

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA E AMBIENTAL

DISSERTAÇÃO

**Metais Pesados em Solos de Áreas de Produção
Intensiva de Hortaliças em Petrópolis – RJ.**

TAINARA FERRUGEM FRANCO

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E
AMBIENTAL**

**METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREAS DE PRODUÇÃO
INTENSIVA DE HORTALIÇAS EM PETRÓPOLIS-RJ**

TAINARA FERRUGEM FRANCO

Sob a Orientação do professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

Co-Orientação da professora

Erica Souto Abreu Lima

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de Concentração em Meio Ambiente.

Seropédica, RJ.
Fevereiro de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F825m Franco, Tainara Ferrugem, 1989-
METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREAS DE PRODUÇÃO
INTENSIVA DE HORTALIÇAS EM PETRÓPOLIS-RJ / Tainara
Ferrugem Franco. - 2019.
80 f.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral
Sobrinho.

Coorientadora: Erica Souto Abreu Lima.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL, 2019.

1. Metais pesados. 2. Poluição Ambiental. 3.
Agroquímicos. 4. Agricultura de montanha. I. Sobrinho,
Nelson Moura Brasil do Amaral, 1956-, orient. II.
Lima, Erica Souto Abreu, 1984-, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. CURSO
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL.
IV. Título.

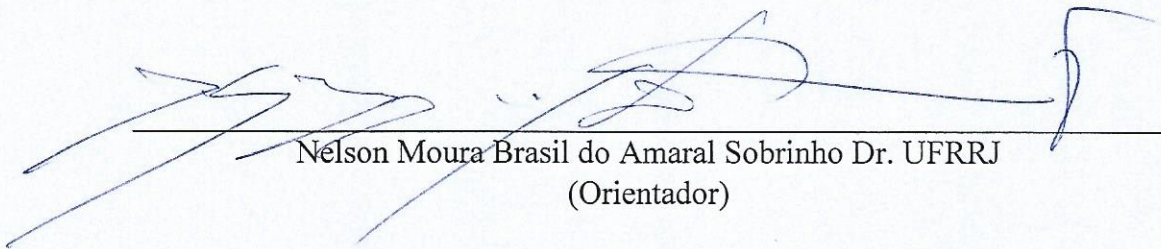
O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) 0 Código de Financiamento 001.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL

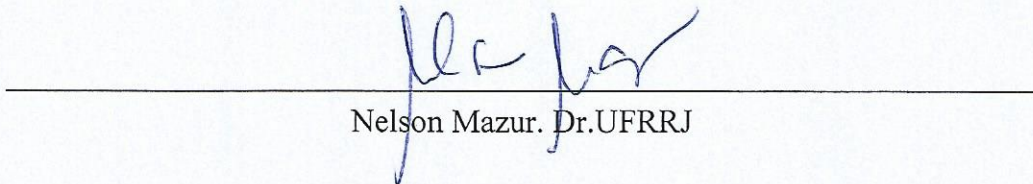
TAINARA FERRUGEM FRANCO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, área de Concentração em Meio Ambiente.

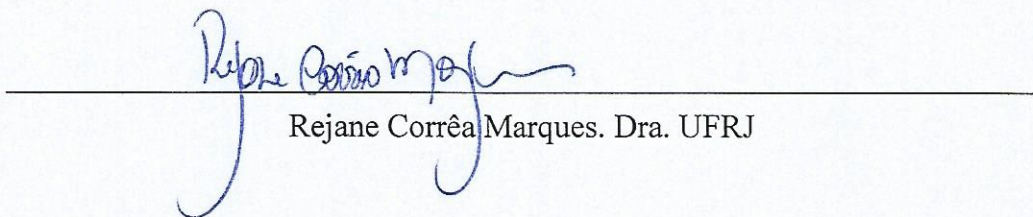
DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 26/02/2019



Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho Dr. UFRRJ
(Orientador)



Nelson Mazur. Dr.UFRRJ



Rejane Corrêa Marques. Dra. UFRJ

A minha avó Almerinda (in memoriam) e meu avô Ruy.
A minha mãe pelo exemplo de força, dedicação e superação.
Ao meu padrasto Luciano pelo incentivo, orientação e conselhos.
Ao meu amigo e companheiro Amarildo.
A todas as mulheres pela coragem da luta por igualdade.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela oportunidade da vida e presença constante em minha vida;

A toda a minha família que estava presente com apoio e carinho, em especial minha mãe que sempre sonhou e contribuiu para que eu pudesse ter as melhores oportunidades da vida;

Ao meu namorado e a família Miranda que me acolheram e incentivaram nesta caminhada;

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental e todos os professores pela oportunidade, paciência, ensinamentos e apoio a pesquisa;

À FAPERJ e CAPES pela concessão de apoio financeiro;

Aos Professores Nelson M. B. do A. Sobrinho e Erica Souto Abreu Lima pela confiança, orientação, paciência e pelo exemplo de profissionalismo e dedicação a ser seguido;

Aos produtores e seus familiares que cederam suas propriedades para a avaliação.

Aos companheiros do Laboratório de Química e Poluição do Solo, onde tive oportunidade de aprimorar meus conhecimentos na área de solos, troca de experiências, amizade, convívio, companheirismo, dedicação e parceria no desenvolvimento deste trabalho;

Aos agrônomos Dra. Adriana França e Dr. Jair Guedes, pela amizade, companheirismo e excelência na realização dos seus trabalhos;

A todos os amigos da turma de mestrado e as pessoas que tive a oportunidade de conhecer no alojamento da Pós-Graduação, que em muitos momentos compartilharam as alegrias, angústias da ausência da família e os contratemplos da pós-graduação;

Ao Centro de Toxicologia e Saúde Ambiental da Universidade Federal de Rondônia, em especial a Professora Rejane Corrêa Marques que me deu a oportunidade e incentivo de iniciar na pesquisa, pelos ensinamentos e abertura de novos horizontes como professora, orientadora e amiga;

Aos amigos que tive a oportunidade de conhecer no ICMBio e aos moradores da Reserva Extrativista Barreiro das Antas pelo apoio no início da carreira profissional e a oportunidade de aprendizado;

Aos membros da Banca Examinadora, pela atenção, principalmente, pelas críticas e sugestões que fizeram enriquecer este trabalho;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

BIOGRAFIA

Tainara Ferrugem Franco, filha de Cledi Regina Ferrugem e Mario Aparecido Batista Franco, nasceu no dia 13 de abril de 1989, na cidade de Campo Grande, MS. Ingressou na Universidade do Norte do Paraná (UNOPAR), em Porto Velho, RO, no ano de 2011, onde iniciou o curso de Tecnólogo em Gestão Ambiental, obtendo o título de Tecnóloga em Gestão Ambiental em agosto de 2013. No período de 2013 a 2017 trabalhou como chefe de Unidade de Conservação no Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio). Em fevereiro de 2017 iniciou o Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental na UFRRJ, sob orientação do professor Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho e co-orientação da professora Dra. Erica Souto Abreu Lima.

RESUMO

FRANCO, Tainara Ferrugem. **Metais pesados em solos de áreas de produção intensiva de hortaliças em Petrópolis-RJ**. 2019. Xf. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

O cultivo de hortaliças se destaca pelo uso intensivo de insumos agrícolas, devido à exigência nutricional em curto período de tempo e alta susceptibilidade a pragas e doenças. Este estudo teve como objetivo identificar os principais fatores responsáveis pelas alterações nos teores de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn nos solos sob cultivo intensivo de hortaliças em Petrópolis-RJ, bem como, avaliar a disponibilidade e a distribuição desses metais nas diferentes frações geoquímicas do solo, visando à caracterização da dinâmica desses elementos e possível potencial de contaminação dos solos. O trabalho foi realizado em propriedades familiares, que abrange a microbacia do rio do Jacó, Petrópolis-RJ, com produção intensiva de hortaliças. Amostras de solo, foram coletadas na profundidade de 0-20 cm, em 146 pontos localizados em 12 propriedades familiares. Para determinação dos teores dos metais pesados foi utilizada a metodologia da EPA 3050B (USEPA, 1996), a qualidade das análises de solo avaliada com amostra certificada NIST SRM 2709a, e o procedimento de fracionamento geoquímico dos metais com base no método BCR. Os extratos foram analisados respectivamente em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA). Com os dados foram calculados os teores pseudototais e biodisponíveis, e os índices de poluição (IP) para os metais pesados (Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn). Esses resultados foram confrontados com as características químicas dos solos, através da Análise de Componentes Principais (ACP), análise de agrupamento e a análise discriminante, usando o programa estatístico SAS versão 9.2 (SAS, 2010). Para a elaboração do mapa digital de elevação (MDE) e declividade, foi utilizado o programa ArcMap 10.1 do pacote do sistema de informação ArcGis, e para SAGA Wetness Índice ou índice de umidade SAGA(TWI), o programa SAGA 2.5. Em geral, as áreas produtoras de hortaliças do município de Petrópolis apresentaram baixa contaminação pelos metais Cu, Zn, Pb, Mn e Ni, exceto para o elemento Cd que apresentou severa contaminação. Nas áreas que apresentam os menores valores de declividade e os maiores valores TWI, houve aumento nos teores da maioria dos metais, refletindo assim, a influência do relevo. A biodisponibilidade de todos os elementos (Cu, Zn, Pb, Mn e Ni) está relacionado com a prática de manejo de solo adotada nas áreas, como a aplicação intensiva de adubação fosfatada, potássica e orgânica. De maneira geral, o manejo inadequado do solo, a aplicação intensiva de adubação fosfatada, potássica e orgânica e o relevo, foram as variáveis que mais influenciaram no enriquecimento e biodisponibilidade de metais pesados no solo.

