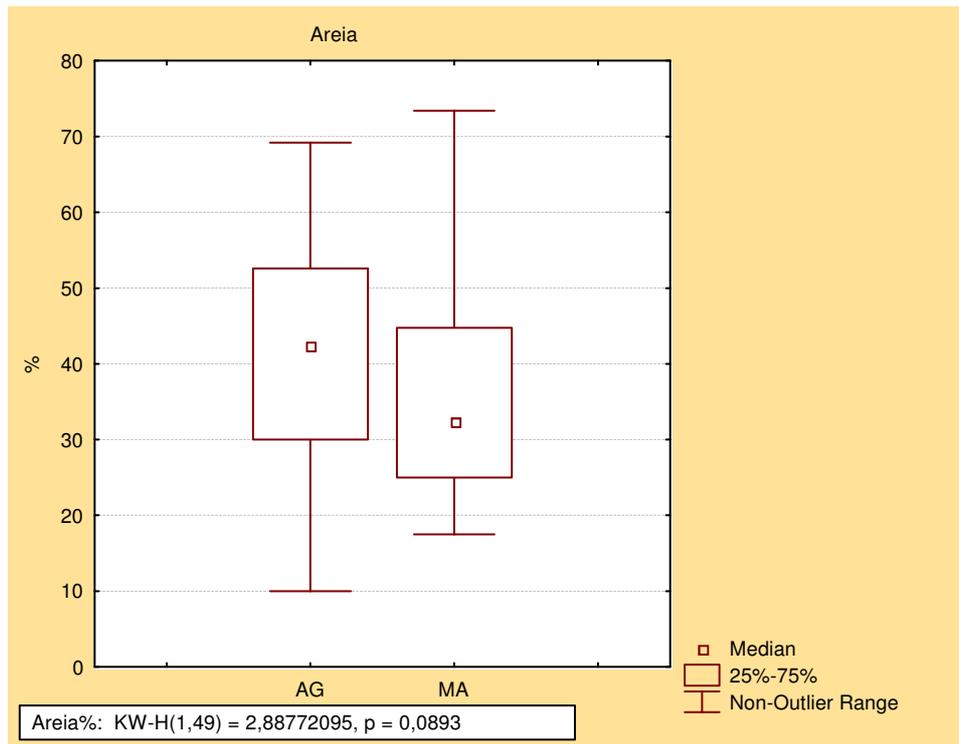


FIGURA 5: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para teor de areia comparação entre amostras de solo de áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

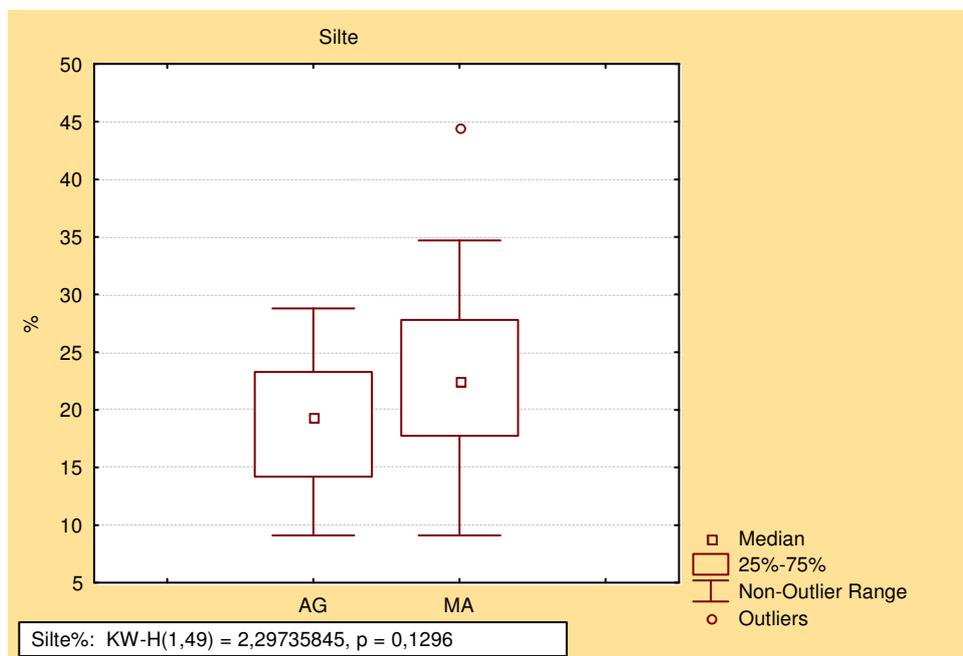


FIGURA 6: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para teor de silte, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

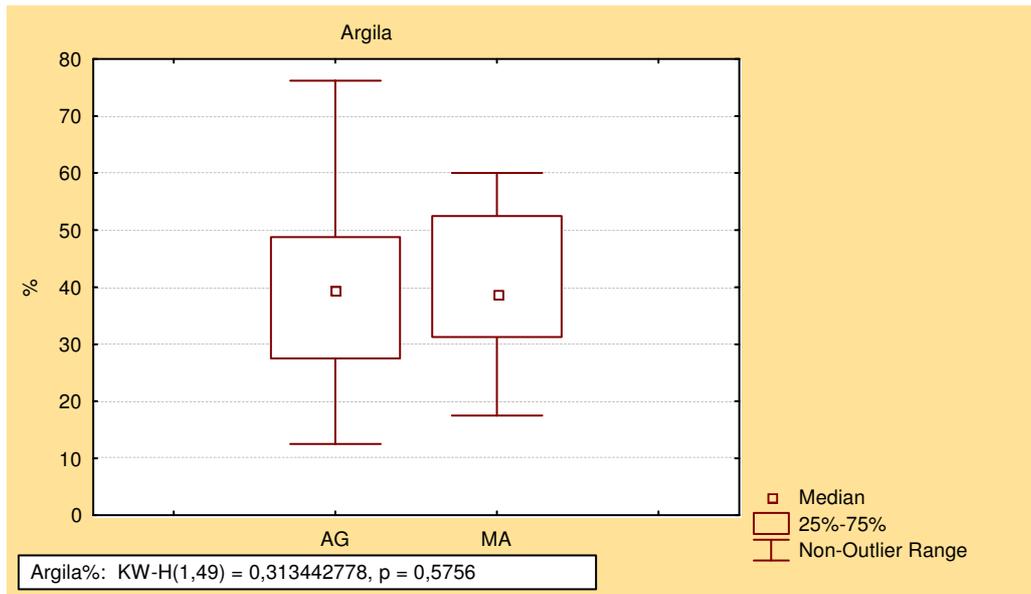


FIGURA 7: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para teor de argila, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

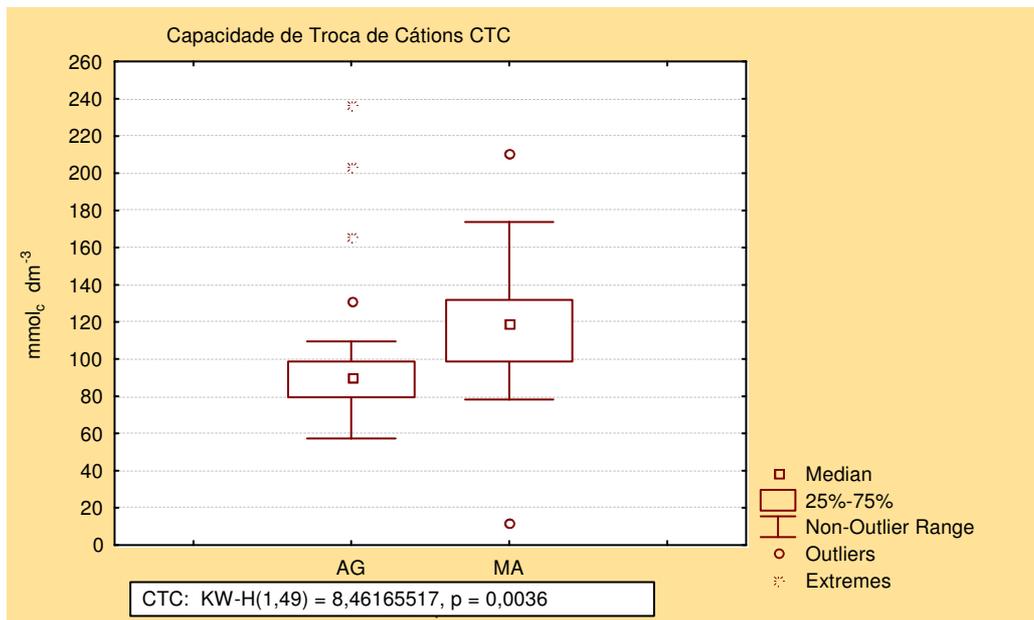


FIGURA 8: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para Capacidade de Troca de Cátions, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

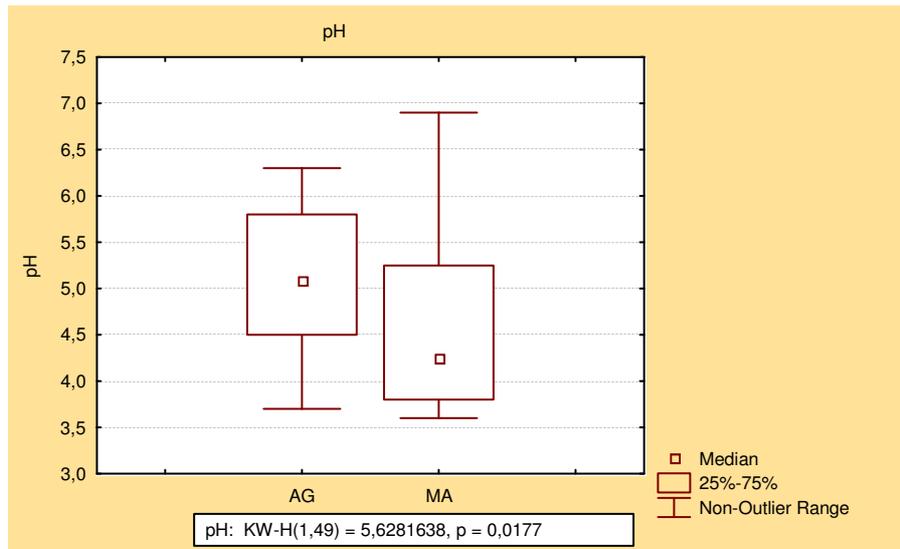


FIGURA 9: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para pH, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

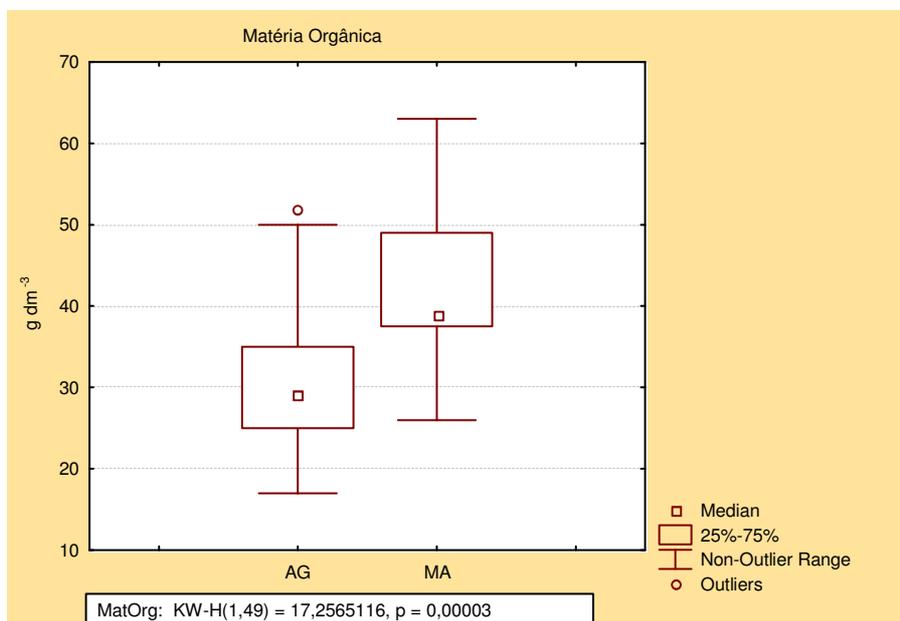


FIGURA 10: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para matéria orgânica, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

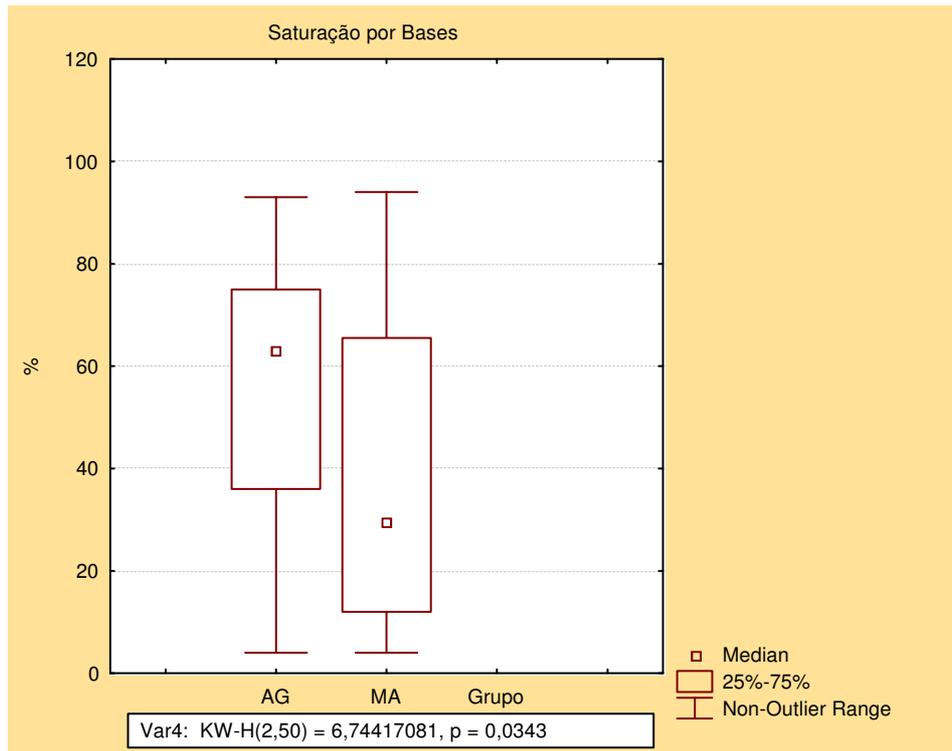


FIGURA 11: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para saturação por bases (V), comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

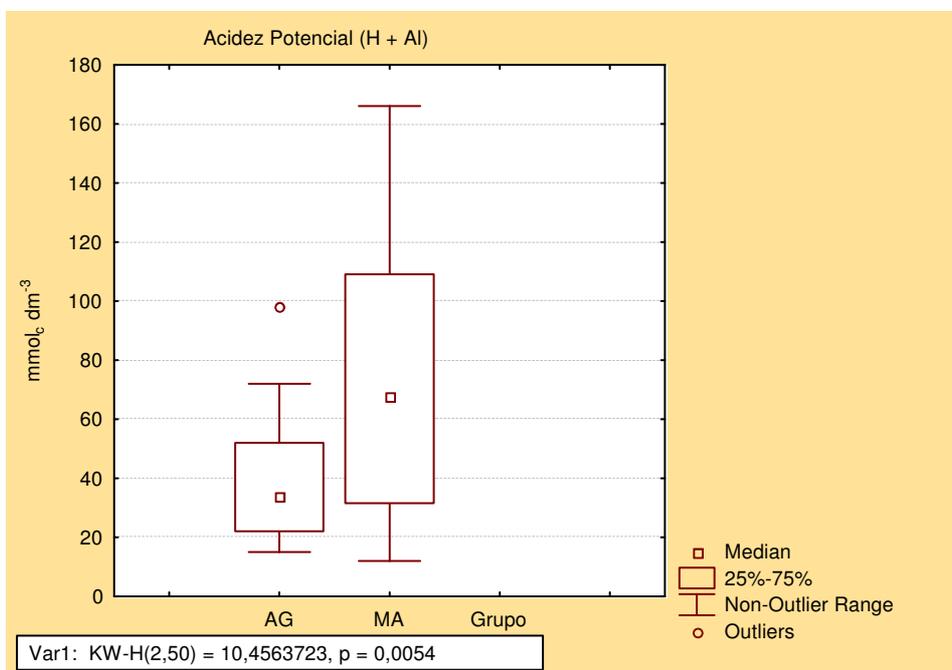


FIGURA 12: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para acidez potencial (H+Al), comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