Palavras-chave: Agroquímicos. Poluição. Agricultura de montanha.

ABSTRACT

FRANCO, Tainara Ferrugem. **Heavy metals in soils of intensive vegetable production areas in Petrópolis-RJ.** 2019. Xf. Dissertation (Master in Agricultural and Environmental Engineering). Institute of Technology, Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

The cultivation of vegetables outstands for the intensive use of agricultural inputs, due to the nutritional requirements in a short period of time and high susceptibility to pests and diseases. The aim of this study was to identify the main factors responsible for Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb and Zn, changes in soils under intensive horticulture traits in Petrópolis-RJ. In addition, this work evaluated the availability and distribution of these metals in the different geochemical fractions of the soil, aiming to characterize the dynamics of these elements and prospective soil contamination potential. The study was carried out in family farms, which includes the Jacó River microbasin, Petrópolis-RJ, with intense horticulture activities. Soil samples were collected at a depth of 0-20 cm in 146 sites located in 12 family farms. The EPA 3050B methodology (USEPA, 1996) was followed to determine heavy metals contents, the quality of the soil analyzes were evaluated with NIST certified sample SRM 2709a, and the geochemical fractionation procedure of the metals based on the BCR method. The extracts were analyzed respectively in an Atomic Absorption Spectrometry (AAS) apparatus. The pseudototal and bioavailable contents, as well as the pollution index (PI) for heavy metals (Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb and Zn), were calculated based on EEA data. These results were compared with the chemical characteristics of soils, using Principal Component Analysis (PCA), clustering analysis and discriminant analysis, using the statistical software SAS version 9.2 (SAS, 2010). The digital elevation map (DEM) and slope was elaborated using ArcMap 10.1 software of the ArcGIS information system package, and SAGA 2.5 software was used for SAGA Wetness Index or topographic wetness index SAGA (TWI). In most cases, the horticulture areas of the municipality of Petrópolis presented low contamination by metals Cu, Zn, Pb, Mn and Ni, except for the element Cd that presented severe contamination. In the areas with the lowest slope and the highest TWI values, there was an increase in the contents of most metals, reflecting the influence of landform. The bioavailability of all the elements (Cu, Zn, Pb, Mn and Ni) is related to soil management practices in the studied areas, such as the intensive application of phosphate, potassium, and organic fertilizers. Overall, the landform, inadequate soil management, intensive application of phosphate, potassium and organic fertilization, were the variables that have most influenced the enrichment and bioavailability of heavy metals in soils.

Keywords: Agrochemicals. Pollution. Mountain agriculture.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais de métodos utilizados de extração sequencial de metais pesados em solos.	11
Tabela 2. Valores de referência de metais pesados (mg kg^{-1}), por grupo, para os principais solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.	16
Tabela 3. Categorias de contaminação com base nos valores do Índice de Poluição (IP).	16
Tabela 4. Taxa de recuperação dos metais pesados em solos de referência padrão NIST SRM 2709a (San Joaquin Soil) e amostra padrão do Laboratório de Química e Poluição do Solo (LQPS), obtido pelo método EPA 3050B.	18
Tabela 5. Porcentagem das respostas dos produtores sobre o manejo das áreas estudadas. Petrópolis, 2017.	19
Tabela 6. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis destinos numéricos de grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.	24
Tabela 7. Teores médios, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo dos grupos 1, 2 e 3 de amostras de solos da microbacia do rio do Jacó.	27
Tabela 8. Teores médios, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos teores pseudototais de metais pesados dos grupos 1, 2 e 3 de amostras de solos da microbacia do rio do Jacó.	28
Tabela 9. Teores médios, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos índices de poluição de metais pesados dos grupos 1, 2 e 3 de amostras de solos da microbacia do rio do Jacó.	29

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Locais de coleta de amostras de solo destacados em marcador amarelo, nas propriedades, na microbacia do rio do Jacó, Petrópolis (RJ). 12
- Figura 2.** Aporte em gramas por hectare de Metais Pesados em Adubo Mineral e Orgânico (A) metais: Ni, Co, Cr, Cd e Pb; (B): Cu, Mn e Zn. 21
- Figura 3.** Dendograma obtido pela Análise de Agrupamento para definição do número de grupos formados. 23
- Figura 4.** Médias padronizadas dos teores pseudototais de metais pesados e dos atributos do solo nos três grupos formados pela análise de agrupamento. 25
- Figura 5.** Médias padronizadas dos índices de poluição (A), dos teores biodisponíveis de metais (B) e dos índices topográficos (C), nos três grupos formados pela análise de agrupamento. .. 26
- Figura 6.** Locais de coleta de amostras de solo destacados em marcador verde (Grupo 1), amarelo (Grupo 2) e vermelho (Grupo 3), nas propriedades, na microbacia do rio do Jacó, Petrópolis (RJ). 32
- Figura 7.** Distribuição percentual dos metais nas diferentes frações geoquímicas em função dos grupos formados na análise de agrupamento. 34
- Figura 8.** Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 entre teores pseudototais e biodisponíveis de Cu (A), Zn (B), Pb (C), Mn (D) e Ni (E). 37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Aspectos Sobre a Área de Estudo	3
2.2 Agrotóxico na Produção de Hortaliças	3
2.3 Metais Pesados.....	4
2.3.1 Cádmio	5
2.3.2 Cobre	6
2.3.3 Cromo	6
2.3.4 Níquel	7
2.3.5 Chumbo	7
2.3.6 Zinco.....	8
2.3.7 Manganês.....	8
2.4 Interação de metais pesados no solo.	9
2.5 Fracionamento geoquímico.....	10
3. MATERIAL E MÉTODOS	12
3.1 Área de Estudo.....	12
3.2 Análises Laboratoriais de Solo	12
3.3 Índices de contaminação do solo e carga de poluição	14
3.4 Análises Estatísticas.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas	18
4.2 Caracterização da Área de Estudo: Avaliação das Respostas Obtidas no Questionário 18	
4.3 Aporte de Metais Pesados por Adubação Orgânica e Mineral	20
4.4 Caracterização dos Grupos Formados com Base na Análise de Agrupamento	22
4.5 Fracionamento Geoquímico de Metais	33
4.6 Análise de Componentes Principais entre Biodisponibilidade X Atributos do Solo.....	36
5. CONCLUSÃO	39
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
8. ANEXOS.....	54

1. INTRODUÇÃO

A região serrana é considerada o “cinturão verde” da região metropolitana do Rio de Janeiro e a segunda maior região produtora de hortaliças do Brasil (IBGE, 2006; IBGE, 2012). As condições climáticas, presentes nessa região, favorecem o cultivo de espécies de hortaliças exigentes em frio no inverno e de espécies exigentes em temperaturas amenas no verão, como couve-flor; tomate; couve; brócolis; repolho; salsa; coentro; alface; cenoura; beterraba, entre outros (MATOS, 2016b).

A área em estudo, compreende a Associação dos Produtores do Jacó, localizada no município de Petrópolis, distrito de Itaipava e em área de “amortecimento” do Parque Nacional da Serra dos Órgãos-RJ, em regime de agricultura familiar com áreas de produção, em geral, inferiores a três hectares, apresentando relevo muito acentuado, e histórico de cultivo de couve-comum e brócolis.

A horticultura convencional, é uma atividade agro econômica altamente intensiva em seus mais variados aspectos, abrange a exploração de muitas espécies de plantas, que engloba hortaliças de folhas, raízes, bulbos, tubérculos e frutos diversos. No entanto, ao adotar tecnologias baseadas no reducionismo (intenso uso de fertilizantes e defensivos agrícolas), que embora proporcionem lucros ao produtor rural, a curto prazo, pode acarretar danos ao meio ambiente e a saúde das gerações futuras a médio e longo prazo (TRANI et al., 2010).

Diversos trabalhos tem apontado que, as práticas de cultivos intensivos, realizadas em sequência ou intercalados por curtos períodos, associadas ao preparo convencional do solo e uso massivo de agroquímicos, podem levar ao acúmulo de elementos e/ou de compostos tóxicos em níveis indesejáveis nos solos agrícolas, causando degradação química do solo e contribuindo para a contaminação dos corpos d’água, do solo e das espécies produzidas (GIMENO-GARCÍA et al., 1996; PENDIAS & KABATA-PENDIAS, 2000; RAMALHO, 2000; CHEN, et al., 2015; MATOS, 2016; TÓTH et al., 2016; FREIRE, 2017).

A contaminação do solo por metais pesados é uma das preocupações mais urgentes no debate sobre alimento seguro e segurança alimentar no mundo (FAO, 2018; KONG et al., 2014). A qualidade dos alimentos e degradação das áreas produtoras, atualmente, são as maiores preocupações, tanto dos gestores públicos quanto dos próprios produtores agrícolas, que se veem com a responsabilidade de produzir cada vez mais alimentos com preços acessíveis e de forma sustentável (VIEIRA, 2011). Dessa forma, é de suma importância o monitoramento das áreas agrícolas, visto que, o aumento desses metais pesados no solo representa um problema ambiental que leva a riscos desconhecidos para as gerações futuras.

Para a avaliação da contaminação de uma área, geralmente, compara-se os teores totais de metais pesados encontrados em um solo com aqueles obtidos em condições naturais ou, com valores de referência (padrões) estabelecidos pela legislação vigente (FADIGAS et al., 2006). De modo geral, as normas sobre metais pesados se referem a quantidades ou teores máximos permitidos. No entanto, a simples determinação do teor total ou “pseudototal” de metais é um meio impreciso de quantificar o potencial risco ao ambiente e à saúde humana (SOARES, 2004). Uma vez que, determinado metal pode ser encontrado em elevada concentração em um solo sem causar danos ao ambiente, desde que ele faça parte da composição das partículas do solo ou esteja em forma não disponível para as plantas, não apresentando, neste caso, maiores riscos de contaminação.

A avaliação do potencial de risco e da toxicidade de metais pesados em solos requer a avaliação da biodisponibilidade do poluente, o que pode estar relacionado com sua mobilidade e distribuição entre as diferentes fases. Por exemplo, formas lábeis associadas às frações

hidrossolúvel, trocável e ácido solúvel podem representar pronta disponibilidade para movimentação em solos ou absorção por organismos, enquanto “pools” mais estáveis associadas a frações oxidadas ou de maior recalcitrância (residuais) apresentam baixa biodisponibilidade a curto e médio prazo (NASCIMENTO et al., 2003).

No sistema solo-água, esta distribuição (concentração) e mobilidade podem ser mensuradas por alguns parâmetros numéricos que são utilizados nas tomadas de decisões e para direcionar estratégias de prevenção ou remediação de áreas contaminadas (CETESB, 2001). Para a quantificação dos metais nas diferentes frações geoquímicas podem ser empregadas técnicas de extração utilizando reagentes específicos, em esquemas de extração simples e/ou sequenciais (DOS SANTOS et al., 2013).

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo identificar os principais fatores responsáveis pelas alterações nos teores de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn nos solos sob cultivo intensivo de hortaliças em Petrópolis-RJ, bem como, avaliar a biodisponibilidade e a distribuição desses metais nas diferentes frações geoquímicas do solo, visando à caracterização da distribuição desses metais tóxicos nos solos e o potencial de contaminação de corpos hídricos e transferência para a cadeia alimentar.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aspectos Sobre a Área de Estudo

A olericultura, praticada há mais de cem anos em algumas áreas da região serrana fluminense, é a atividade agrícola familiar de maior expressão no Estado do Rio de Janeiro, com cerca de 1662 unidades agrícolas sendo essa região a maior produtora do Estado, portanto também pode ser considerada importante representante da agricultura praticada nos ambientes de montanha brasileiros (ASSIS & AQUINO, 2010; GRISEL, 2012). Destaca-se a topografia muito acidentada da área com práticas de cultivo intensivo com preparo convencional do solo “morro abaixo” com uso de máquinas e implementos de uso comunitário impróprios ao relevo local.

Os ecossistemas de montanha funcionam como um termômetro às mudanças climáticas, devido ao relevo muito acidentado, solos rasos e da variabilidade geológica auxiliando como alicerce para as bacias hidrográficas e a boa qualidade da água (MACCHI, 2010; MARTINELLI, 2007). Para López Netto et al (2017), as principais ameaças constantes aos ambientes de montanha são: desmatamento, erosão, queimadas, perda da diversidade biológica, mineração, poluição e seca dos rios e nascentes, pressões da indústria, transporte e turismo, expansão urbana sem planejamento e a produção agrícola com tecnologia inapropriada.

A erosão tende a elevar os custos de produção com o escoamento superficial dos nutrientes, matéria orgânica, sementes e defensivos agrícolas, ainda a poluição e assoreamento dos recursos hídricos (MANZATTO, 2002).

O município de Petrópolis, subdividido em 5 (cinco) distritos (Petrópolis, Cascatinha, Itaipava, Pedro do Rio e Posse), abrange a escarpa da Serra do Mar, que constitui a transição entre a Baixada Fluminense e o Planalto, inserindo-se neste último a maior parte do município. Conserva e integra-se a parques nacionais e reservas biológicas: Parque Nacional da Serra dos Órgãos, Reserva Biológica de Araras, Reserva Biológica do Tinguá, Reserva Ecológica da Alcobaça, Zona de Vida Silvestre da Maria Comprida, Zona de Vida Silvestre de Araras e Parque da Serra da Estrela; além de possuírem dentro de seu sítio urbano, áreas de Mata Atlântica, tombadas pela União – a APA (Área de Proteção Ambiental) de Petrópolis (GONÇALVES, 1998).

O distrito de Itaipava, no município de Petrópolis, abrange a microbacia do rio do Jacó, afluente da Sub-Bacia rio Piabanha que drena para a bacia do rio Paraíba do Sul. Nesta microbacia, há uma comunidade estabelecida, denominada Jacó, que está inserida em um processo histórico, onde seus moradores originais eram funcionários da antiga Fazenda Santo Antônio, que ali permaneceram desenvolvendo atividades agrícolas, após disputa com o Parque Nacional da Serra dos Órgãos e a legalização de parte das terras da Fazenda. Em 1984, foram distribuídos 488 hectares fora dos limites oficiais, para ocupação desses agricultores familiares. Esta área localiza-se em área de amortecimento (entorno) do Parque Nacional, onde estão as nascentes das principais bacias hidrográficas fluminenses, constituindo importante manancial de abastecimento para os municípios do entorno (ICMBIO, 2008).

2.2 Agrotóxico na Produção de Hortaliças

As hortaliças são plantas que apresentam, em sua maioria, características bem definidas, tais como: consistência tenra (não lenhosa), ciclo biológico curto, exigência de tratamentos culturais intensivos, cultivo em áreas menores (em relação às grandes culturas), e utilização na alimentação humana ainda “in natura” (cruas), sem exigir prévio preparo industrial (FILGUEIRA, 2000).

Com modelo produtivo em larga escala, utiliza-se de grandes quantidades de agroquímicos, para a correção da fertilidade do solo e para o controle de pragas, doenças e plantas daninhas. Aplicação de quantidades indiscriminadas favorece a intoxicação de produtores rurais, presença de resíduos nos vegetais e contaminação da água e do solo.

O termo agroquímico é utilizado para designar, de modo geral, os produtos químicos utilizados nas culturas, como fertilizantes, pesticidas, fungicidas, inseticidas, herbicidas, entre outros.

Em Decreto nº4.074, de 04 de janeiro de 2002, no artigo 1º inciso IV, foi definido o termo agrotóxico como:

“(...) produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002).”