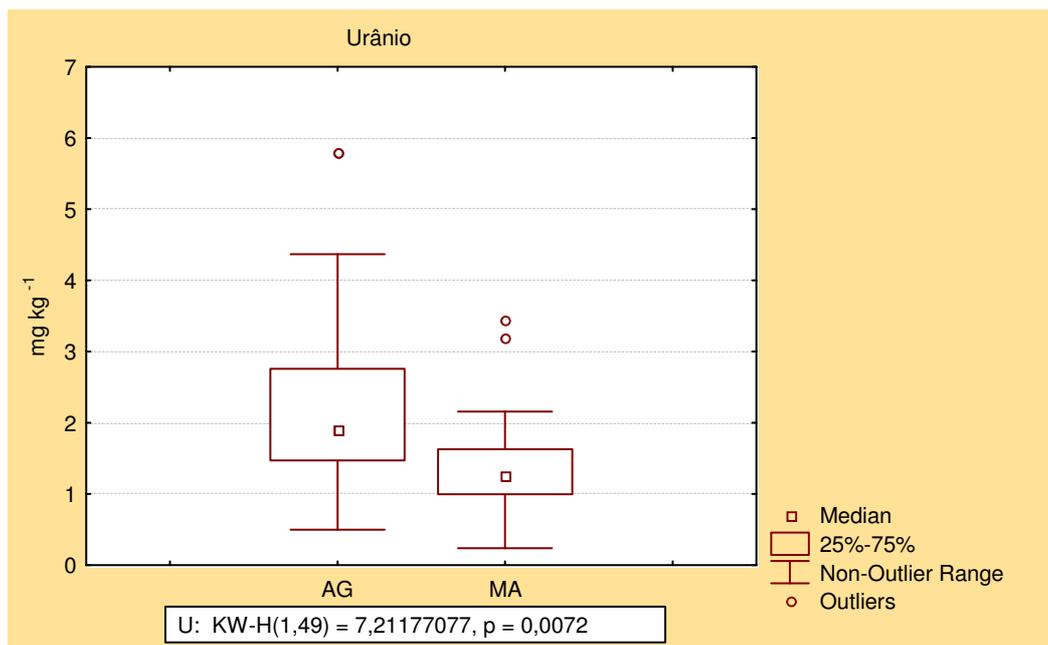


FIGURA 13: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento U total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

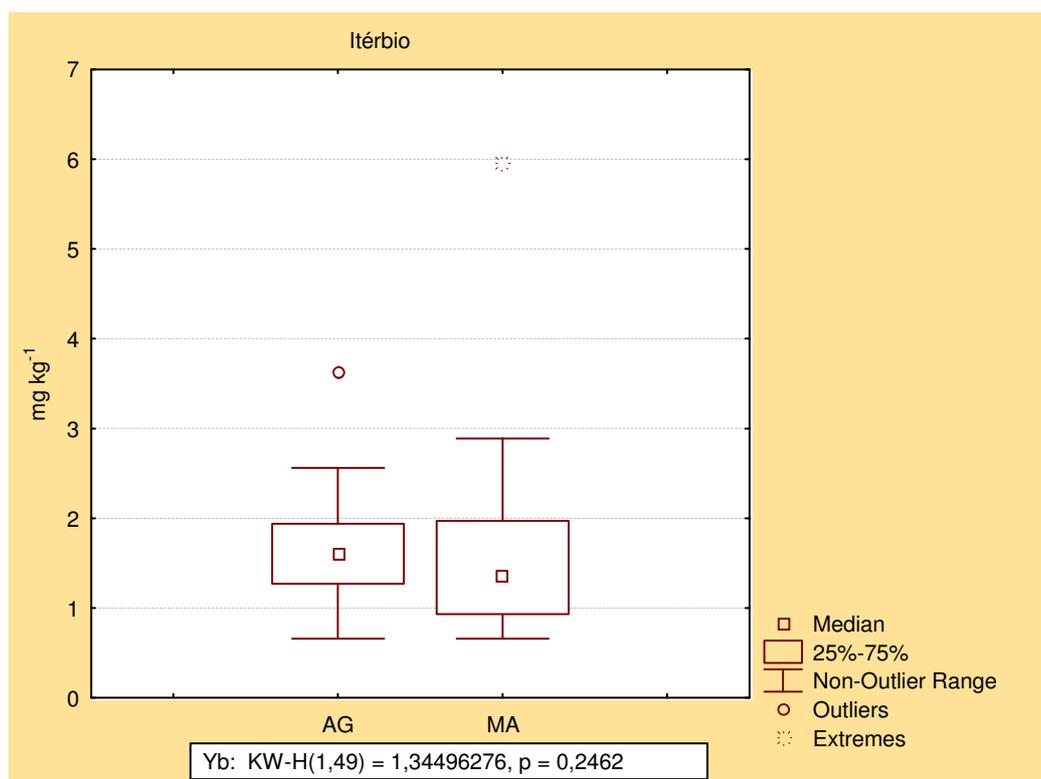


FIGURA 14: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Yb total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

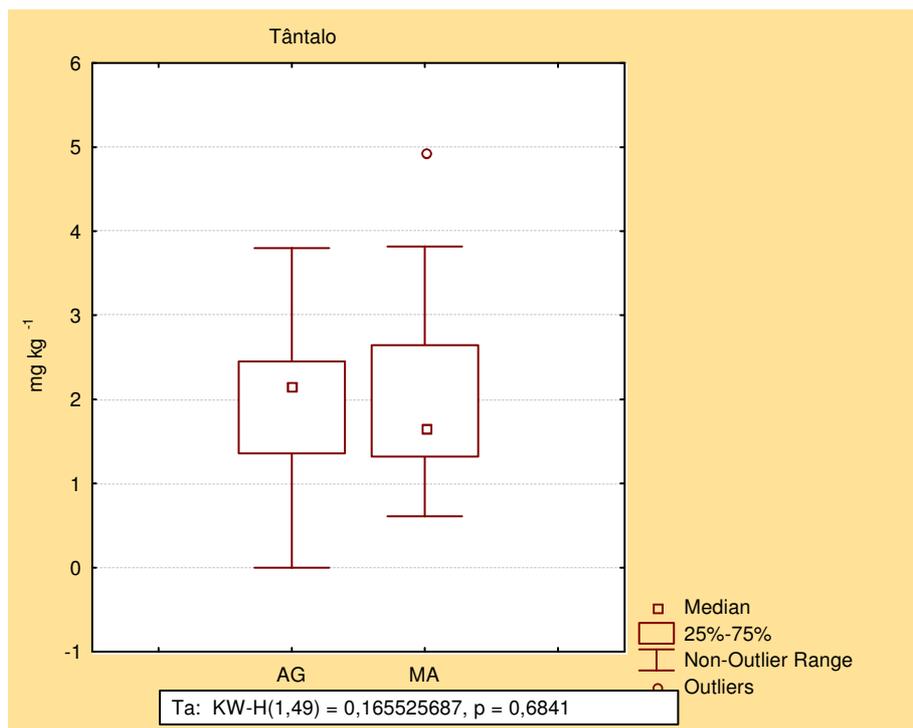


FIGURA 15: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Ta total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

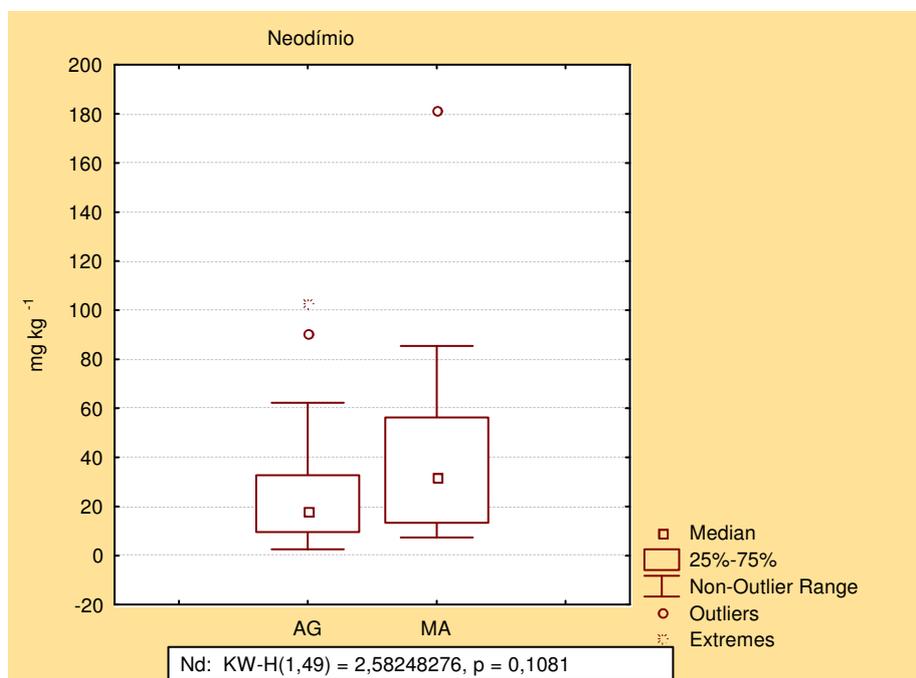


FIGURA 16: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Nd total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

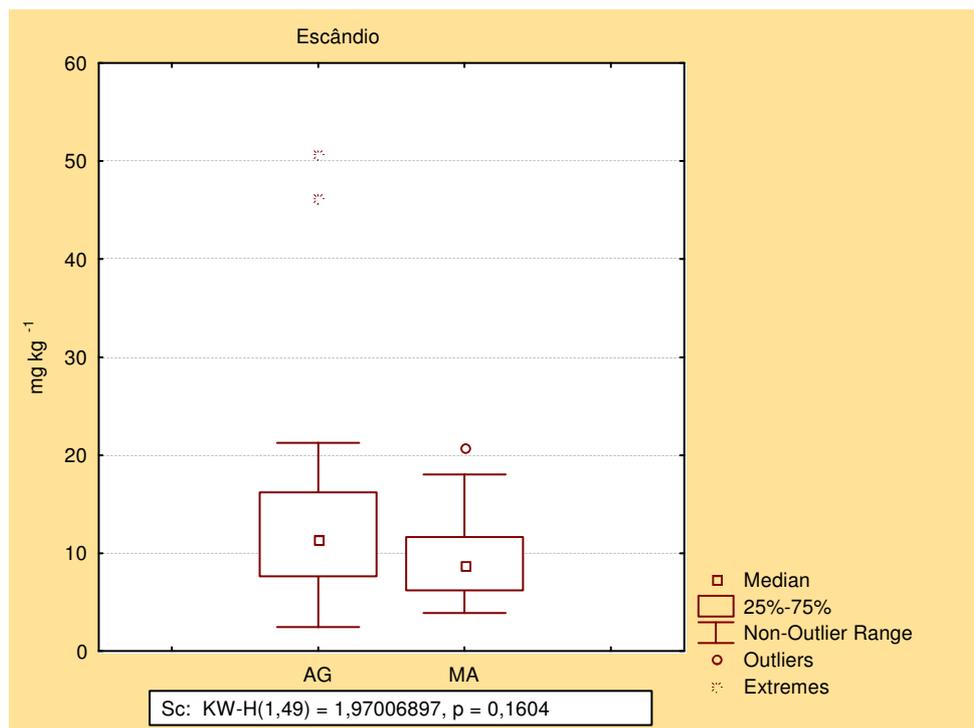


FIGURA 17: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Sc total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

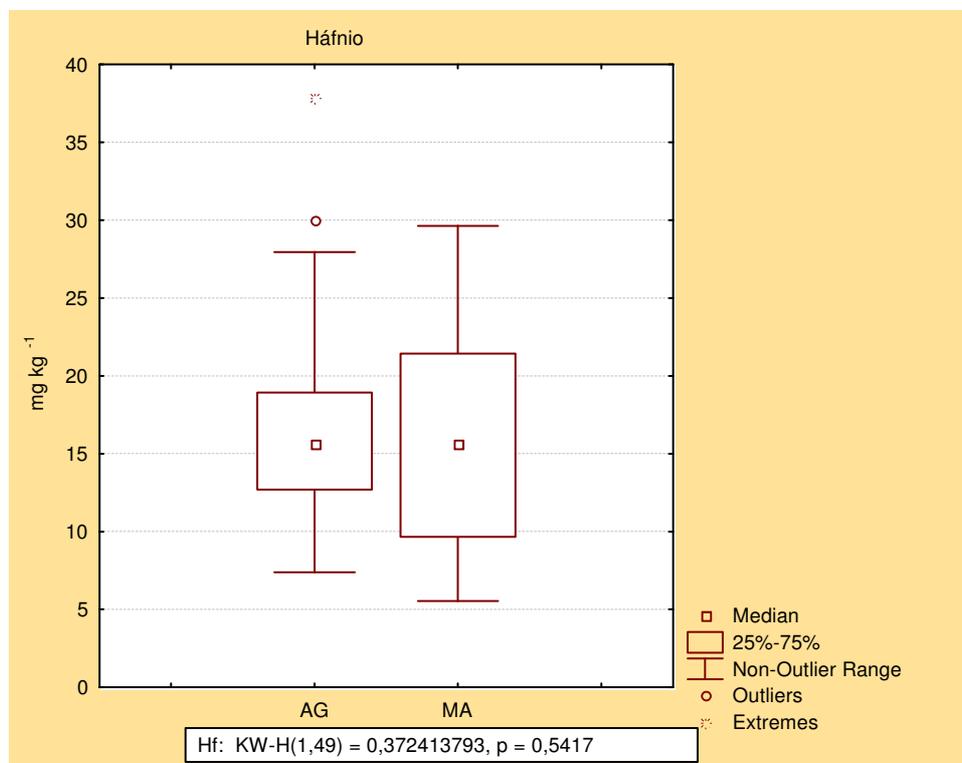


FIGURA 18: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Hf total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

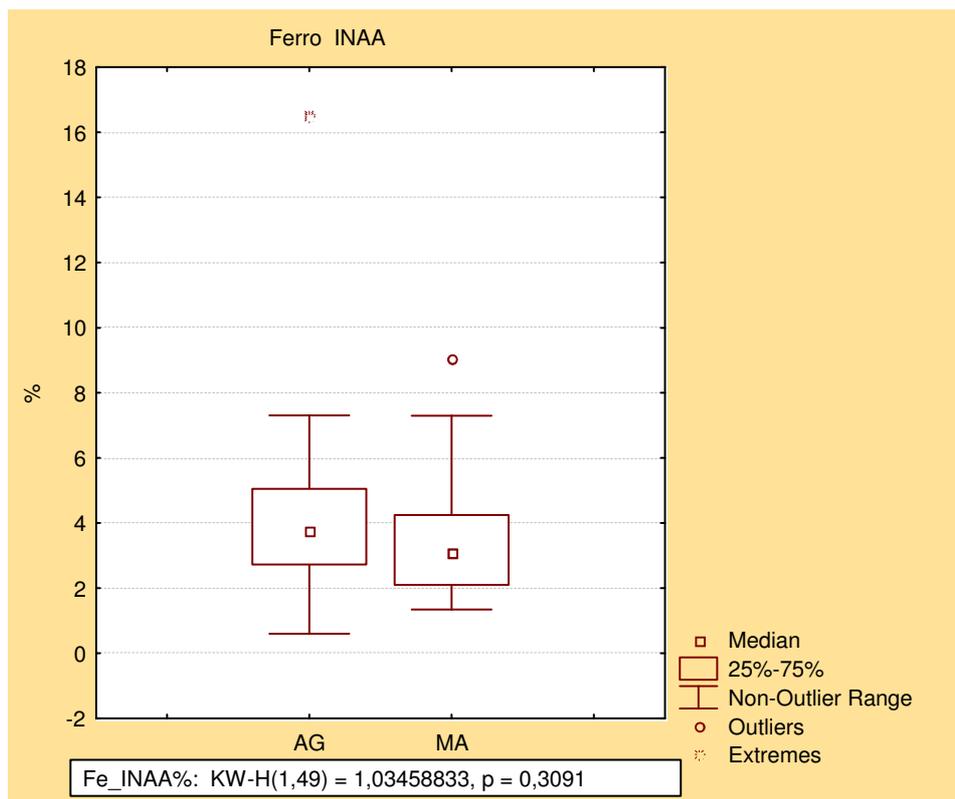


FIGURA 19: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Fe total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