Conforme o Dossiê Abrasco (2012), o uso de fungicida por área plantada (ha) com hortaliças no Brasil é de 8 a 16 vezes superior do que o utilizado na cultura de soja. Algumas pesquisas realizadas pelo IBGE em 1990 e 1995 em alguns municípios da Região Serrana e da bacia do Paraíba do Sul, demonstraram utilização intensiva e continuada dos agroquímicos no cultivo de hortaliças, em média de utilização de 14,10 kg/ha de agrotóxicos, com fator agravante de 43,5 % dos princípios ativos utilizados estão classificados nas classes extremamente e altamente tóxicas (RIBEIRO, 2002). Os principais objetivos do uso desses agroquímicos são o aumento do suprimento de nutrientes, a correção do pH do solo e a proteção das lavouras através do controle de doenças e pragas (MATOS, 2016).

Os agrotóxicos são classificados quanto à ação em inseticidas, fungicidas, herbicidas e outros grupos. Os inseticidas possuem ação de combate aos insetos, larvas e formigas. Pertencem aos grupos químicos: organofosforados, carbanatos, organoclorados e piretroides. Os fungicidas possuem ação de combate a fungos. Os principais grupos químicos são: 1) Etileno-bisditiocarbamatos (Maneb, Mancozeb, Dithane, Zineb, Tiram); 2) Trifenil estânico (Duter, Brestan); 3) Captan (Ortocide, Merpan); 4) Hexaclorobenzeno.

Os produtos herbicidas combatem plantas invasoras, indesejáveis na agricultura. Grupos químicos: 1) Paraquat (Gramoxone); 2) Glifosato (Round-up); 3) Pentaclorofenol; 4) Derivados do ácido fenoxiacético (2,4-diclorofenoxiacético, 2,4,5-triclorofenoxiacético, a mistura de ambos tem o produto comercial Tordon); 5) Dinitrofenóis (Dinoseb e DNOC). Os outros grupos de agrotóxicos são os raticidas (combate a roedores), acaricidas (ácaros), nematocidas (nematoides), molusquicidas (moluscos, basicamente o caramujo da esquistossomose) e fumigantes (são de combate a insetos e bactérias) (VINHA et al., 2011).

Como os fertilizantes, fungicidas e inseticidas não são suficientemente purificados durante o processo de manufatura, geralmente, contém diversas impurezas como os elementos tóxicos cádmio, chumbo, níquel, arsênio, entre outros (NÚÑEZ et al., 1999). Outros elementos-traço também, frequentemente, fazem parte dos componentes ativos de fungicidas, como cobre, zinco e manganês (ARAÚJO, 2014; MARKOVSKA et al., 2009).

2.3 Metais Pesados

O termo metal pesado é usado para definir elementos metálicos e não metálicos presentes no ambiente que apresentem densidade atômica superior a 6 g cm⁻³ e número atômico

maior que 20, que estejam associados à toxicidade a seres vivos, à poluição e à contaminação ambiental. Estes correspondem, na sua grande maioria, aos metais de transição da tabela periódica (AMARAL, 1992; TAN, 2009). Para muitos pesquisadores esse termo é considerado impróprio do ponto de vista químico por também envolver elementos químicos não metálicos como: arsênio, selênio entre outros (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Alguns pesquisadores têm proposto o termo de metais tóxicos.

No solo os metais pesados acumulam-se principalmente na camada superficial (de 0-20cm), sua disponibilidade e fitotoxicidade dependem de reações no complexo rizosférico envolvendo processos de trocas entre a solução do solo, a planta e microrganismos, da concentração do metal, do pH, teor de argila, matéria orgânica e da presença de outros íons (BENAVIDES et al., 2005; SCHUTZENDUBEL & POLLE, 2002; DAS et al., 1997).

Os danos da contaminação ocorre quando a quantidade do metal exposto ao ambiente supera a capacidade do solo em retê-lo, dessa forma pode ser absorvido pelas plantas ou carregado para os lençóis freáticos, contaminando as águas (BERTOLI, 2011; FERNANDES et al., 2011). A sobrevivência das espécies que crescem em solos contaminados é relacionada à capacidade de tolerar, e não de anular, a toxicidade do elemento contaminante (BAKER, 1981).

A redução da concentração de metais no solo, pode diminuir por processos como: lixiviação, absorção por plantas ou erosão. Os metais possuem uma meia vida prolongada, favorecendo a entrada dos metais pesados na cadeia alimentar, realizada através de mecanismos de transferência de contaminantes do solo para as plantas, o que torna imprescindível um monitoramento de áreas agrícolas contaminadas (PENDIAS & KABATA-PENDIAS, 2000; SCOLMEISTER, 1999).

A bioacumulação, nos seres humanos, atinge o sistema nervoso e órgãos hepáticos (fígado e rins) e, ainda, o grau de toxicidade depende da solubilidade, do transporte, da absorção pelas células e de reações químicas com outros metais (BENAVIDES et al., 2005; CHANEY & OLIVER, 1996; STOHS & BAGCHI, 1995).

2.3.1 Cádmio

O cádmio, tem densidade de $8,6 \text{ g cm}^{-3}$, é um dos metais pesados que mais têm sido estudado nos últimos anos, apesar de ser relativamente raro, é altamente tóxico, não encontrado em estado puro na natureza (MALAVOLTA, 1994; SOUZA et al., 2009). Quando encontrado em concentrações relativamente altas em áreas naturais, agrícolas ou de mineração, está presente como contaminante vinculado a aplicações maciças de herbicidas e, ou fertilizantes (PEREIRA et al., 2002; SHAH et al., 2001).

Nos perfis de solo, o Cd está normalmente concentrado em horizontes superficiais, por ter maior teor de matéria orgânica nessa região, podem ficar fortemente adsorvidos neste horizonte durante a ciclagem da vegetação e mesmo em baixas concentrações é absorvido pelas raízes das plantas e pode se acumular também em outras partes vegetais contribuindo para sua presença na cadeia alimentar. A solubilidade do Cd em solução do solo é influenciada principalmente pelo pH, teor de argila, composição da fração argila em óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, matéria orgânica, que reduzem a concentração do íon livre de Cd na solução do solo (ALLOWAY, 1995; REDJALA et al., 2009; STERCKEMAN et al., 2011).

Fertilizações fosfatadas sucessivas e corretivos como calcário podem incrementar as quantidades de cádmio em solos e plantas, o que pode resultar em impactos no ambiente pela contaminação de águas superficiais e subsuperficiais, possibilitando a entrada deste metal na cadeia alimentar (ALLOWAY, 1995; CARVALHO, 2011; GIMENO-GARCÍA; ANDREU; BOLUDA, 1996; MARCHIORI JR, 2003; OLIVEIRA JUNIOR, 2001).

O Cd pode afetar os processos importantes ocorridos nas plantas, incluindo o transporte de água, metabolismo do nitrogênio, a fosforilação oxidativa na mitocôndria, fotossíntese e clorofila, além do impacto negativo na saúde humana (DJEHALI et al., 2005; FENG et al., 2010; LÓPEZ-MILLÁN et al., 2009).

Nas águas naturais o cádmio é encontrado principalmente no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão, a adsorção ao sedimento aumenta proporcionalmente com o aumento do pH e a partir de um pH maior ou igual a 7,0 praticamente todo metal é adsorvido (GUEDES, 2009).

2.3.2 Cobre

O cobre é um elemento químico essencial para os seres vivos e tem várias aplicações, de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) requerido para o funcionamento de importantes sistemas enzimáticos, e efeitos adversos à saúde têm sido relatados tanto em decorrência de sua deficiência como de seu excesso (WHO, 1998).

O tipo de solo, aliado às práticas agrícolas que proporcionem alterações de pH (acidez aumenta a solubilidade de cobre) e perda de matéria orgânica (MO) do solo, facilitam a mobilidade desse elemento e, conseqüentemente, a contaminação do lençol freático (ALVA & HUANG et al., 2000; KABALA & SINGH, 2001; KARATHANASIS, 1999).

Alexandre & Szikszay (1999), estudando a contaminação de solos e água do lençol freático por metais pesados provenientes de herbicidas e fungicidas, na região vitícola de Jundiá-SP, observaram que na camada superficial do solo a matéria orgânica era a principal responsável pela retenção do Cu.

Embora Cunha Filho (2013), em trabalho realizado com metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas produtoras na zona da mata de Pernambuco, verificou que o Cu apresentava correlação positiva e significativa com a matéria orgânica na camada de 0-20 cm e correlacionou-se positivamente com cádmio, chumbo, níquel, cromo e zinco, nas camadas de 0-20 cm e de 20-40 cm, e na camada de 40-60 cm apenas com cádmio, chumbo, cromo, zinco e ferro. O que indica que o Cu pode estar em outras formas no solo, como hidrossolúvel trocável ou ligado a óxidos de ferro e manganês, além de ser fornecido ao solo pelas aplicações de fungicidas e adubos orgânicos.

Portanto, o melhor meio para mitigar problemas de alta concentração de cobre no solo é diminuir as aplicações de fungicidas a base de cobre (Sulfato de Cobre, Cuprozeb, calda bordalesa) e fertilizantes; a quantidade adicionada anualmente, o que requer cuidados com as doses; número de aplicações por safra; concentração de cobre na calda; e substituição da calda bordalesa por outros insumos menos contaminantes (CUNHA FILHO, 2013; VIEIRA, 2011).

2.3.3 Cromo

O cromo é um metal tóxico, nos solos existe predominantemente na forma insolúvel. Sua biodisponibilidade no solo é influenciada por diversos fatores, entre eles: o teor de óxidos de ferro, manganês e alumínio, tipo de solo, teor de matéria orgânica e, principalmente, pelo pH do solo (EPA, 1998; BIELICKA et al., 2005; KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Uma vez que a matéria orgânica desse meio converte o cromo solúvel para forma insolúvel podem causar diversas alterações (PANDA & CHOUDHURY, 2005).

Em cultivos onde o revolvimento do solo ocorre apenas na camada de 0 a 20 cm é normal encontrar maior concentração de Cr na camada mais superficial, pois este elemento está presente principalmente na forma de óxido insolúvel de baixa mobilidade no solo e possui grande afinidade por óxidos de ferro presentes no solo, sendo dificilmente lixiviado (NASCENTES, 2006; SANTOS, 2009).

No entanto, é comum entre os produtores de hortaliças ao revolverem o solo, sempre que colhem a cultura, podendo chegar a uma profundidade de 50 cm, o que explica a presença do Cr também em profundidade. Esses teores de Cr são provenientes, possivelmente, de adubações minerais e aplicações de esterco bovino (SUSZEK et al., 2007). Adubos fosfatados apresentam teores de Cr (MALAVOLTA, 1997).

2.3.4 Níquel

O níquel é o 24º metal em abundância na crosta terrestre, as mais importantes fontes de níquel estão na forma de sulfeto de níquel (ALLOWAY, 1995). O níquel é um elemento que ocorre associado a carbonatos, fosfatos e silicatos, sendo estável em solução, e capaz de migrar por longas distâncias (PENDIAS & KABATA-PENDIAS, 2000).

Nos solos está distribuído entre a matéria orgânica como óxido amorfo e a fração argila dependendo do tipo de solo; influenciado pelo pH do solo, pois com sua elevação há menor disponibilidade do metal; altamente influenciado pela umidade, podendo ser lixiviado do mesmo para as águas subterrâneas e, assim atingir lagos e rios; as chuvas ácidas contribuem para a mobilização do níquel dos solos, a concentração aumenta com a profundidade indicando alta mobilidade (BERTON, 1992; CASTRO, 2002).

Conforme Costa (2009), sugeriu que a redução dos teores de Ni em áreas cultivadas em relação aos teores naturais das áreas de referência pode ocorrer devido à remoção do Ni pelas culturas (absorção) ou pela lixiviação para as camadas mais profundas do solo, reforçado por Antoniadis & Tsadilas (2007), que afirmaram que o Ni é um elemento de alta mobilidade no solo.

2.3.5 Chumbo

Entre os metais pesados, o Pb é um poluente potencial que, se acumula nos solos e sedimentos. Considerado na lista da Agência de Proteção Ambiental dos EUA como o metal mais ameaçador, pois não é um elemento essencial nem benéfico para as plantas e animais, com acumulação no solo nos 10 cm iniciais do perfil, de fácil absorção e acumulação em diferentes partes, principalmente, quando complexado por ácidos orgânicos solúveis, provocando danos ao desenvolvimento das plantas (ABREU et al, 1998; ATSDR, 2008c; GUEDES, 2009; SHARMA & DUBEY, 2005; SILVA et al, 2018).

Acumula-se nas camadas superficiais do solo devido às altas quantidades de matéria orgânica (JOHNSON & PETRAS, 1998; SANCHEZ-CAMAZANO et al., 1998), podendo este acúmulo ser aumentado com contaminações antropogênicas (FUJIKAWA & FUKUI, 2001). Porém, Cunha Filho (2013) verificou que ocorre um aumento do Pb ao longo do perfil do solo, devido à prática de revolvimento do solo em profundidade.

Os solos têm alta capacidade para a imobilização de chumbo, devido a sua adsorção aos óxidos de Fe e Mn e a matéria orgânica, sendo esta responsável pela fixação observada do metal (GUEDES, 2009; LUI et al., 2006). O potencial do Pb biodisponível pode variar conforme as características dos diferentes solos e o teor absorvido acumulado nos tecidos das plantas é muito variável entre as espécies e variedades, e depende das propriedades fisiológicas da cultura e de fatores ambientais como o pH, tamanho das partículas do solo, capacidade de troca de cátions, matéria orgânica e disponibilidade de nutrientes (LIU et al., 2005; PERIS et al., 2008; SHARMA et al., 2007).

Os vegetais crescidos em ambiente contaminado podem absorver e acumular em quantidade excessiva o Pb potencialmente biodisponível, inclusive nas partes comestíveis (LIM et al., 2008; NOGUEIRA et al., 2007), as plantas constituem importante rota de transferência do Pb do solo sem apresentar sintomas visíveis de toxicidade ou mesmo redução na produção

(HONG et al., 2008; PIECHALAK et al., 2002), tornando-se motivo de grande preocupação devido à toxicidade desse metal para a saúde humana e dos animais (WANG et al., 2006).

2.3.6 Zinco

O metabolismo do zinco está correlacionado com o de vários elementos químicos essenciais, como cobre e ferro e, também, de metais tóxicos não essenciais, como cádmio e chumbo (WHO, 2002b) sendo que estes deslocam e substituem o zinco nas hemeenzimas e nas metalotioneínas, respectivamente (GOYER, 1997).

Devido ao Zn ser quimicamente semelhante ao Cd, em função dessa característica pode substituí-lo em várias reações metabólicas ou competir pelos mesmos sítios de absorção (HART et al., 2002; WELCH & NORVELL, 1999). Para o Zn e o Cu, o teor de carbonatos pode limitar a disponibilidade de ambos no solo, pode ser afetada pelo teor de fósforo no solo (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007; MCBRIDE, 1994).

As interações do Zn no solo dependem de propriedades como concentração e de outros íons na solução do solo, espécie e quantidade dos sítios de adsorção associados à fase sólida do solo, concentração dos ligantes capazes de formar complexos orgânicos com o metal, pH e potencial redox. Parece haver dois mecanismos de adsorção do Zn no solo, um em condições ácidas e outro em condições alcalinas. Em meio ácido a adsorção está associada a sítios de troca catiônica e, em meio alcalino, à quimiossorção, fortemente afetada pelos ligantes orgânicos (PENDIAS & KABATA-PENDIAS, 2000).

Os teores de Zn em solos cultivados aumentam anualmente de 0,5 a 1 mg Kg⁻¹ devido ao uso de fungicidas e fertilizantes que contém Zn na sua formulação. Os pesticidas, podem conter Zn em concentrações de até 25% e, possivelmente, aumentar as concentrações desse elemento no solo. Nos fertilizantes fosfatados as concentrações de Zn podem chegar a 501,45 mg kg⁻¹; em pedras calcárias, 10.450 mg kg⁻¹; e em esterco, até 15.250 mg kg⁻¹ (ALLOWAY, 1995; WEINGERL & KERIN, 2000). Pezzarossa et al (1993), trabalhando com aplicação de fertilizantes fosfatado em hortaliças, observaram aumento nos teores de Zn com o aumento das quantidades de fertilizantes aplicado.

2.3.7 Manganês

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, na forma particulada. No solo, suas concentrações dependem das características geotérmicas, das transformações ambientais dos compostos de manganês naturalmente presentes, da atividade de microrganismos e da incorporação pelas plantas (WHO, 1981; SILBER et al., 2009).