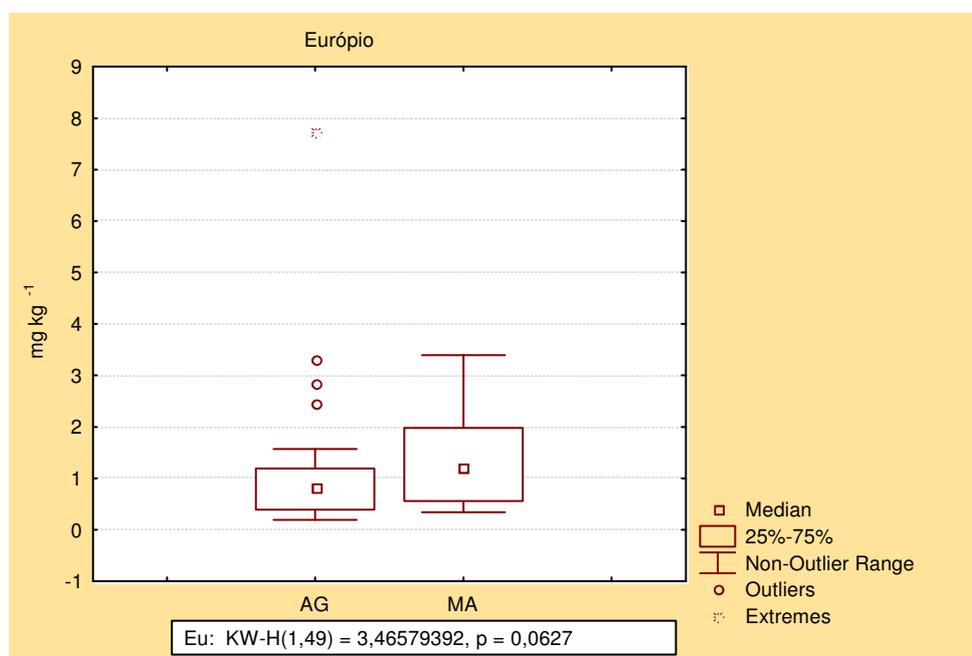


FIGURA 20: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Eu total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

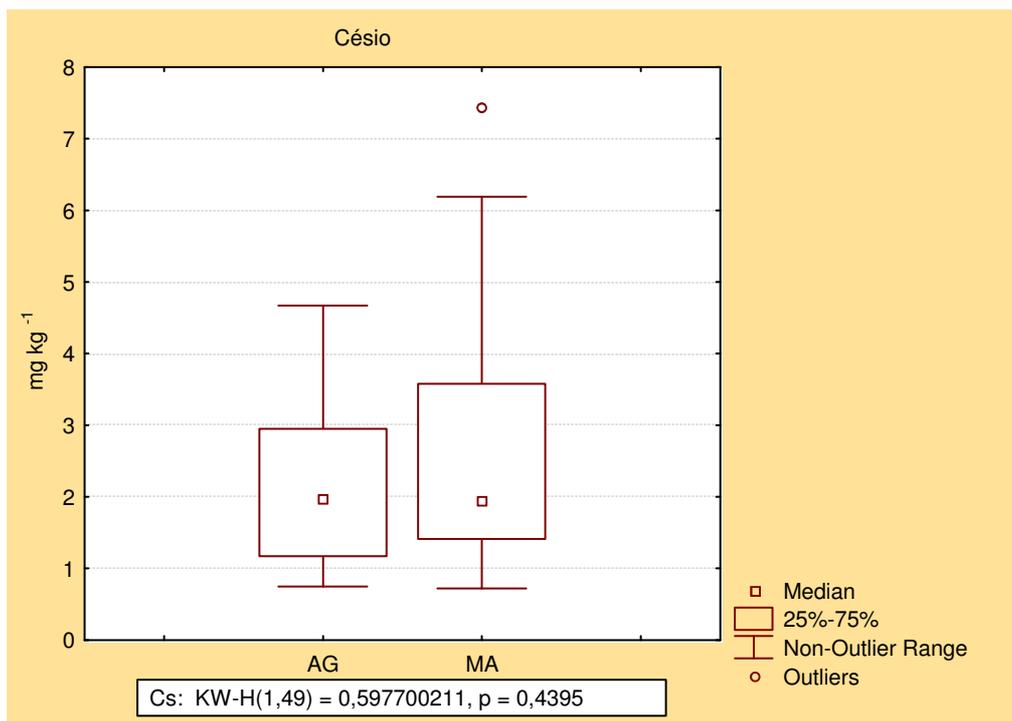


FIGURA 21: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Cs total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

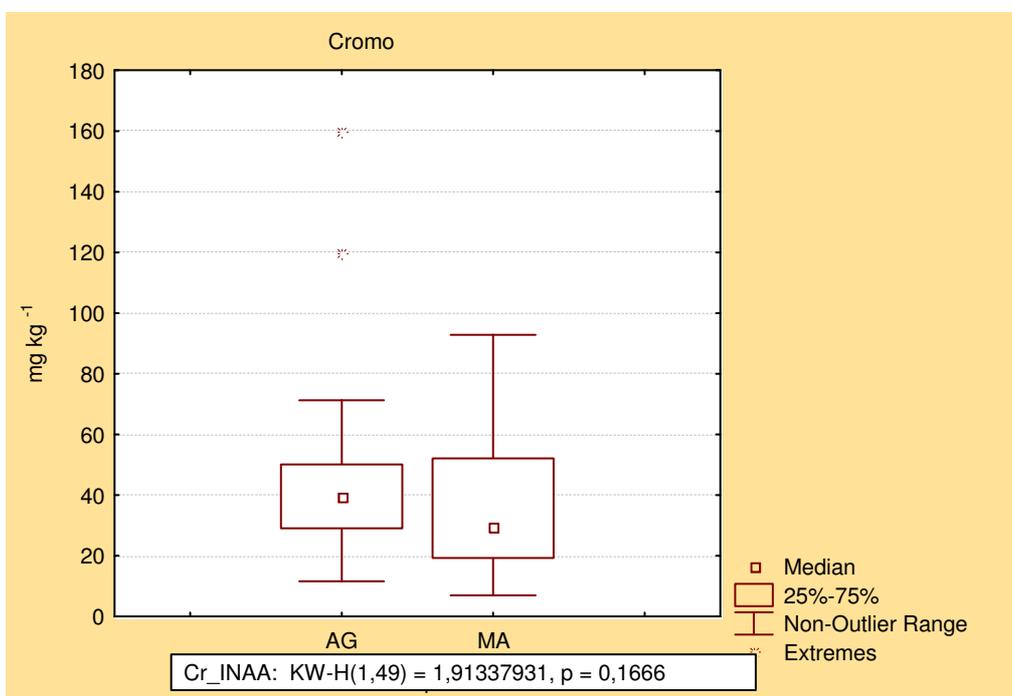


FIGURA 22: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Cr total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

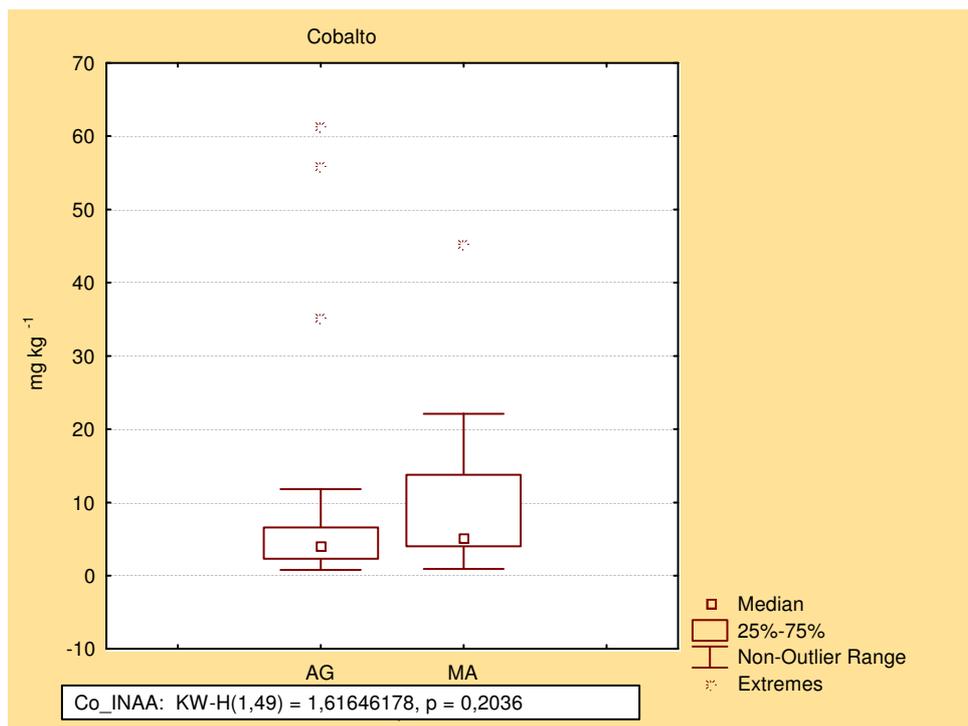


FIGURA 23: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Co total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

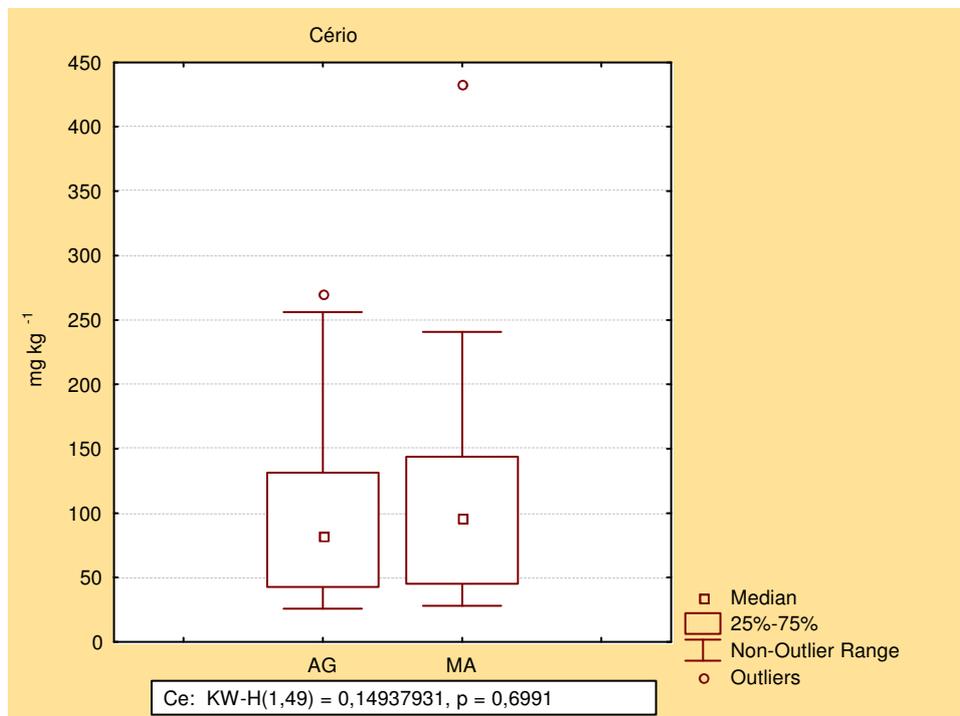


FIGURA 24: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Ce total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

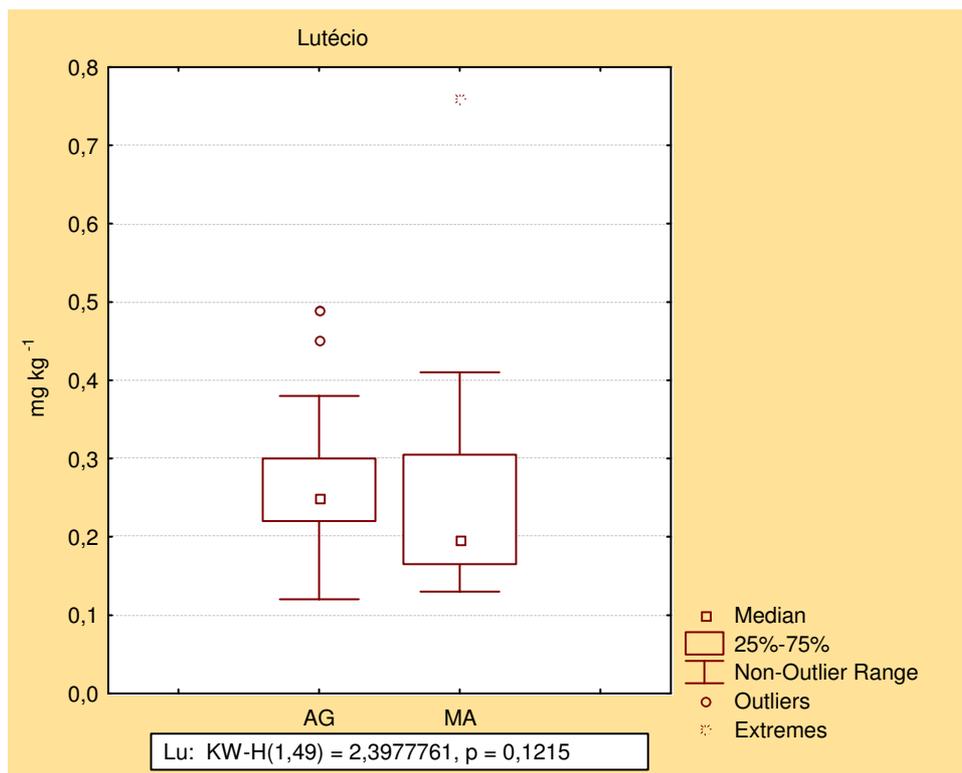


FIGURA 25: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Lu total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

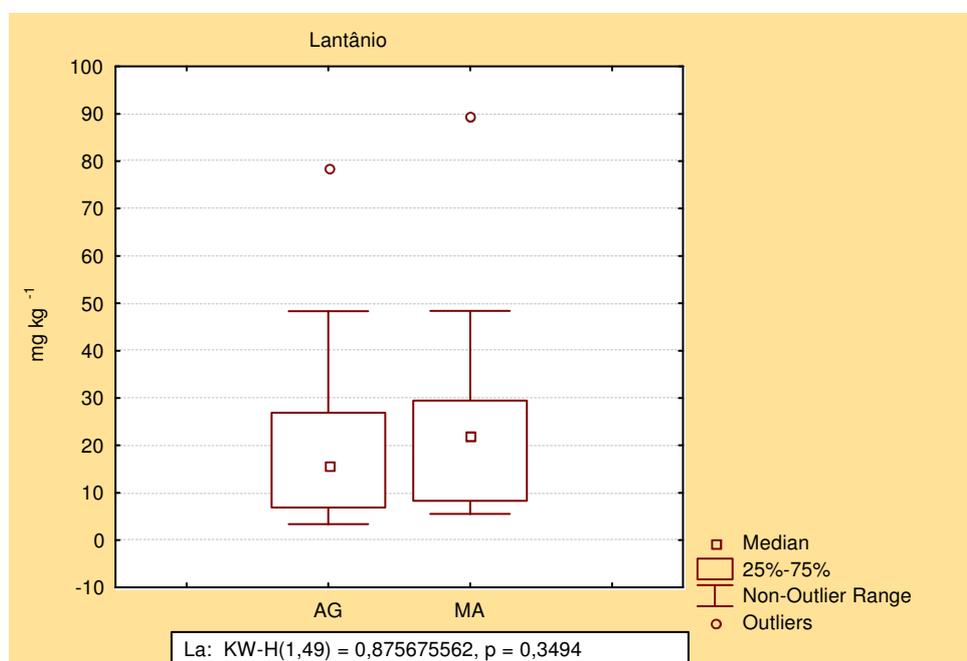


FIGURA 26: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento La total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

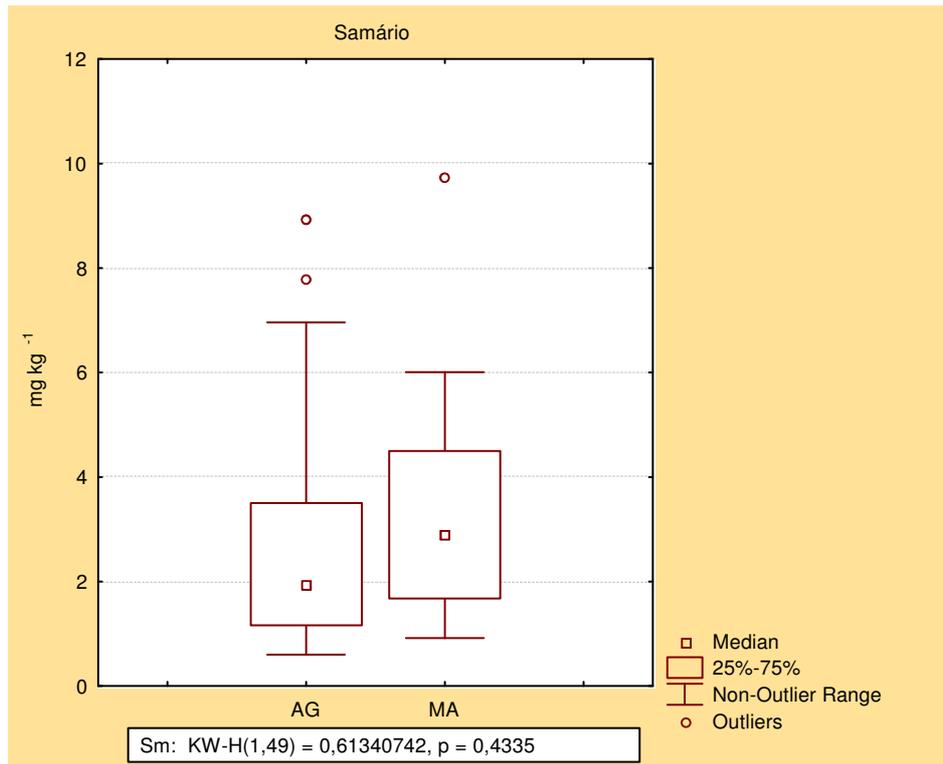


FIGURA 27: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Sm total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

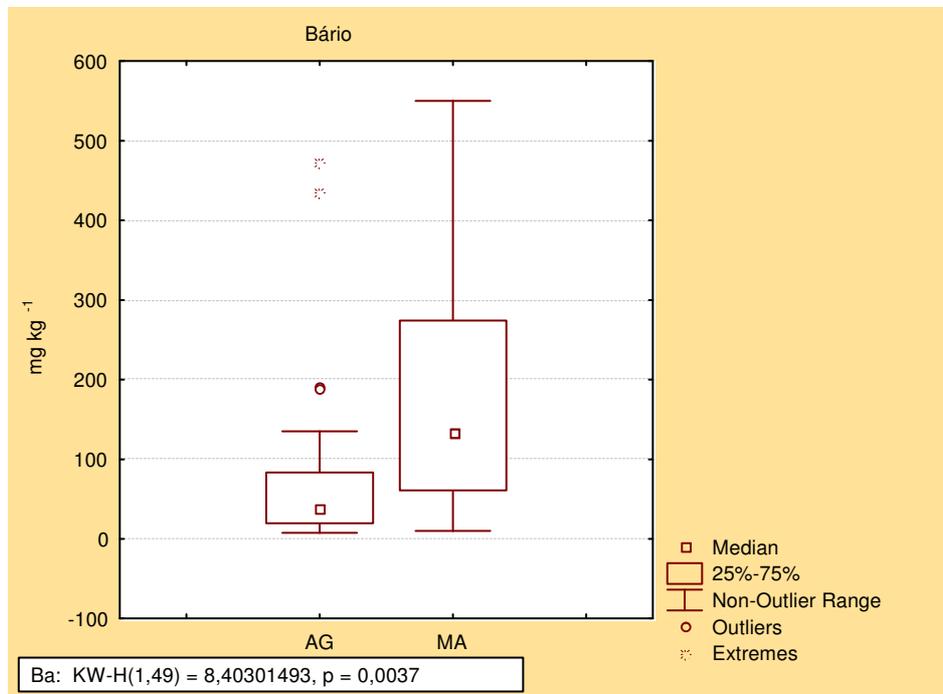


FIGURA 28: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Ba, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

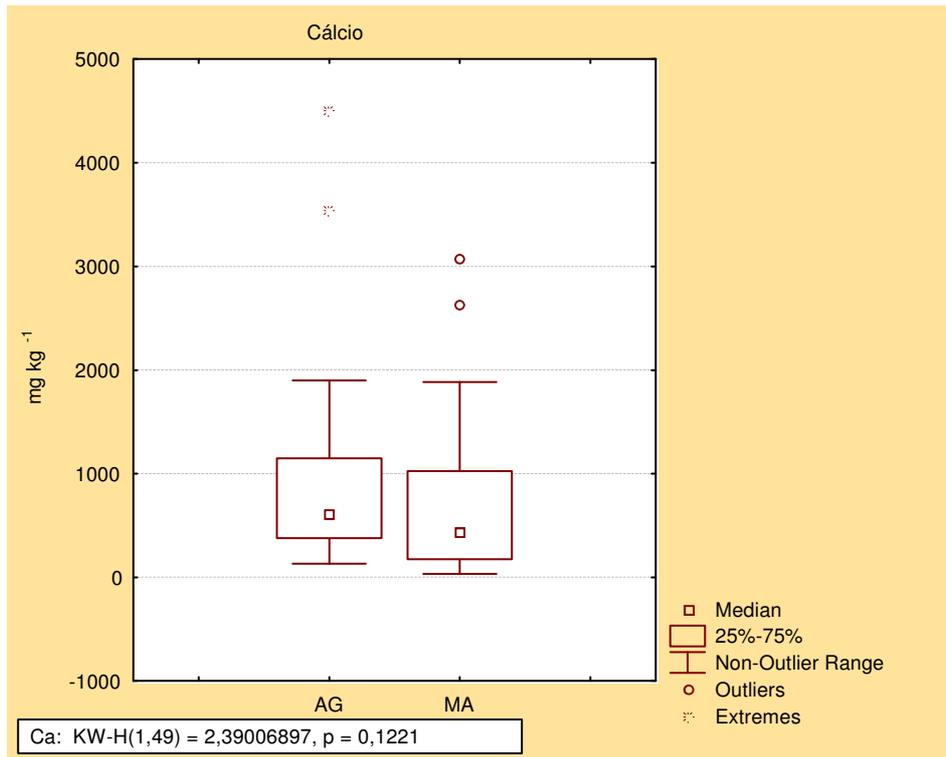


FIGURA 29: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Ca, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

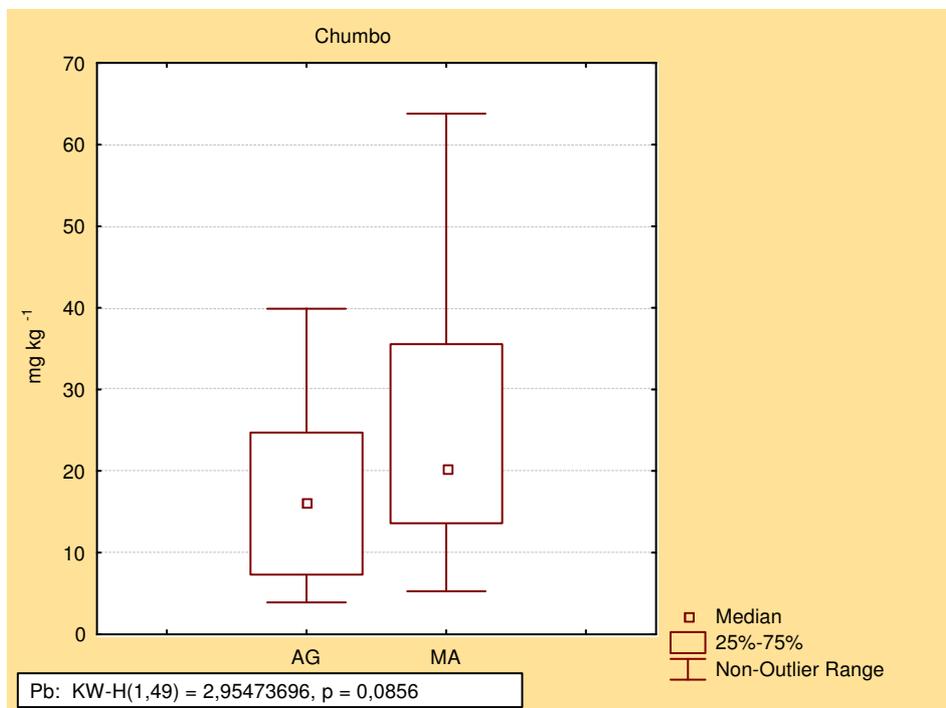


FIGURA 30: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Pb, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

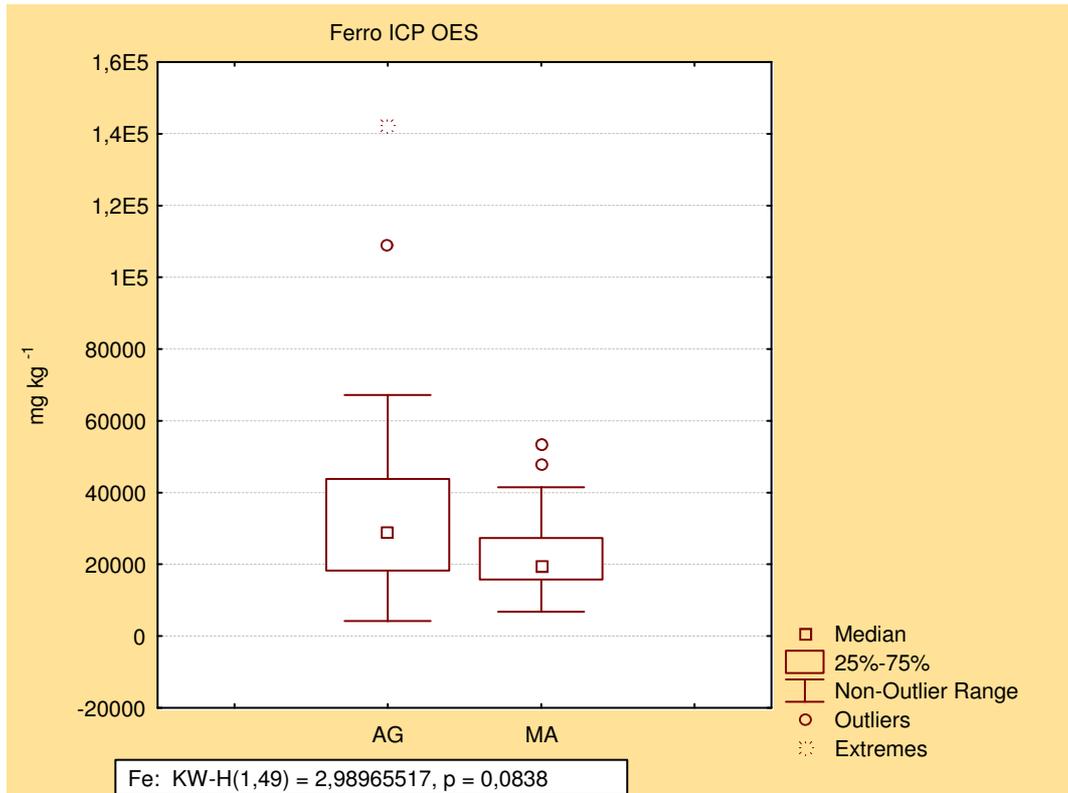


FIGURA 31: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Fe, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

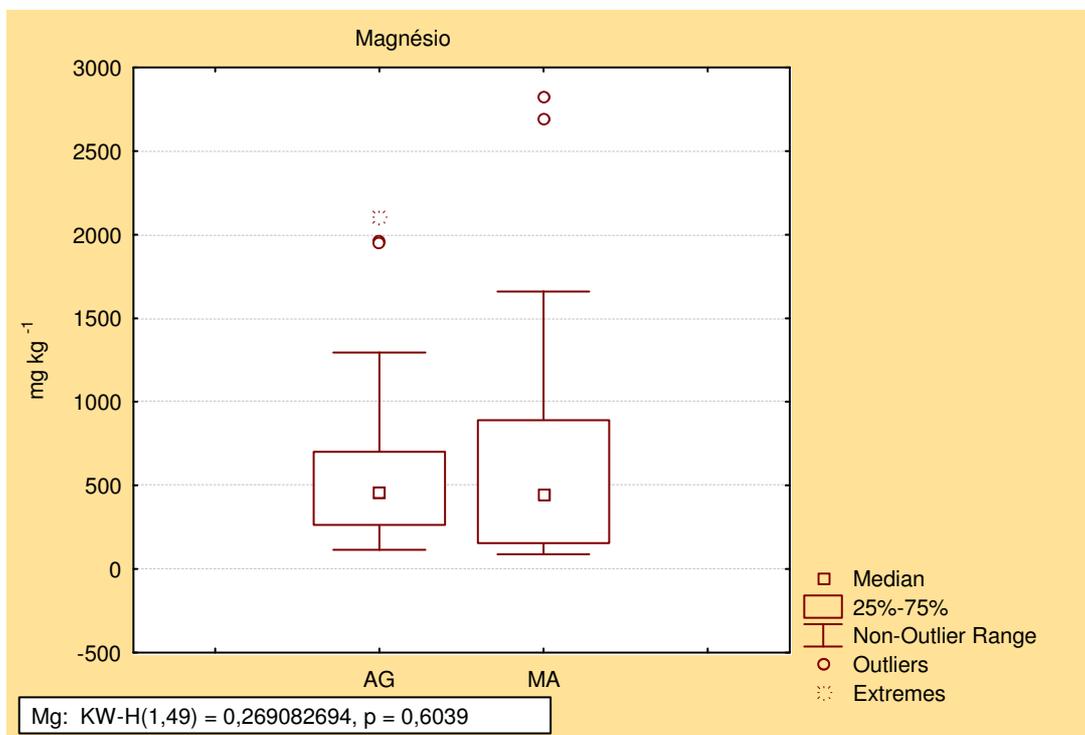


FIGURA 32: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Mg, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

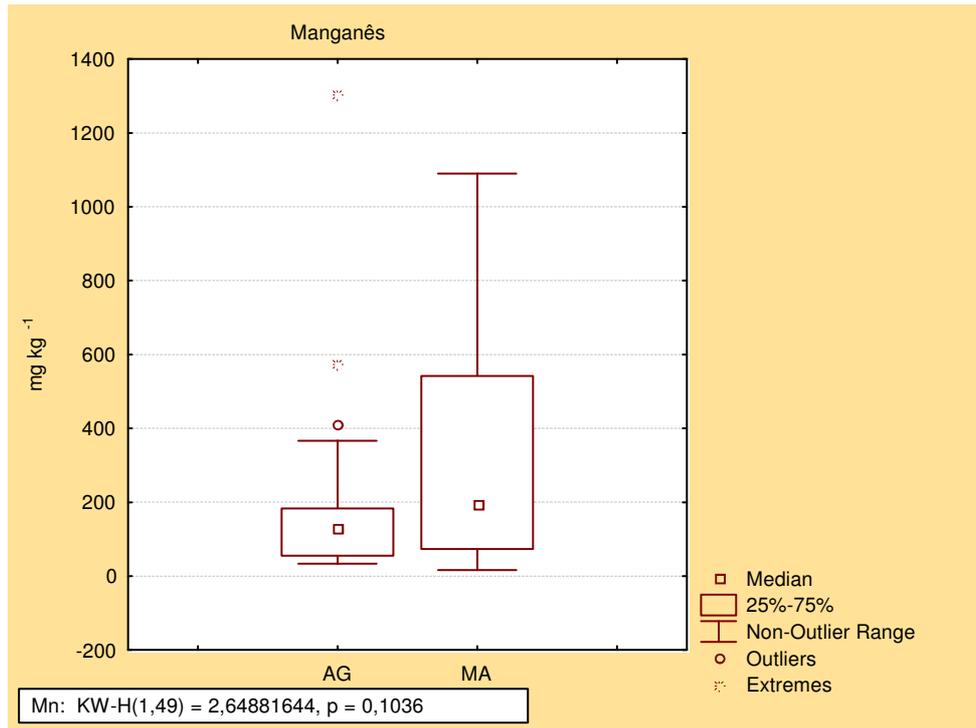


FIGURA 33: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Mn, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

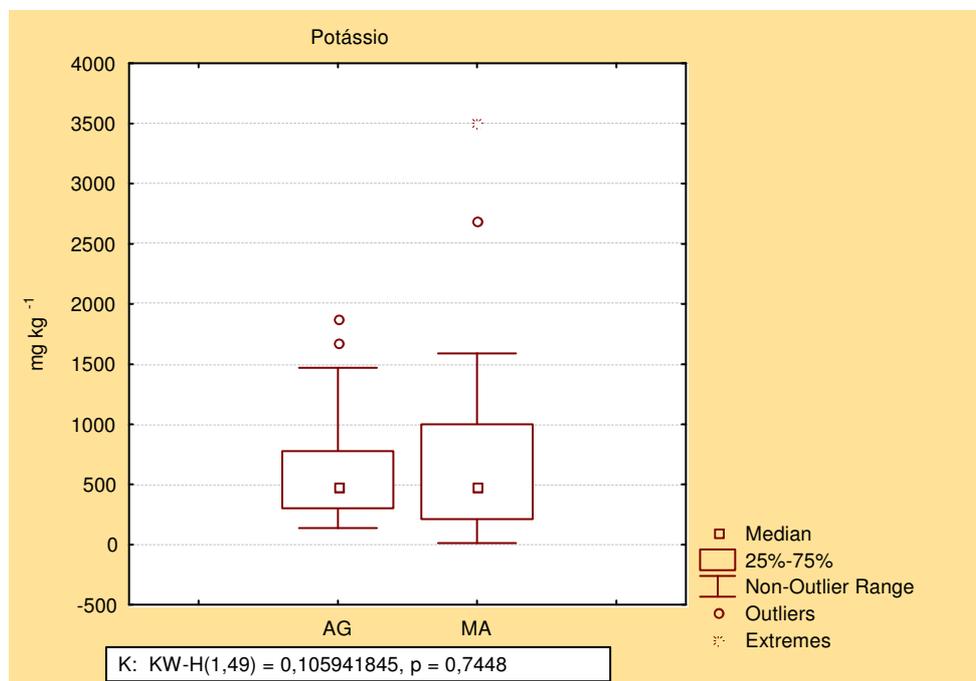


FIGURA 34: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento K, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