A erosão do solo é uma das mais importantes fontes naturais de manganês, apesar da insuficiência de dados que permitam avaliar a real contribuição deste metal proveniente de tal fonte. O manganês ocorre em quase todos os tipos de solo, na forma divalente ou tetravalente, participa de vários processos fisiológicos, vegetais e animais. Nos vegetais participa daqueles relacionados à respiração, sendo essencial para a enzima oxidante lactase. Sua deficiência pode afetar a agricultura no âmbito mundial (ATSDR, 2008c; MARTINS & LIMA, 2001).

Segundo Burt et al (2003), comparando teores de Mn em solos com e sem atividade antrópica, constaram não haver diferença no teor deste elemento em função da atividade humana, considerando-se este fato reflexo da relativa abundância e intensa dinâmica deste elemento, que possui diversos estados de oxidação no solo e cuja especiação é dependente do pH e potencial de oxi-redução.

Apesar da absorção do manganês ser apenas de 3 a 5%, os alimentos, além de constituírem as maiores fontes de manganês para a população em geral, são também a fonte

primária do metal absorvido. Boas fontes de manganês são os grãos integrais, leguminosas, nozes e chás. As frutas e hortaliças são fontes moderadamente boas (GALLAGHER, 2010; ROESE, 2008).

2.4 Interação de metais pesados no solo.

A transformação do solo é o resultado da ação conjunta do clima e da biosfera sobre a rocha matriz, em função do relevo e clima, que está em permanente transformação, ou seja, o solo é um material de composição dinâmica influenciada pela rocha matriz (CARVALHO, 1995). O acúmulo de metais nos solos agrícolas é frequentemente causado pelo uso repetitivo e em excesso de fertilizantes, fungicidas, pesticidas e resíduos orgânicos (GIMENO-GARCÍA et al., 1996; MARCHIORI JR, 2003).

Os fatores que governam a capacidade do solo em reter metais pesados são extremamente complexos, o que dificulta o seu entendimento e as possibilidades de previsões acerca do comportamento desses elementos, principalmente em longo prazo. Sabe-se que a maior ou menor mobilidade dos metais pesados será determinada pelos atributos do solo, como teores e tipos de argila, pH, capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica entre outros, que influenciarão as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001).

Dentre os fatores determinantes nas dinâmicas dos metais está a capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo. A CTC está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e nos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Uma elevada CTC proporciona uma maior retenção, através da formação de complexos de esfera externa, do metal no solo (RAIJ, 1969).

O pH afeta a distribuição química, mobilidade e disponibilidade de metais no solo. O aumento do pH resulta no aumento da CTC pela desprotonação dos grupamentos ácidos da matéria orgânica e da superfície dos óxidos, na formação de hidróxidos, carbonatos e fosfatos insolúveis com os metais e na complexação pela matéria orgânica (HARTER, 1983; ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS & ADRIANO, 1995; SODRÉ et al., 2001).

A matéria orgânica apresenta grande afinidade por metais presentes no solo, seu comportamento depende de características como o tamanho molecular, massa molar, estrutura e características de solubilidade, das condições de pH, podendo solubilizar ou imobilizar metais e sua eficiência depende principalmente de sua forma coloidal. A natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal. A quelação poderá manter o metal em solução, favorecer o transporte ou torná-lo indisponível pela precipitação e envelhecimento do complexo formado (KYZIOL et al., 2006; STEVENSON, 1994).

A interação entre formas químicas dos metais presentes na solução do solo, a superfície de argilominerais e colóides orgânicos do solo, denominada adsorção, é o processo químico que mais altera a disponibilidade de metais no ambiente. A adsorção em óxidos na forma de complexos de esfera interna tem sido considerada o principal fator responsável pela retenção de metais em solos, sobretudo nos oxidicos (MCBRIDE, 1994). A adsorção de metais à fase sólida controla as concentrações de íons metálicos e de complexos na solução do solo e exerce influência na absorção destes metais pelas raízes das plantas (ALLOWAY, 1995).

Com relação à adsorção ou complexação de metais por substâncias húmicas dois aspectos merecem destaque: i) interação metal-ligante ocorre principalmente por meio de reações de sorção entre o metal e os ácidos orgânicos com baixo peso molecular, como resultado de uma íntima associação, ao nível molecular, entre o metal e um ou mais grupos funcionais das substâncias húmicas ou ligante; ii) constante de estabilidade dos complexos formados, que

relaciona as substâncias orgânicas com os metais, permitindo o entendimento da afinidade entre ambos e uma percepção sobre o destino do metal no ambiente (DA SILVA MARTINS et al., 2011; JEONG et al., 2007).

O estado de oxidação e redução (potencial redox) varia bastante no solo e interfere na distribuição dos metais, influenciado naturalmente pelo teor de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), enxofre (S), manganês (Mn) e ferro (Fe) e por metais como arsênio (As), prata (Ag), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) (ALLOWAY, 1995).

Os processos de oxi-redução podem influenciar diretamente na especiação química dos metais no solo, por meio da mudança de estado de oxidação do metal ou, indiretamente, através da alteração no estado de oxidação de um elemento constituinte de um ligante orgânico ou inorgânico e que forma uma ligação química com o metal, afetando sua especiação, mobilidade, solubilidade e toxicidade. Os elementos arsênio, selênio e cromo são exemplos de elementos que mudam seu estado de oxidação com a mudança do potencial redox do solo (DA SILVA MARTINS et al., 2011).

O chumbo, cobre, zinco e níquel, apesar de não mudarem seu estado de oxidação, podem sofrer indiretamente com a mudança do potencial redox do solo pela forte associação com óxidos de Fe e Mn, que são susceptíveis a mudança de seu estado de oxidação. Em ambiente de redução, os óxidos de Fe e Mn se tornam mais solúveis, liberando os metais a eles adsorvidos (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS & ADRIANO, 1995).

2.5 Fracionamento geoquímico

Para uma melhor avaliação do potencial de risco de fitotoxicidade de metais pesados em solos é necessário analisar a biodisponibilidade do poluente. Esta é determinada pela mobilidade e pela razão de distribuição entre a raiz da planta, a solução do solo e a fase sólida do solo, que podem ser mensuradas por alguns parâmetros numéricos que são utilizados nas tomadas de decisões e para direcionar estratégias de prevenção ou remediação de áreas contaminadas (CETESB, 2001).

Para a determinação das formas químicas no solo foram desenvolvidos vários métodos de fracionamento, na sua grande maioria, baseados no método de Tessier et al (1979) desenvolvido para sedimentos de fundo de cursos d'água. São utilizados, extratores químicos simples que são colocados em sequência, em uma mesma amostra, para extrair frações específicas dos metais no solo. São empregadas técnicas de extração utilizando reagentes efetivos em solubilizar determinada forma química (proporção do metal que é solubilizado por um reagente específico). A sequência escolhida para os reagentes durante o fracionamento, a redistribuição e readsorção de metais em fases, e as condições experimentais da extração (tempo de agitação, temperatura, relação solo/extrator) influenciam na quantidade extraída (AMARAL SOBRINHO et al., 2009; MILLER et al., 1986; SANTOS et al. 2013).

A ausência de padronização das condições experimentais e os diferentes métodos de extração sequencial, são aspectos negativos que dificultam a comparação dos resultados de estudos de especiação na fase sólida, visto que, cada método pode utilizar um conjunto de reagentes associados às diversas frações, com possibilidade de provocar problemas relacionados à baixa seletividade dos extratores, a readsorção e redistribuição dos elementos (OLIVEIRA & MARINS et al, 2011; TESSIER et al, 1979).

Os principais métodos utilizados de extração sequencial de metais pesados são os descritos por: KELLER & VÉDY, 1994; MILLER et al., 1986; TESSIER et al., 1979 e o BCR – Community Bureau of Reference (URE et al., 1993). A seguir, segue a tabela 1 com as principais características de extração dos reagentes utilizados nos métodos citados.

Tabela 1. Principais de métodos utilizados de extração sequencial de metais pesados em solos.