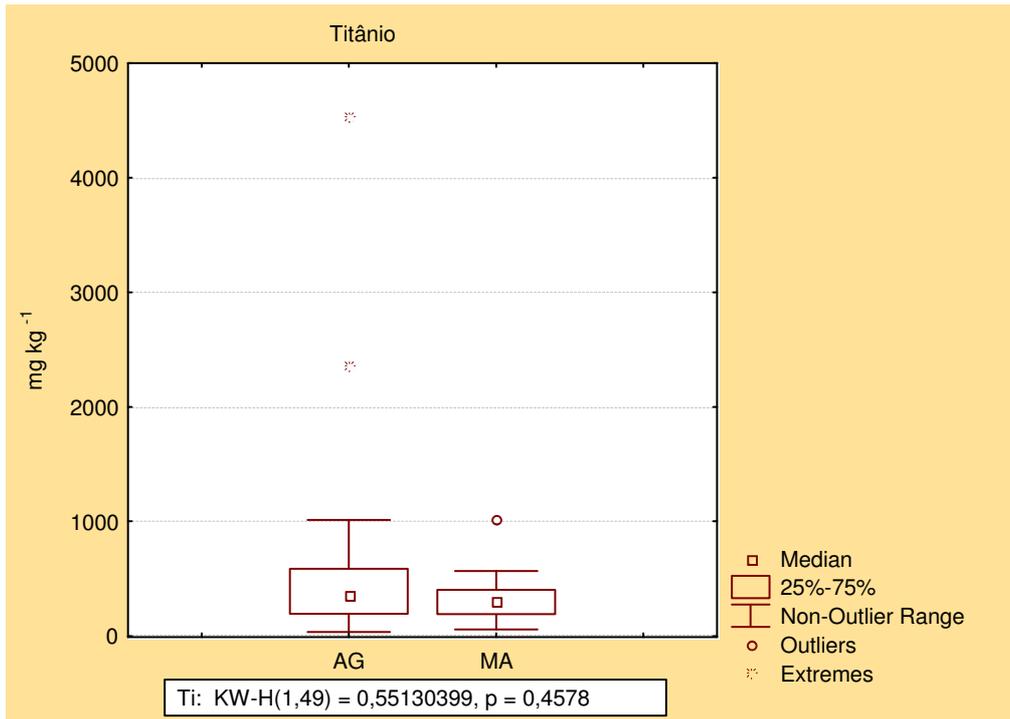


FIGURA 35: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Ti, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

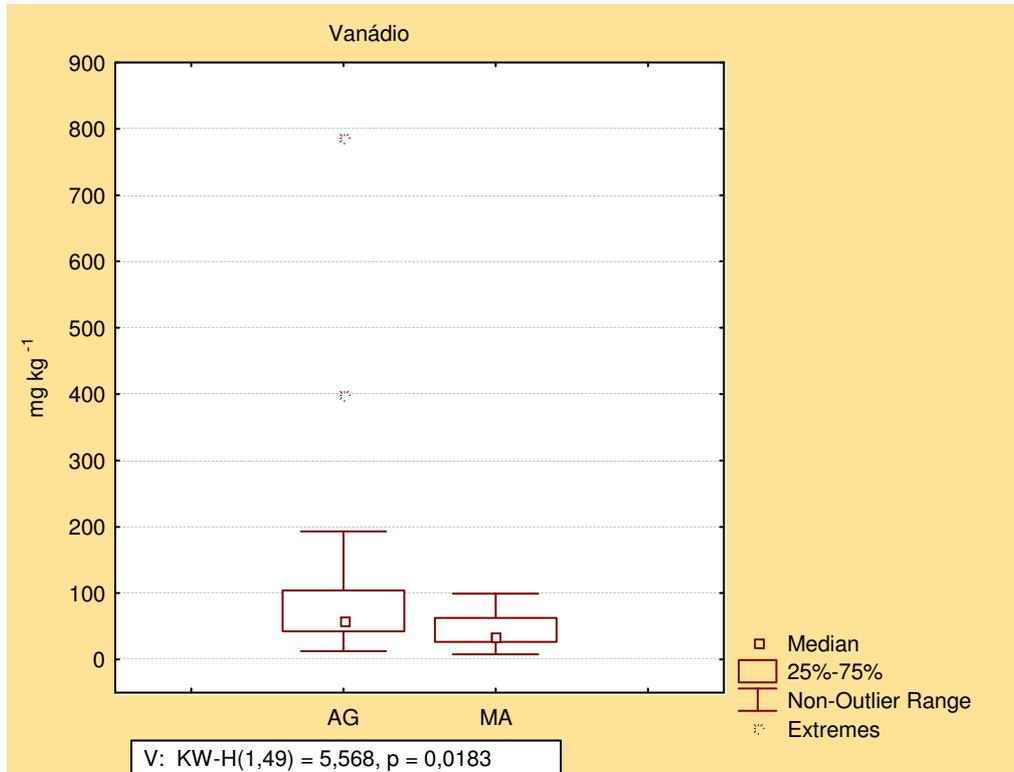


FIGURA 36: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento V, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

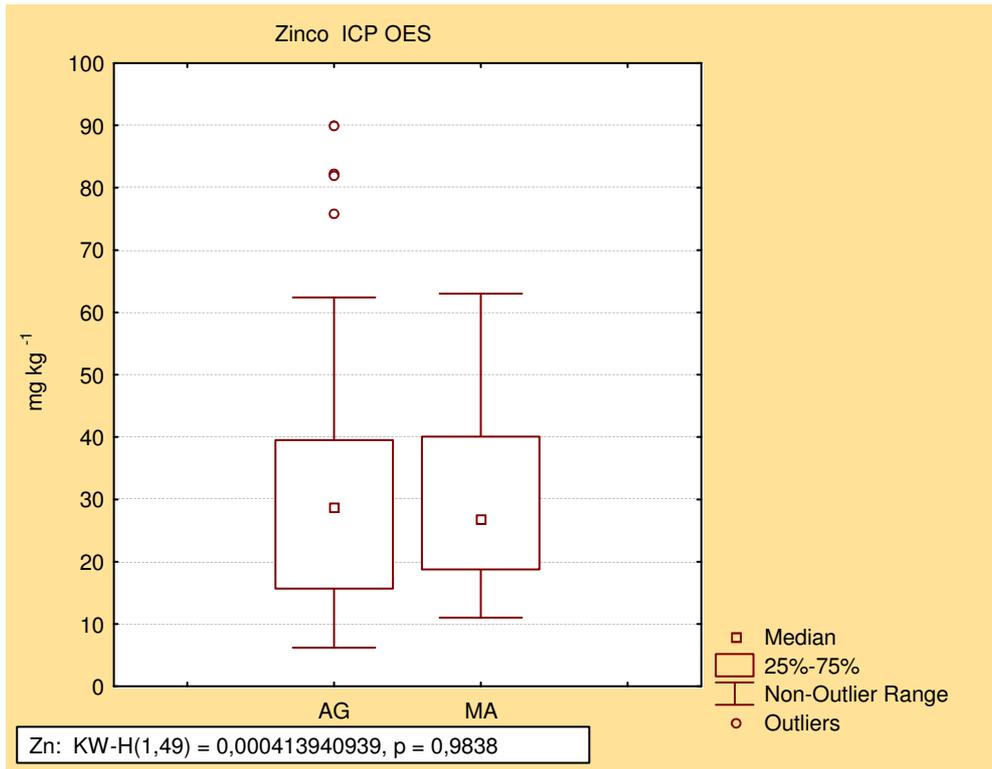


FIGURA 37: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Zn, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

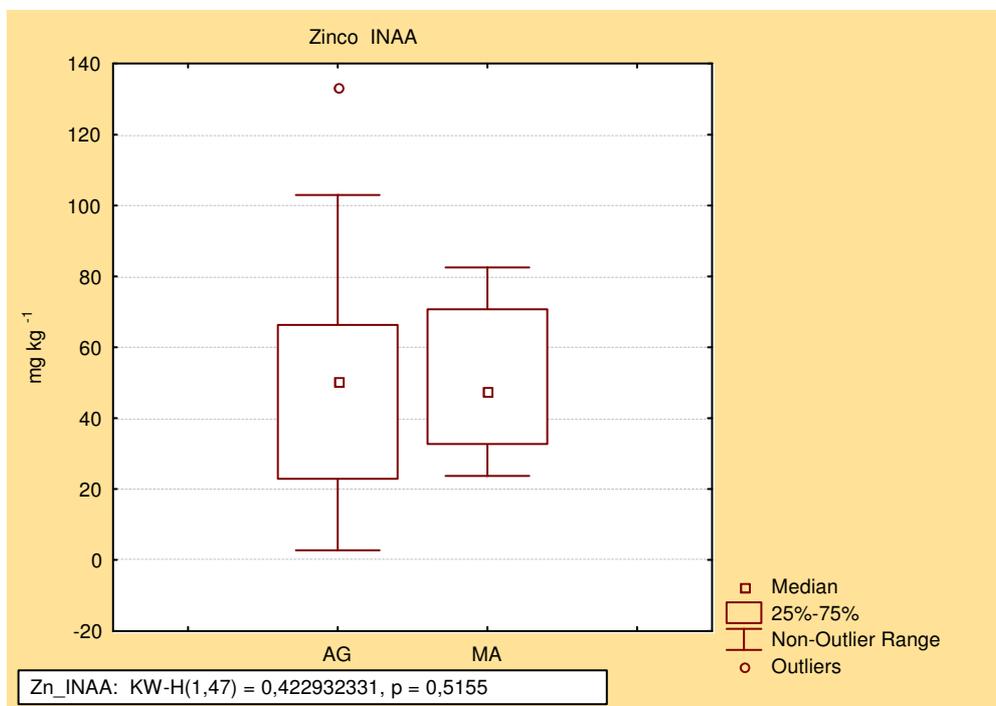


FIGURA 38: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Zn total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

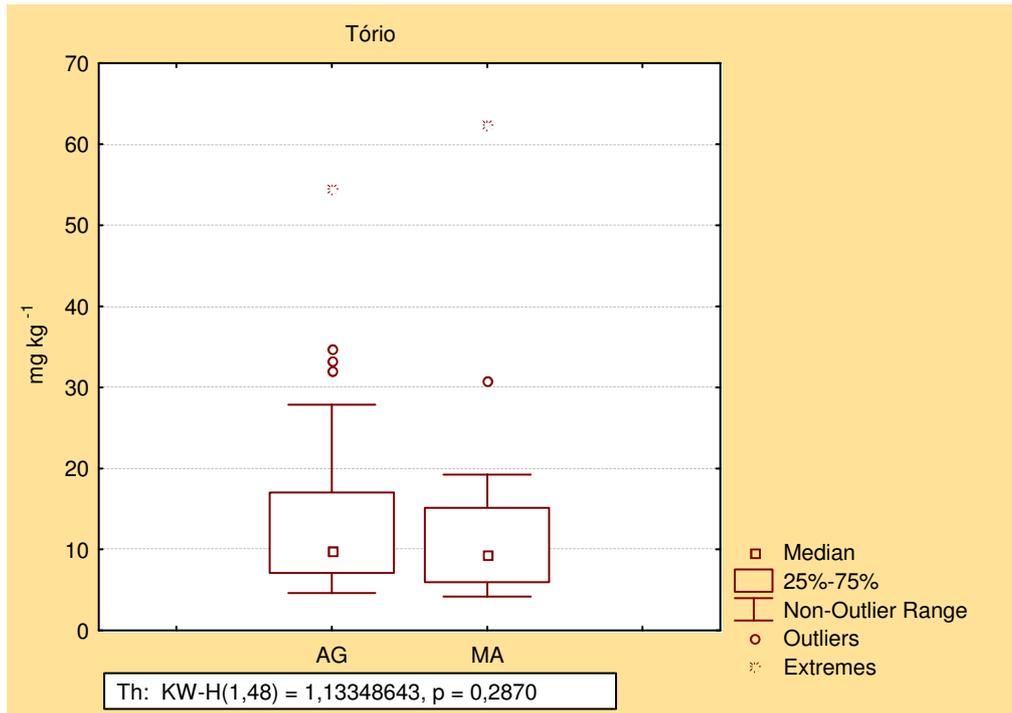


FIGURA 39: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Th total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

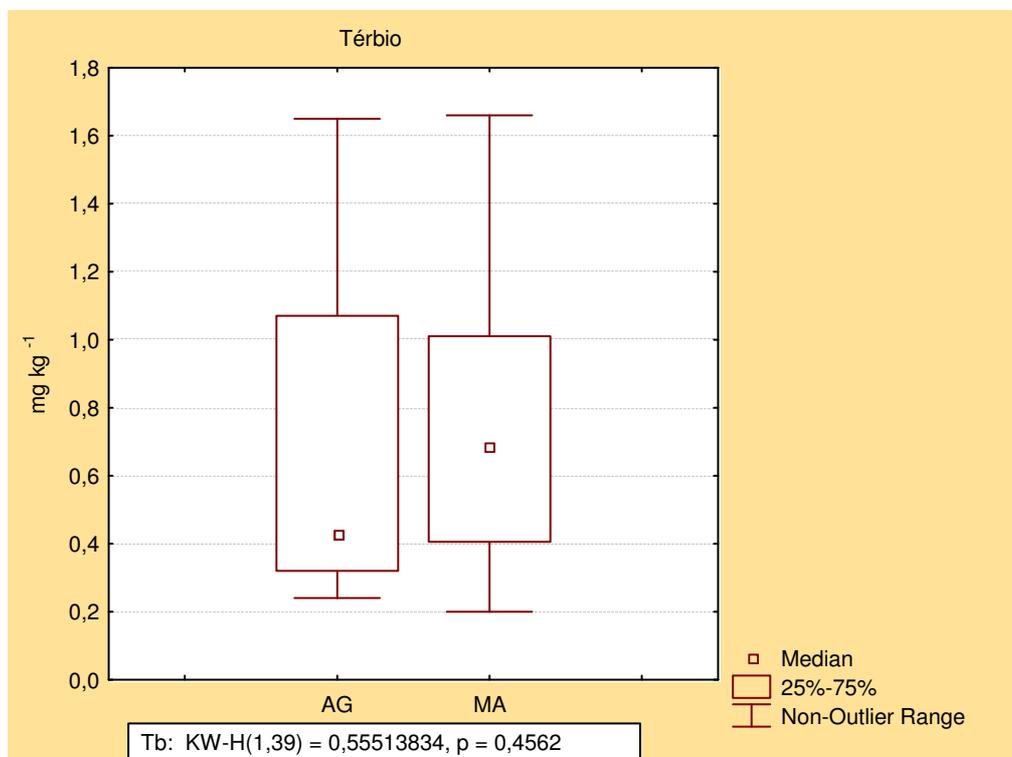


FIGURA 40: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Tb total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

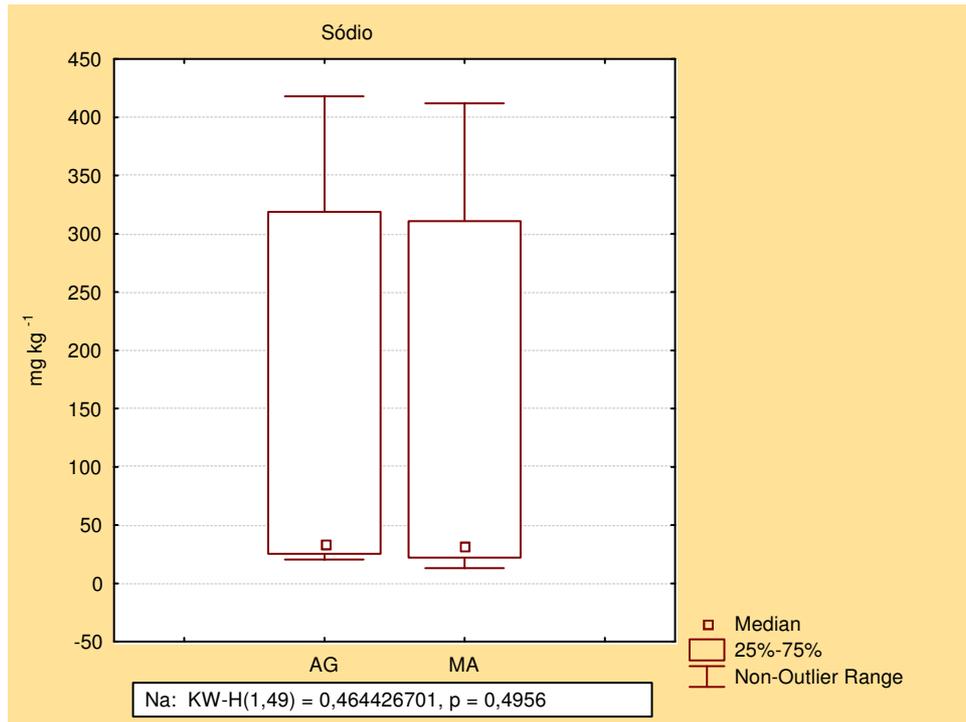


FIGURA 41: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Na, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

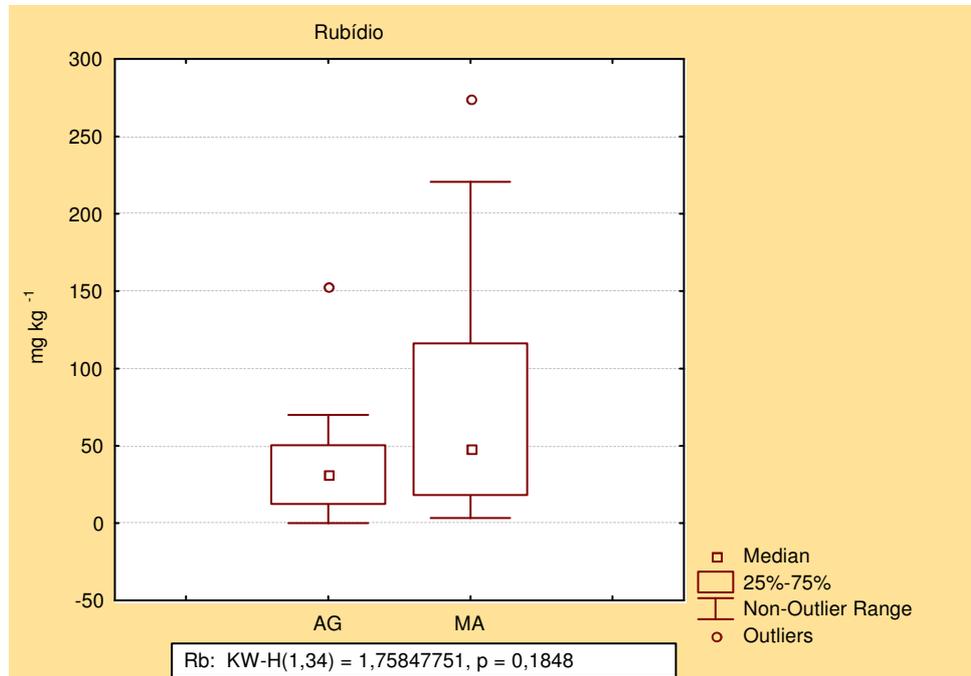


FIGURA 42: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Rb total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

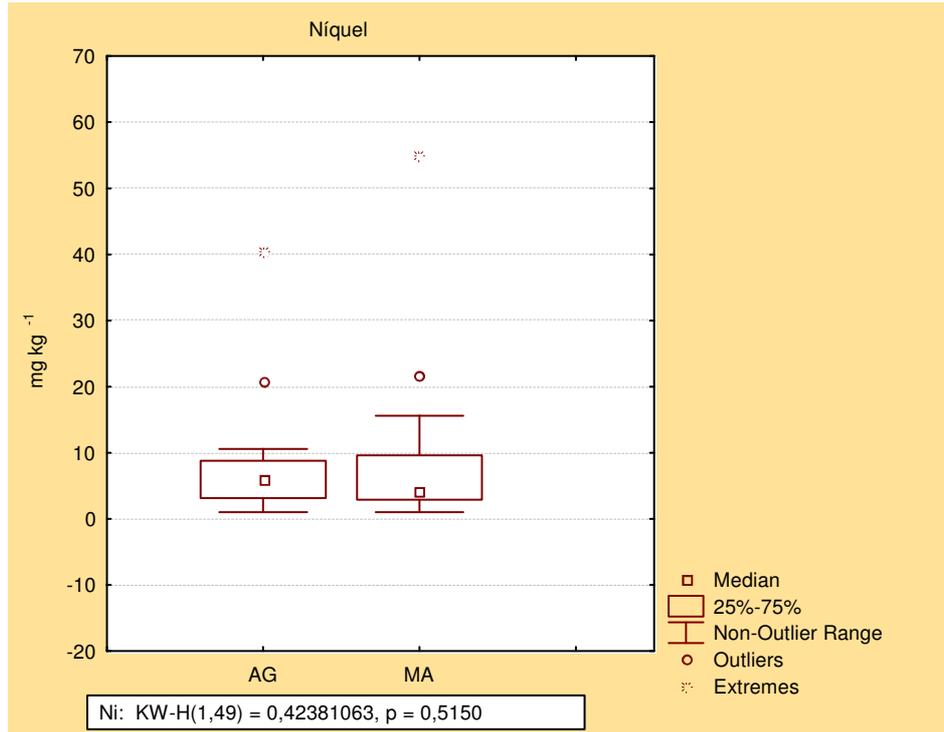


FIGURA 43: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Ni, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

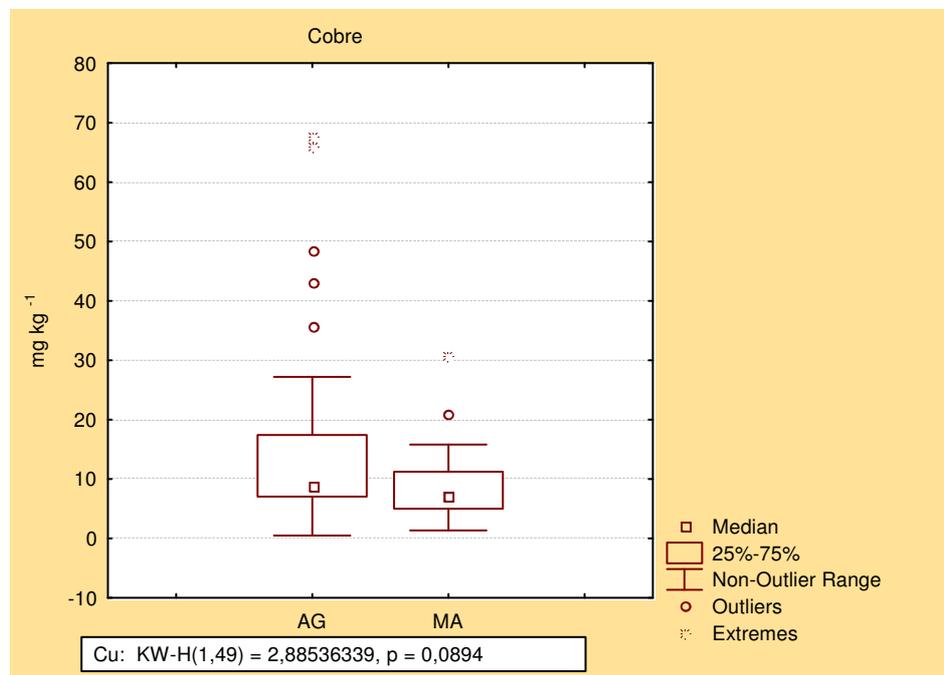


FIGURA 44: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Cu, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

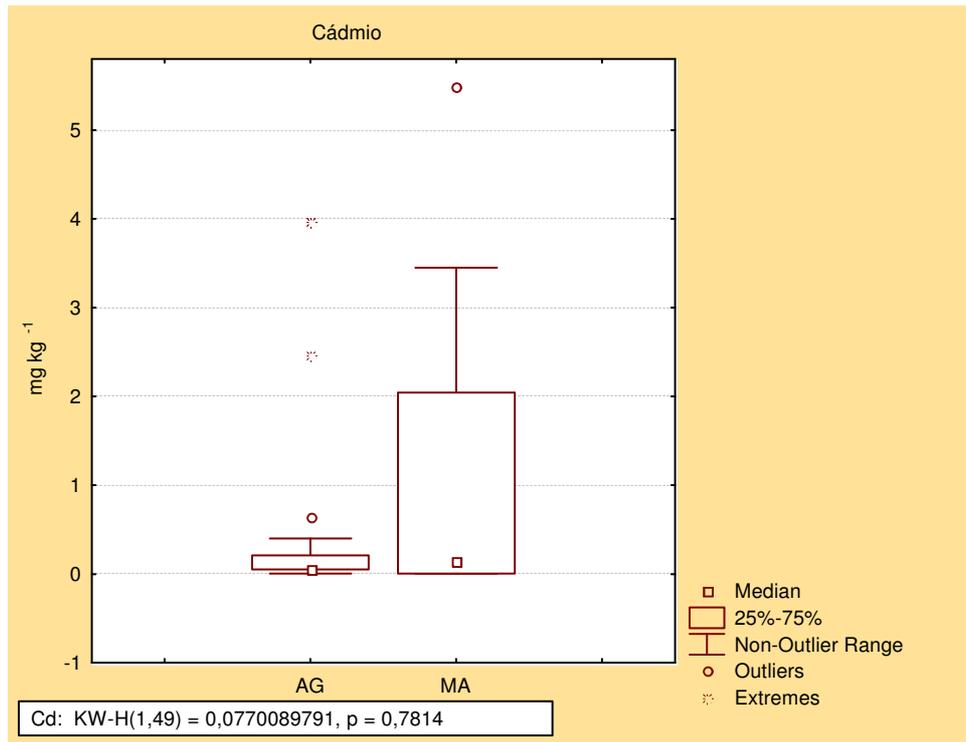


FIGURA 45: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Cd, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

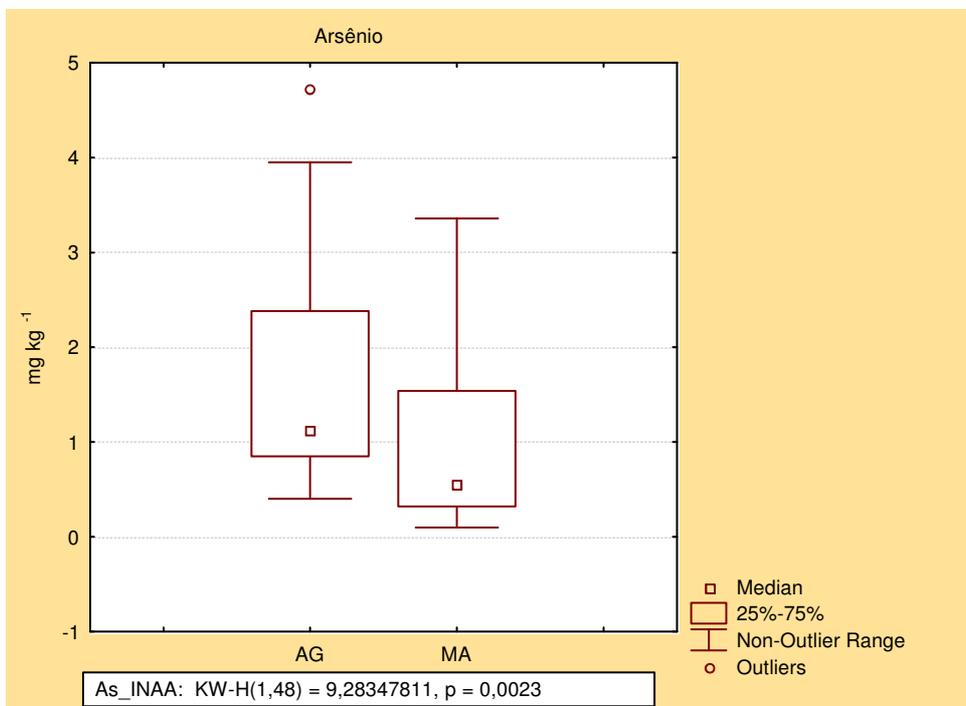


FIGURA 46: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento As total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

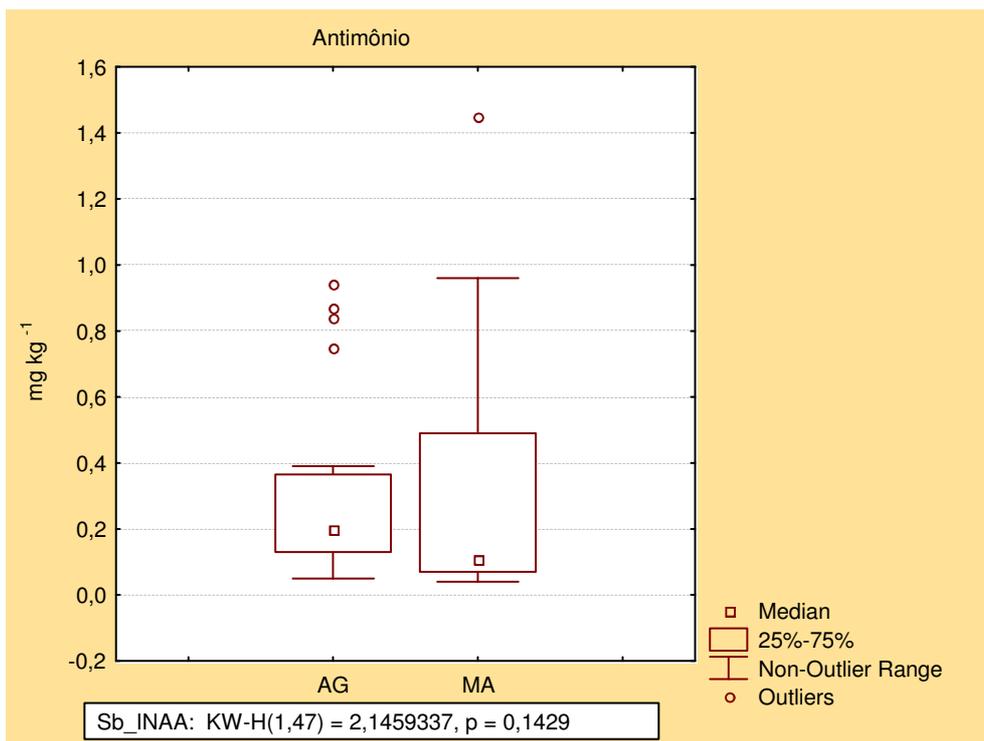


FIGURA 47: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Sb total, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

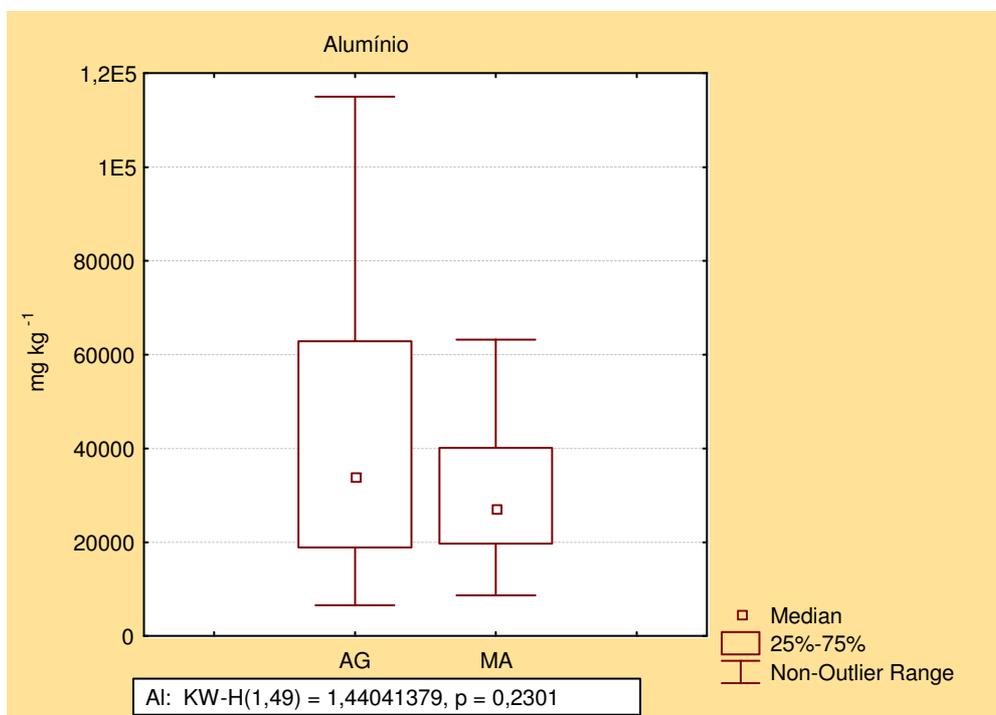


FIGURA 48: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Al, comparação entre áreas agrícolas (AG) e mata (MA).