Autor	Nº de frações	Extrator Principal	Fração
Tessier et al (1979)	5	Cloreto de Magnésio (MgCl_2 1 mol L^{-1})	Solúvel
		Ácido acético + Acetato de Sódio (CH_3COOH 1 mol L^{-1} + CH_3COONa 1 mol L^{-1} pH 5,0)	Trocável + adsorvida
		Cloridrato de hidroxilamina + Ácido acético ($\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ 0,04 mol L^{-1} + CH_3COOH 25% (v/v) + HNO_3 0,02 mol L^{-1})	Óxidos de ferro e manganês
		Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30 % (m/v) + HNO_3 20 % (m/v) + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,2 mol L^{-1})	Fração Orgânica
Miller et al (1986)	9	Água (H_2O)	Solúvel em água
		Nitrato de Cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol L^{-1})	Trocável em sal neutro
		Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 mol L^{-1})	Trocável específico
		Ácido Acético (CH_3COOH 0,44 mol L^{-1})	Ácido solúvel
		Cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ 0,01 mol L^{-1})	Óxido de manganês
		Pirofosfato de sódio ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 mol L^{-1})	Fração Orgânica
Keller e Vedy (1994)	6	Oxalato de amônio + Ácido etanodioico ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,175 mol L^{-1} + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 mol L^{-1})	Óxido de ferro amorfo
		Oxalato de amônio + Ácido etanodioico ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,175 mol L^{-1} + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 mol L^{-1})	Óxido de ferro cristalino
		Água (H_2O)	Solúvel em água
		(NaNO_3 0,1 mol L^{-1})	Sal neutro
		Cloridrato de hidroxilamina + Ácido Nítrico ($\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ 0,1 mol L^{-1} em HNO_3 0,01 mol L^{-1})	Óxido de manganês
		Cloridrato de hidroxilamina + Ácido acético ($\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ 0,1 mol L^{-1} + CH_3COOH 25% (v/v))	Óxido de ferro
Ure et al. (1993)	3	Acetileno + Ácido Nítrico (H_2C_2 30% (v/v) + HNO_3 0,02 mol L^{-1} - pH=2, T=85°, 2h)	Fração Orgânica
		Ácido Nítrico + Ácido fluorídrico (HNO_3 +HF – concentrados)	Fração Residual
		Ácido Acético (CH_3COOH 0,11 mol L^{-1})	Ácido solúvel
Ure et al. (1993)	3	Cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ 0,1 mol L^{-1} pH2)	Óxidos de ferro e manganês
		Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 8,8 mol L^{-1} + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol L^{-1} pH 2,0).	Fração Orgânica

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

O estudo foi conduzido em áreas de agricultores familiares localizadas na Associação de Produtores do Jacó, Distrito de Itaipava, Município de Petrópolis-RJ. As unidades produtivas da região caracterizam-se como pequenas propriedades, com relevo acentuado, e histórico de cultivo intensivo de hortaliças, como couve-comum e brócolis, sob manejo convencional, com uso de diversos agroquímicos e resíduos orgânicos.

Os locais de coleta foram selecionados consoante as propriedades familiares com cultivo de hortaliças em pleno período de produção. Amostras de solo, foram coletadas na profundidade de 0-20 cm, em 146 pontos localizados em 12 propriedades familiares (em média 2 glebas por propriedade, totalizando-se 24 áreas), com histórico e manejo diferenciado.

Os pontos foram georreferenciados (Anexo 1) com a utilização de um GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650. As coordenadas foram medidas em UTM (Universal Transversa de Mercator), o Datum usado foi o WGS 84 (World Geodetic System).

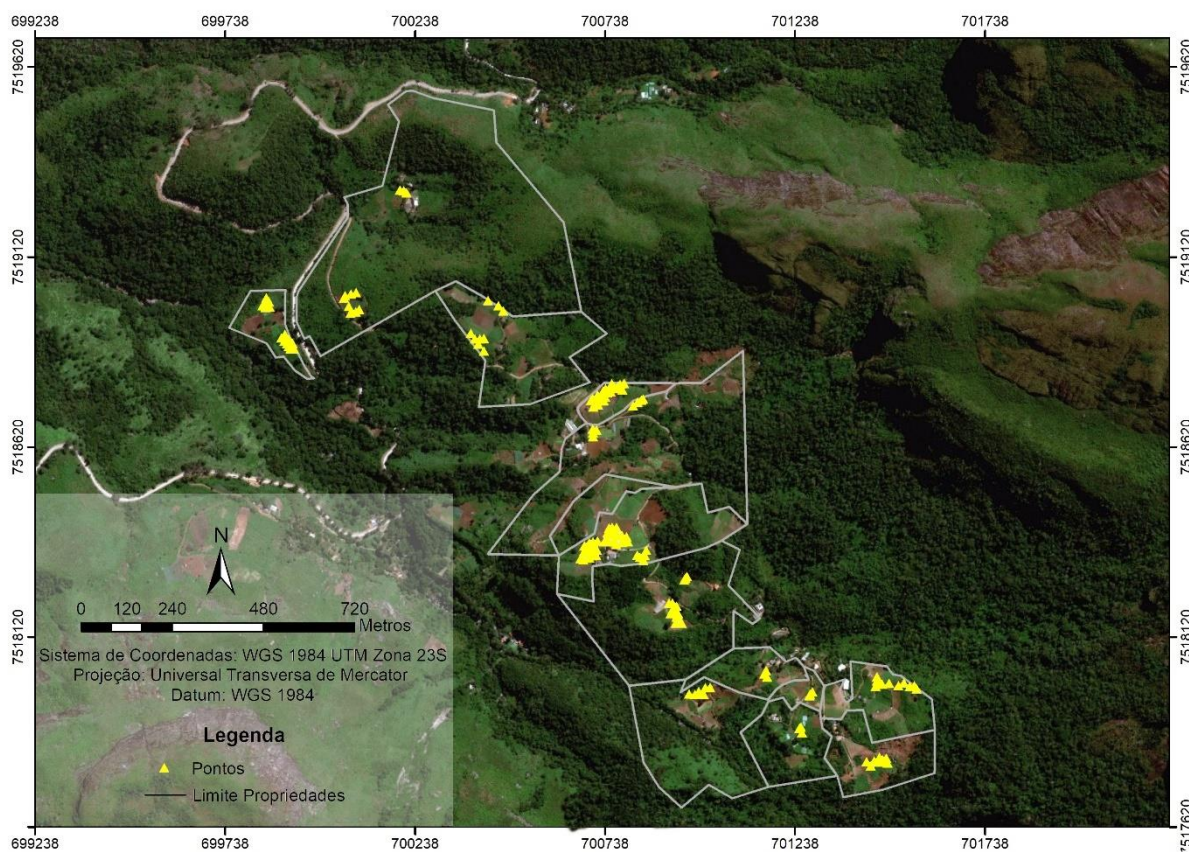


Figura 1. Locais de coleta de amostras de solo destacados em marcador amarelo, nas propriedades, na microbacia do rio do Jacó, Petrópolis (RJ).

3.2 Análises Laboratoriais de Solo

As amostras foram secas ao ar (TFSA), destorroadas e peneiradas em peneira de malha de 2 mm. Após o preparo, foram analisadas quanto ao teor de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (Corg), pH(H₂O), Ca, Mg, K e Al trocáveis, P assimilável, H+Al (acidez potencial), soma de bases, saturação por bases V(%) e CTC segundo a metodologia da Embrapa (DONAGEMMA et al., 2011).

Para determinação dos teores dos metais pesados foi utilizada a metodologia da EPA 3050B, descrita em USEPA (1996), que constituiu em colocar 1 grama de amostras de solo, em triplicata, em tubos de ensaio seguido de adição de 10,0 ml de HNO₃ (Ácido Nítrico) concentrado, levados ao bloco digestor a ± 95 °C por 15 minutos. Após foram adicionados mais 5,0 ml de HNO₃ concentrado e novamente levados ao bloco digestor a ± 95°C por duas horas. Os tubos foram retirados dos blocos digestores até esfriar ainda na capela (±15 minutos) e, posteriormente acrescentado 3,0 ml de H₂O₂ (Peróxido de Hidrogênio), suspendida a efervescência (±10 minutos), foram novamente levados ao bloco digestor a ± 95°C por duas horas. Em seguida, acrescentado 10 ml de HCl (Ácido Clorídrico) concentrado e permaneceram no bloco digestor a ± 95°C por 15 minutos. Logo após os extratos frios, foram avolumados a 50 ml de água destilada, passados por filtração lenta e armazenados em frascos tipo Falcon de polietileno.

Os brancos foram analisados seguindo a mesma metodologia das amostras, para cada bloco digestor, foram adicionados um branco com o mesmo processo de digestão. Para o controle de qualidade dos procedimentos analíticos, os resultados de metais foram comparados com a amostra certificada SRM 2709a *San Joaquim Soil* certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2010), que foram introduzidas nas análises aleatoriamente e com o mesmo tratamento que as amostras digeridas.