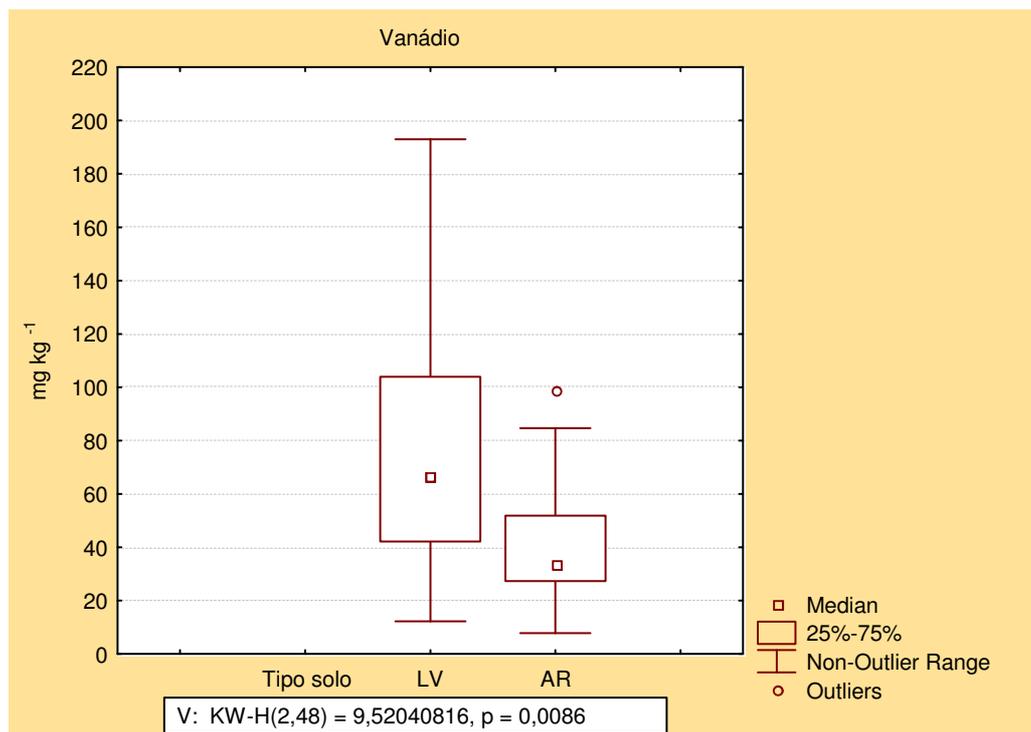


FIGURA 49: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento V, comparação entre ordens de solo: latossolo (LV) e argissolo (AR).

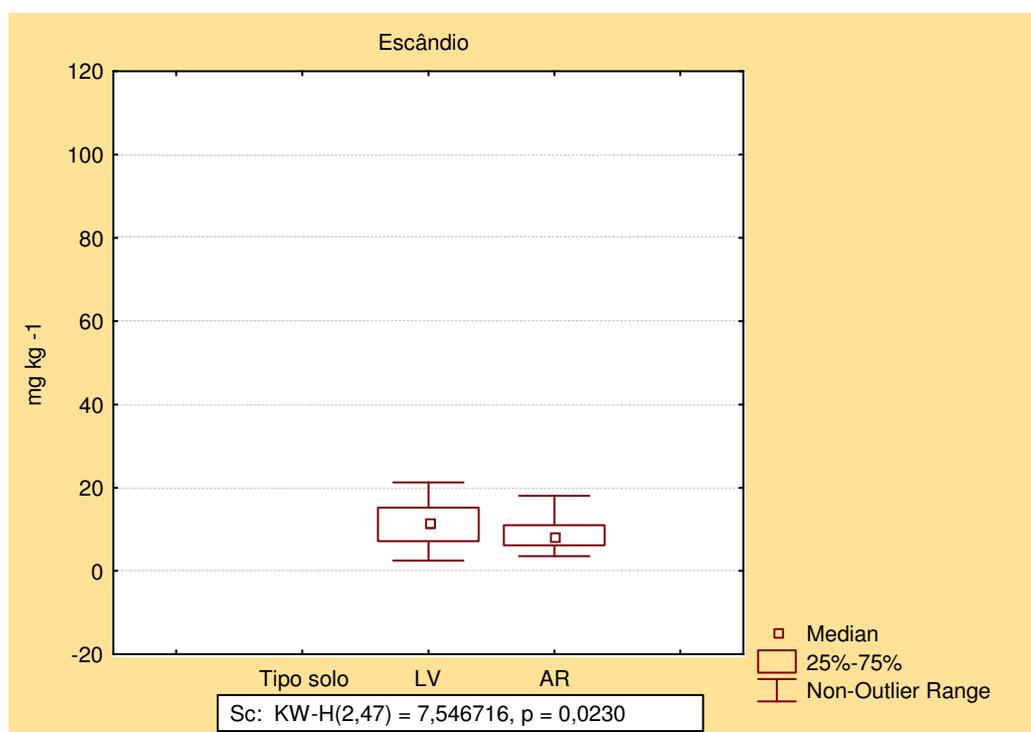


FIGURA 50: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Sc total, comparação entre ordens de solo: latossolo (LV) e argissolo (AR).

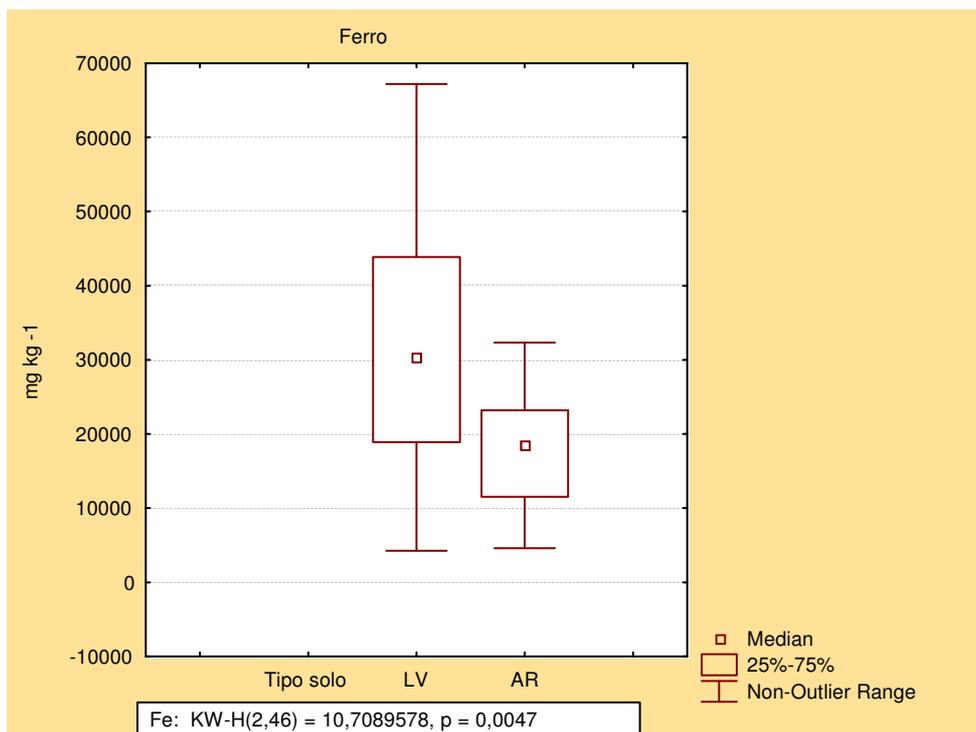


FIGURA 51: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Fe, comparação entre ordens de solo: latossolo (LV) e argissolo (AR).

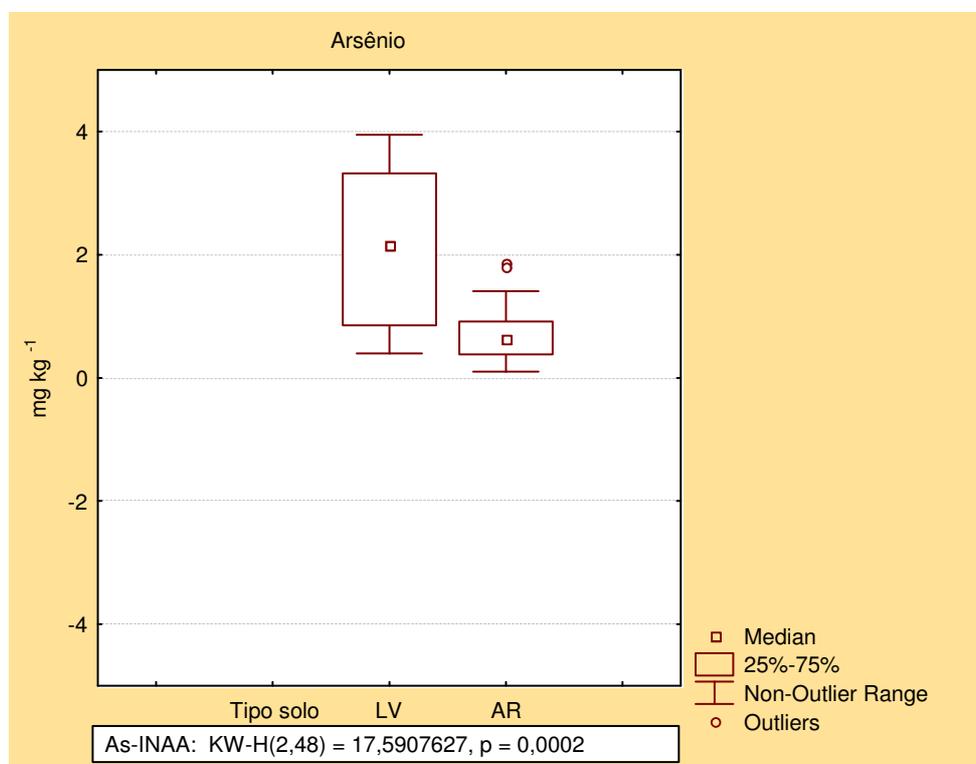


FIGURA 52: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento As total, comparação entre ordens de solo: latossolo (LV) e argissolo (AR).

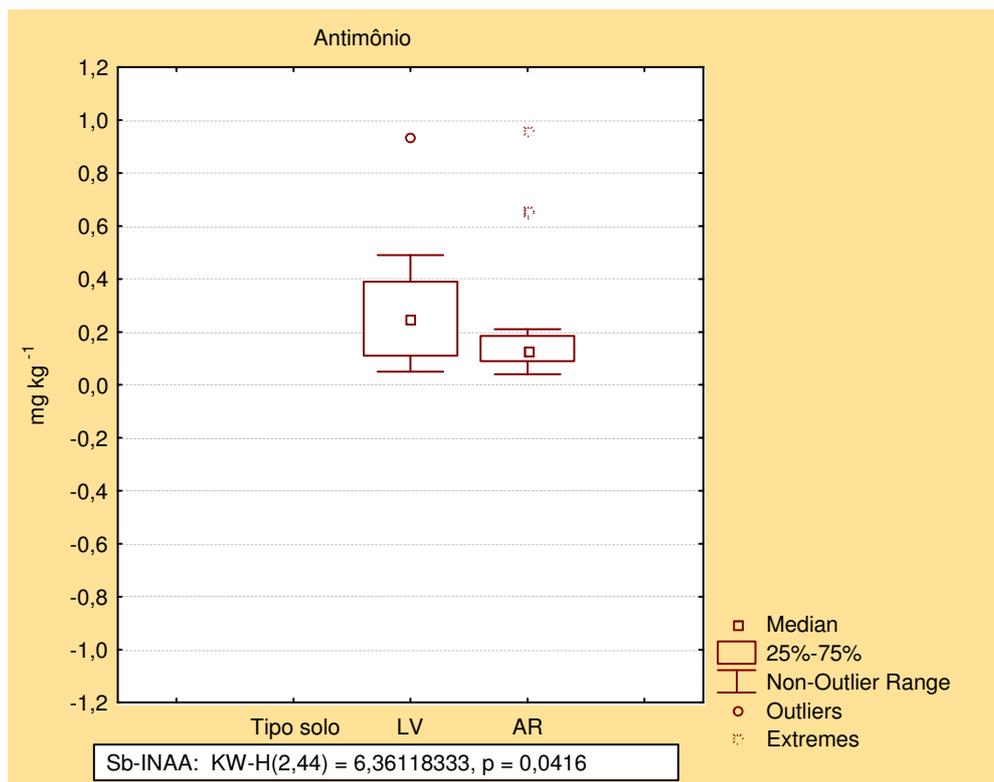


FIGURA 53: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Sb total, comparação entre ordens de solo: latossolo (LV) e argissolo (AR).

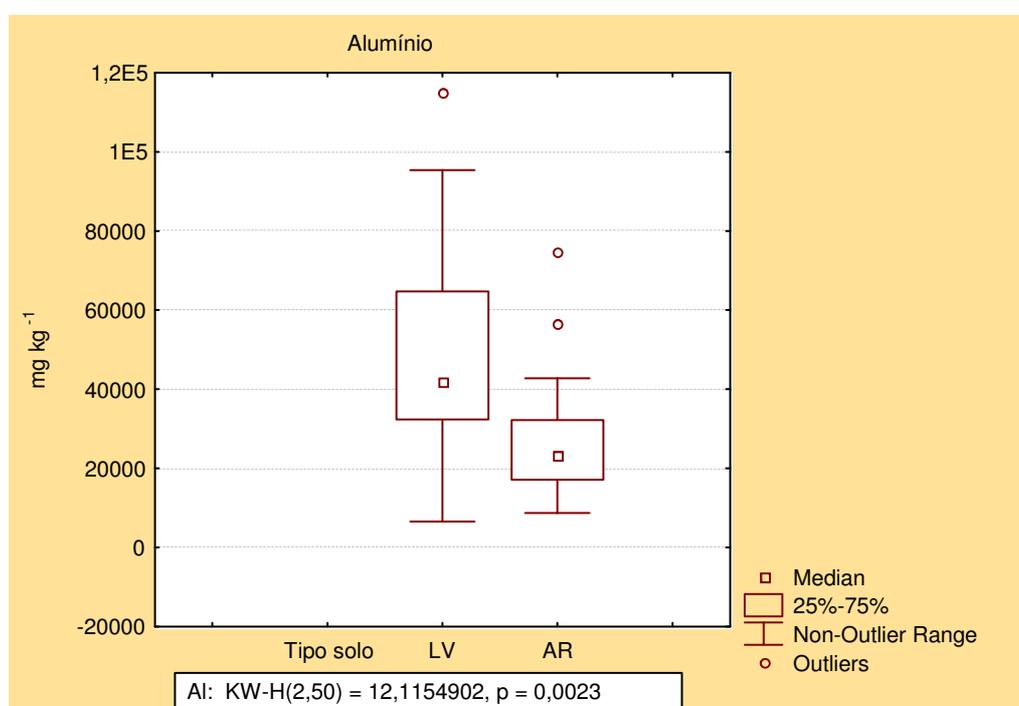


FIGURA 54: Representação gráfica, *boxplot* (Kruskal-Wallis), para o elemento Al, comparação entre ordens de solo: latossolo (LV) e argissolo (AR).

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. *Tópicos em Ciência do Solo*, v.2, p.645-692, 2002.
- ABREU, C. A. DE; ABREU, M. F. DE; ANDRADE, J. C. DE. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. *Bragantia*, v. 57,1998 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0006-051998000100021&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-051998000100021&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 10 jul. 2009.
- ADRIANO, C. D. *Trace elements in terrestrial environments*. 2.ed. New York: Springer Verlag, 2001.
- ALCÂNTARA, M.A.K. de *Eluvição de crômio (III) de resíduos de curtume em colunas de dois latossolos com diferentes texturas*. 1999. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ALEXANDRE, G.A.L. Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturadas e saturadas em área urbana e agrícola do município de Louveira-SP.1995. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ALLEONI, L.R.F.; NACHTIGALL, G.R.; CAMBRI, M.A.; NOGUEIROL, R.C.; LOPES, C.M. Disponibilidade de cobre em solos de vinhedo após aplicação de calda bordaleza por vários anos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29, 13-18 Jul., 2003, Ribeirão Preto. *Resumos*. Ribeirão Preto: SBCS, 2003. 1 CD-ROM.
- ALLOWAY, B.J. (Ed.). *Heavy metals in soil*. 2.ed. London: Blackie Academic and Professional, 1995.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA,L.M.; OLIVEIRA,C.;VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.16, p.271-276, 1992.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxic Profile for Barium, Atlanta, Georgia, United State-Department of Health and Human Services, 1992 apud OSKARSSON, A.; REEVES, A. Barium, In: NORDBERG, G.F.; FOWLER, B.A; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals* 3 ed. USA: Academic Press, Inc. 2007.
- BATAGLIA, O. & RAIJ, B.van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade de zinco em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.18, p.454-461, 1994.

- BEAUVAIS, A.; ROQUIN, C. Petrological differentiation patterns and geomorphic distribution of ferricretes in Central Africa. *Geoderma*, v.73, p.63-82, 1996.
- BECEGATO, V.A.; FERREIRA, F.J.F.; MACHADO, W.C.P. Concentration of radioactive elements (U, Th and K) derived from phosphatic fertilizers in cultivated soils. *Brazilian Archives of Biology and Technology* v.51, p.1255-1266, 2008.
- BRANCO, P.M. *Dicionário de Mineralogia*. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 1982 apud MINERAIS DO PARANÁ S.A - MINEROPAR. *Geoquímica do solo-Horizonte B: Relatório Final do Projeto*. Curitiba: MINEROPAR, 2005.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 375, de 29 ago 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, 2006.
- BODE, P.; GOEIJ, J.M. Activation Analysis. In: MEYERS, R.A. (Ed) *Encyclopedia of environmental analysis and remediation*. John Wiley & Sons, Inc, 1998. p.68-84.
- BODE, P. *Instrumental organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*. Delft University of Technology, Delft: The Netherlands, p. 147, 1996.
- BOWEN, H.J.M. *Environmental chemistry of elements*. Academic Press, 1979 apud FORTESCUE, J.A.C. Landscape geochemistry: retrospect and prospect - 1990. *Applied Geochemistry*, v.7, p.1-53, 1992.
- BRITISH GEOLOGICAL SURVEY - BGS. Regional geochemistry of the East Grampians area. Londres: Keyworth, Nottingham, 1991 apud MINERAIS DO PARANÁ S.A - MINEROPAR. *Geoquímica do solo-Horizonte B: Relatório Final do Projeto*. Curitiba: MINEROPAR, 2005.
- CAMARGO, O.A. de; RAIJ, B.van; VALADARES, J.M.A.da S. Avaliação da Capacidade de Troca de Cátions em solos utilizando o Método do Tampão SMP. *Bragantia*, v.41, p.119-123, 1982.
- CAMARGO, O.A. de; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.da S. *Métodos de análise química e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas*. Campinas: IAC, 1986.
- CAMPOS, V. de. *Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais pesados (cromo, cobre, chumbo e mercúrio) em solos expostos a cultivos frutíferos, município de Jundiá – SP*. 2001. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT - CCME. *Recommended Canadian soil quality guidelines*. CCME, Winnipeg, 1997.
- CANTONI, M.; ABREU, C. A. de; SILVA, R. de O.; COELHO, R. M. Teor total de arsênio em amostras de solo do Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 32, 02-07 Ag., 2009, Fortaleza. *Anais*. Fortaleza: SBCS, 2009. 1 CD-ROM.
- CARSON, R. *Primavera Silenciosa*. Barcelona: Luis de Caralt, 1964.

- COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ - CBH-PCJ. *Implantação, resultados e perspectivas*. Campinas, 1996.
- COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ - CBH-PCJ. *Plano de Bacia Hidrográfica 2000-2003* (Relatório Técnico Final). São Paulo: Fehidro-Fundo Estadual de Recursos Hídricos, 2004.
- COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO - CETESB. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2001.
- COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO - CETESB. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. *Diário Oficial do Estado [de] São Paulo*, Poder Executivo, São Paulo, 3 dez. 2005. Seção 1, v. 115, n.227, p. 22-23. Retificação no DOE, 13 dez. 2005, v.115, n.233, p. 42.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. (Ed). *Fundamentos de química do solo*, 3ª ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p.213-277.
- DE SOETE, D.; GIGBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron Activation Analysis*. London: Wiley-Interscience, 1972.
- DICKSON, B.L.; SCOTT, K.M. Interpretation of aerial gamma-ray surveys – adding the geochemical factors. *Journal of Australian Geology & Geophysics*, v.17: 187–200, 1997 *apud* SOUZA, J.L.de; FERREIRA, F.J.F. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, U e Th) da quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatados. *Brazilian Journal of Geophysics*, v. 23: p. 251-274, 2005.
- DORAN, J.W.; PARKIN, T.B. Defining and assessing soil quality. In: DORAN, J. W.; COLEMAN, D.C.; BEZDICEK, D.F.; STEWART, B.A. (Ed.). *Defining soil quality for a sustainable environment: proceedings of a symposium*. Madison: Soil Science Society of America, p.3-21, 1994. (SSSA Special Publication, 35).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Arboretos construindo ecossistemas*. Disponível em: <[http://www.arboretos.cnpm.embrapa.br/faz\\_sm/carac.html](http://www.arboretos.cnpm.embrapa.br/faz_sm/carac.html)>. Acesso em: 30 jan.2008.
- FADIGAS, F. de S. *Estimativa das concentrações naturais (pseudo-totais) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnica da estatística multivariada*. 2002. Tese (Doutorado). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- FAIRBRIDGE, R.W. *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1972.

- FÁVARO, D.I.T.; MAIHARA, V.A.; MAFRA, D.; SOUZA, S.A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; CORDEIRO, M.B.C.; COZZOLINO, S.M.F. Application of NAA to the determination of mineral and trace elements in Brazilian diets at IPEN/CNEN/SP. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 244, p. 241-245, 2000.
- FRANÇA, E. J. *A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos*. 2006. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- FORTESCUE, J.A.C. Landscape geochemistry: retrospect and prospect - 1990. *Applied Geochemistry*, v.7, p.1-53, 1992.
- GREWOOD, N. M.; EARNSHAW, A.; Chemistry of the Elements, Pergamon Press: Great Britain, 1984 apud MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v.28, p.111-117, 2005.
- HARBEN, P.W.; BATES, R.L. Industrial minerals geology and world deposits. In: *Phosphate rock*. London, Metal Bulletin, 1990 apud CAMPOS, V. de *Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais pesados (cromo, cobre, chumbo e mercúrio) em solos expostos a cultivares frutíferos, município de Jundiá – SP*. 2001. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA. *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*. Vienna, 1990. (IAEA - TECDOC 564).
- INDA, A.V.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C. Composição da fase sólida mineral do solo, In: MEURER, E.J.(Ed.). *Fundamentos de química do solo*. 3.ed. Porto Alegre: Ed.Evangraf, 2006.p.31-60.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Perfil dos municípios brasileiros 2002* - Meio ambiente. Brasília: IBGE, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3.ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.. *Trace elements in soils and plants*, 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC Press, 1984.
- KELLER, C. *Radiochemistry*. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1988.
- KHAN, M.; SCULLION, J. Effect of soil on microbial responses to metal contamination. *Environmental Pollution*, Oxford, v.110, p.115-125, 2000.
- KOLJONEN, T. (Ed.). The geochemical atlas of Finland. Helsinque: Geological Survey of Finland, 218 p., 1992 apud Minerais do Paraná S.A - MINEROPAR. *Geoquímica do solo-Horizonte B: Relatório Final do Projeto*. Curitiba: MINEROPAR, 2005.

- KUČERA, J.; MIZERA, J.; ŘANDA, Z.; VÁVROVÁ, M. Pollution of agricultural crops with lanthanides, thorium and uranium studied by instrumental and radiochemical neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 271, p.581-587, 2007.
- LEIGH, G.J. (Ed.) Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations. Blackwell Scientific: Oxford, 1990, p. 43. apud MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v.28, p.111-117, 2005.
- LICHT, O.A.B. *A geoquímica multielementar na gestão ambiental*: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. 2001. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- LICHT, O.A.B.; XUEJING, X.; QIN, Z.; MIYAZAWA, M. FERREIRA, F.J.F.; PLAWIAK, R.A.B. Average reference values of geochemical and geophysical variables in stream sediments and soils, State of Paraná, Brazil, *Boletim Paranaense de Geociências*, v.58, p.59-87, 2006.
- LINK, D. D.; KINGSTON, H. M.; WALTER, P. J. Development and Validation of the New EPA Microwave-assisted Leach Method 3051A, *Environmental Science and Technology*, v.32, p. 3628-3632, 1998.
- MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R. L.; FERRAZ, E. S.; CAMARGO, P. B.; MOREIRA, M. Z.; KRUSCHE, A. V.; MORAES, J. M.; BALLESTER, M. V.; LARA, L. L. S.; BERNARDES, M. C.; OMETTO, J. P.H. B.; CERRI, C. E. Hydrology and water quality in the Piracicaba River basin, São Paulo State, Brazil. In: McClain, M.E. (Ed). *The hydrology of South American Rivers and Wetlands*. Unietd Kingdon: IAHS, 2002, p.159-177. Special publication.
- MARTINS, S.C. *Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa*. 2005. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v.28, p.111-117, 2005.
- MELO, G. W. B. de; CASALI, C. A.; BRUNETTO, G.; RHEINHEIMER, D. dos S.; MOTERLE, D. F.; KAMINSKI, J. Cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2008. (*Comunicado Técnico*, 86).
- MEURER, E. J. *Fundamentos de química do solo*. 3.ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006.
- MEYERS, R.A. (Ed). *Encyclopedia of environmental analysis and remediation*. John Wiley & Sons, Inc, 1998.
- MINERAIS DO PARANÁ S.A - MINEROPAR. *Geoquímica do solo-Horizonte B: Relatório Final do Projeto*. Curitiba: MINEROPAR, 2005.
- MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND ENVIRONMENT - MHSPE. Soil remediation circular 2006. In: *Soil Protection Act: regulations on soil remediation*: Lower House, 2008.

- MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND ENVIRONMENT - MHSPE. Intervention values and target values: soil quality standards. *The Hague*: Lower House, 1994 (DBO/07494013).
- MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND ENVIRONMENT - MHSPE. Premises for risk management: annex to the Dutch Environmental Policy Plan. *The Hague*: Lower House, 1988.
- MUNITA C.S.; PAIVA, R.P.; ALVES, M.A.; OLIVEIRA, P.M.S.; MOMOSE, E.F. Major and trace element characterization of prehistoric ceramic from Rezende archeological site. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 248, n. 1, p. 93-96, 2001.
- OLIVEIRA JÚNIOR, O. P. *Preparação, caracterização e certificação de materiais de referência isotópicos de urânio*. 2006. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- OLIVEIRA, J.B. de **Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1999. (Boletim Científico, 45).
- OLIVEIRA, T. S. *Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos*. 1996. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa: Minas Gerais.
- OSKARSSON, A.; REEVES, A. Barium, In: NORDBERG, G.F.; FOWLER, B.A; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals* 3.ed. USA: Academic Press, Inc. 2007.
- PELLEGATTI, F.; FIGUEIREDO, A.M.G.; WASSERMAN, J.C.; Neutron activation analysis applied to determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. *Geostandards Newsletter – The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, v. 25, n. 2, 2001.
- PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.da C.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. Concentração total de urânio e tório em alguns solos brasileiros. Notas Científicas. *Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.33, 1998. Disponível em: <http://webnotes.sct.embrapa.br/pab/pab.nsf/4b9327fca7facde032564ce004f7a6a/0bf08b3019210cf38325669d00726806?OpenDocument>>. Acesso em: 15 mai 2008.
- PHILLIPS, I.R. Copper, lead, cadmium and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. *Journal of Soil Contamination*, v.8, p. 343-364, 1999.
- PLASSCHE van de, E.; HOOP van de, M.; POSTHUMUS, R.; CROMMENTUIJN, T. Risk limits for boron, silver, titanium, tellurium, uranium and organosilicon compounds in the framework of EU Directive 76/464/EEC. *RIVM-National Institute of Public Health and the Environment*, report 601501005: The Netherlands, 1999.
- PRADO, H. *Solos do Brasil: gênese, morfologia, classificação, levantamento, manejo agrícola e geotécnico*. 3. ed. Piracicaba: ESALQ/USP, 2003.
- PRIMAVESI, A. *O manejo ecológico dos solos: agricultura em regiões tropicais*. 5. ed. São Paulo: Nobel, 1982.

- QUINÁGLIA, G. A. *Protocolo analítico de preservação de amostras de solos para determinação de metais e estudo de caso*. 2001. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- QUINÁGLIA, G. A. *Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista*. 2006. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; ANDRADE, J.C. (Ed.). *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001.
- RAIJ, B.van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A; FURLANI, A.M.C (Ed.). *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*. Campinas: Instituto Agrônomo e Fundação IAC, 1996. (Boletim técnico, 100).
- RAIJ, B.van. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral de solos. *Bragantia*, v.28, p.85-112, 1969.
- RANKAMA, K.; SAHAMA, T.G. Geochemistry. Univ. Chicago Press, 1950 apud MINERAIS DO PARANÁ S.A - MINEROPAR. *Geoquímica do solo-Horizonte B: Relatório Final do Projeto*. Curitiba: MINEROPAR, 2005.
- RONOV, A.B.; YAROSHEVSKY, A.A. Earth's crust geochemistry. In: FAIRBRIDGE, R.W. *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1972.
- RÖMBKE, J., BREURE, A.M., MULDER, C., RUTGERS, M. Legislation and ecological quality assessment of soil: implementation of ecological indication systems in Europe. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.62: p.201-210, 2005.
- ROSA, E. de F.F. da; STÜPP, J.J.; AMARANTE, C.V.T. do; CAMPOS, M.L.; MAFRA, A.L. Teores de cobre no solo em pomares de macieira conduzido sob os sistemas convencional e orgânico de produção no sul do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 32, 02-07 Ag., 2009, Fortaleza. *Anais*. Fortaleza: SBCS, 2009. 1 CD-ROM.
- ROVERS, H.; CAMARGO, O.A; VALADARES, J.M.A.S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.7, p.217-220, 1983.
- RUSSO, A. de S. *Estimativa da vulnerabilidade de aquíferos utilizando sistemas de informação geográfica e geoestatística - UGHRI - PCJ*. 2009. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SÃO PAULO, ESTADO DE. Lei Nº 13.577, de 8 jul.2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. *Diário Oficial do Estado [de] São Paulo* (DOE), São Paulo: Imprensa Oficial do Estado, 2008.

- SCHULZE, D.G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.) Minerals in soil environments. 2. ed. In: Madison: SSSA, 1989 apud MEURER, E. J. *Fundamentos de química do solo*. 3.ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006.
- SNELLER, F.E.C.; KALF, D.F.; WELTJE, L.; WEZEL van, A.P. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Rare Earth Elements (REEs). *RIVM-National Institute for Public Health and the Environment*, report 601501011: The Netherlands, 2000.
- SOARES, M. R. *Coefficiente de Distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo*. 2004. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- SOUZA, J.L. de; FERREIRA, F.J.F. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, U e Th) da quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatados. *Brazilian Journal of Geophysics*, v. 23 p. 251-274, 2005.
- STEIGUER, J. E. de. *The age of environmentalism*. New York: McGraw-Hill, 1997.
- TAKATA, M.K.; SAIKI, M. Análise por ativação com nêutrons de tecidos ósseos medular e cortical de animais. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 5, 15-20 out., 2000. Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, 2000. 1 CD-ROM.
- TILLER, K.G. Heavy metals in soil and their environmental significance. *Advances in Soil Science*, v.9, p.113-142, 1989.
- TURRA, C. *Elementos químicos como critério de discriminação de citros orgânicos de convencionais*. 2005. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- TURSKI, R.; WÓJCIKOWSKA-KAPUSTA, A.; KUKIER, U. Barium balance in a lysimeter experiment. In: Pr. Kom., 110, Warszawa, PTG, 1989, 74, Poland, apud KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3.ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. *Plant and Soil*, v.267: 191-206, 2004.
- URE, A.M.; BARROW, M.L. The elemental constituents of soils. In: BOWEN, H. J.M. (Ed.) Environmental Chemistry, Roy Soc Chem. Special report series, London, 1982 apud CANTONI, M.; ABREU, C. A. de; SILVA, R. de O.; COELHO, R. M. Teor total de arsênio em amostras de solo do Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 32, 02-07 Ag., 2009, Fortaleza. *Anais*. Fortaleza: SBCS, 2009. 1 CD-ROM.
- UNITED STATES - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. *SW 846*: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils (method 3051), 1994. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf>. Acesso em: 23/10/2008.
- VALADARES, J. M.A. S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: cobre total. *Bragantia*, v. 34, p.125-132, 1975.

- VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, v. 34, p.133-139, 1975.
- VASCONCELLOS, M.B.A. Radioquímica e Análise por Ativação. São Paulo: IPEN/CNEN-SP, jun-ag, 2008 (Disciplina Radioquímica e Análise por Ativação, curso de pós-graduação do IPEN - *notas de aula*).
- VASCONCELLOS, M.B.A.; BODE, P.; PALETTI, G.; CATHARINO, M.G.M.; AMMERLANN, A. K.; SAIKI, M.; FÁVARO, D.I.T.; BYRNE, A.R.; BARUZZI, R.; RODRIGUES, D.A. Determination of mercury and selenium in hair samples of Brazilian Indian populations living in the Amazonic region by NAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 244, p. 81-85, 2000.
- WEDEPOHL, K.H. (Ed.). Handbook of geochemistry. New York: Springer-Verlag, 1978 apud ADRIANO, C. D. *Trace elements in terrestrial environments*. 2.ed. New York: Springer Verlag, 2001.
- WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Metal movement in sludge-amended soils: a nine-years study. *Soil Science*, v.143, p.124-131, 1987.
- WINTER, M. *WebElements*. Disponível em: <<http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements>> Acesso em: 05 jul. 2009.
- ZENG, Q. J.; ZHU, G.; CHENG, H.L.; XIE, Z.B.; CHU, H.Y. Phytotoxicity of lanthanum in rice in haplic acrisols and cambisols. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.64, p.226-233, 2006.