A determinação das concentrações de metais pesados nos extratos foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) utilizando equipamento da marca Varian, modelo 606 e modelo OPTIMA 3000 do laboratório de química e poluição do solo do Departamento de Solos da UFRRJ.

O procedimento de fracionamento geoquímico dos metais foi realizado com base no método BCR (Community Bureau of Reference) desenvolvido por URE et al. (1993), com pequenas modificações que consiste na inclusão da fração química extraída com água (hidrossolúvel). Nesse fracionamento são utilizadas as seguintes soluções:

- **Solução A:** água destilada e deionizada, determina os metais hidrossolúveis;
- **Solução B:** ácido acético 0,11 mol.L⁻¹, provoca mudança de pH e determina os metais solúveis em ácido fraco a pH 5, que quando avaliado a soma das duas frações é considerada a fase mais biodisponível, tendo em vista que os metais contidos na fase lixiviável podem ser liberados com a variação do pH;
- **Solução C:** cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol.L⁻¹ pH±2,0, determina os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro mais amorfos, são os principais controladores da fixação de metais;
- **Solução D:** peróxido de hidrogênio 8,8 mol.L⁻¹ estabilizado a pH±2,0 – 3,0, seguida pela
- **Solução E:** acetato de amônio 1,0 mol.L⁻¹ pH±2,0, ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis em níveis de traço ligados a esse componente.

As frações geoquímicas foram obtidas em 4 etapas, sendo elas:

1º Etapa: Adicionado 30 ml de solução A, sobre 1 grama do substrato em tubo de centrífuga, tipo Falcon e agitados em agitador de mesa horizontal por 1 hora a temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM resultando numa suspensão. A fase líquida foi retirada para outro tubo identificada individualmente com F1 e a parte sólida retida no tubo.

2º Etapa: Adicionado 40 ml de solução B, sobre o sólido retido no tubo e agitados em agitador de mesa horizontal por 20 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por

15 minutos a 3000 RPM resultando numa suspensão. A fase líquida foi retirada para outro tubo identificada individualmente com F2 e a sólida retida no tubo, foi lavada com água destilada para adicionar a próxima solução extratora. O procedimento de limpeza da matriz consiste em adicionar um volume de 10 ml de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugados para separação das fases. Esta suspensão resultante foi adicionada junto com a obtida anteriormente e completado o volume à 50 ml.

3º Etapa: Sobre o sólido retido no tubo, foi adicionado 40 ml de solução C e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM separando as fases sólida e líquida. A fase líquida foi retirada para outro tubo identificada individualmente com F3 e a sólida retida no tubo para repetição do procedimento de limpeza da segunda etapa e completados o volume até 50 ml.

4º Etapa: Foi adicionado 20 ml da solução D, ao sólido lavado na 3º etapa permanecendo por 1 hora em temperatura ambiente com agitação manual ocasional sob a capela. Após este período, as amostras foram levadas ao banho-maria a 85°C até a redução do volume a 2-3 ml. Em sequência deixar esfriar por ±10 minutos, adicional 45 ml da solução E e agitado por 20 horas. Completar com a solução E para 50 ml, seguindo com os procedimentos de centrifugação conforme descrito nas etapas anteriores e separação da fase líquida para outro tubo identificada individualmente com F4.

A fração residual (F5) foi obtida pela subtração entre os teores dos metais pesados pseudototais e o somatório das frações anteriores (CANDELARIA & CHANG, 1997; GISMERA et al., 2004; LICHT, 2001; SOUZA et al., 2015; TESSIER et al, 1979).

As concentrações de metais nas diferentes frações geoquímicas foram obtidas nos extratos por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) utilizando equipamento da marca Varian, modelo 606 e modelo OPTIMA 3000 do laboratório de química e poluição do solo do Departamento de Solos da UFRRJ.

3.3 Índices de contaminação do solo e carga de poluição

Para o diagnóstico da contaminação do solo por metais pesados, foi utilizado um índice que compara o valor atual com o valor de referência ou natural avaliando-se o seu enriquecimento ou empobrecimento no solo. O índice de poluição (IP) proposto por Wu et al., (2015) é determinado para cada metal pesado seguindo a (Equação 1), que representa a severidade da contaminação por metal pesado avaliado. O IP permite avaliar a distribuição da contaminação na região desejada e identificar locais conforme a intensidade das concentrações de metais pesados.

Equação 1

$$IP = \frac{C \text{ solo (Amostras)}}{C \text{ referência (Referência)}}$$

Onde:

- **C solo** é a concentração do metal pesado na amostra de solo do local avaliado;
- **C referência** refere-se à concentração de referência do metal pesado estabelecido para região, estado ou mesmo local de estudo (esses valores são geralmente obtidos em área de baixa ou nenhuma influência antrópica (KHAN et al., 2008).

Os valores de referência de qualidade (VQRs) empregado no presente trabalho foi estabelecido por LIMA et al (2018), conforme Tabela 2. Para o estabelecimento desses valores,

foi realizada uma análise de agrupamento, subdividindo-se as amostras em três grupos: Grupo 1 (G1), Grupo 2 (G2) e Grupo 3 (G3). Posteriormente, foi submetido à validação cruzada. A seguir, elaborou-se uma análise discriminante com o objetivo de criar modelos de classificação, em função dos atributos de solo responsáveis pela maior variabilidade dos teores de metais, obtendo-se 3 equações para cada grupo. O enquadramento no grupo onde a observação pertencerá é definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes. As categorias de contaminação com base nos valores do Índice de Poluição (IP) estão descritas na Tabela 3.

Tabela 2. Valores de referência de metais pesados (mg kg^{-1}), por grupo, para os principais solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.

Metais	G1			G2			G3		
	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90
Al	49,123	58,312	67,201	33,403	44,679	46,096	49,689	61,461	83,337
Cd	0,03	0,04	0,06	0,28	0,27	0,35	0,03	0,04	0,07
Co	11	17	22	11	11	19	3	4	7
Cr	46	59	65	26	40	41	17	26	32
Cu	26	32	42	21	27	29	7	9	14
Fe	38,041	43,239	47,822	21,870	26,027	27,069	27,689	33,787	39,019
Mn	477	736	912	531	526	1155	191	256	371
Ni	22	30	33	15	22	27	6	8	11
Pb	23	29	32	27	31	40	22	27	34
Zn	52	63	82	45	64	67	28	32	46

Fonte: LIMA et al. (2018)

Tabela 3. Categorias de contaminação com base nos valores do Índice de Poluição (IP).

$\text{IP} \leq 1$	Não contaminado
$1 < \text{IP} \leq 3$	Baixa contaminação
$3 < \text{IP} \leq 5$	Moderada contaminação
$\text{IP} > 5$	Severa contaminação

Fonte: WU et al., (2015)

3.4 Análises Estatísticas

A análise estatística descritiva dos teores de metais foi realizada por parâmetros de posição e de amplitude, através da planilha de cálculo do Microsoft® Office Excel®.

A fim de compreender os fatores que influenciam o enriquecimento dos metais nas áreas de produção, bem como, a sua distribuição geoquímica, os resultados obtidos foram confrontados com as características químicas dos solos, através da Análise de Componentes Principais (ACP). Além da ACP, também foram utilizados outros procedimentos multivariados, como a análise de agrupamento e a análise discriminante. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 9.2 (SAS, 2010).

Para a elaboração do mapa digital de elevação (MDE) e declividade, foi utilizado o programa ArcMap 10.1 do pacote do sistema de informação ArcGis, e para SAGA Wetness Índice ou índice de umidade SAGA(TWI), o programa SAGA 2.5.

Através do programa ArcMap 10.1 do pacote do sistema de informação ArcGis, elaborou-se o mapa digital de elevação (MDE), tomando como base o mapa de curva de nível da região de estudo. Que representa as altitudes da superfície topográfica agregada aos elementos geográficos existentes sobre ela, como cobertura vegetal e edificações. Além disso, também se obteve a covariável (Declividade), que tem o objetivo de demonstrar as inclinações de uma área em relação a um eixo horizontal.

Outra covariável também foi estabelecida, através do programa SAGA 2.5, denominada índice de umidade topográfica (TWI), o qual é usado para caracterizar a distribuição espacial de zonas de saturação superficial e conteúdo de água nas paisagens, assim a separação dos solos com caráter hidromórfico (SIRTOLI et al., 2008).

Como resultado, prevê para as células situadas em vales com uma pequena distância vertical a um canal de um maior potencial de umidade mais realista, o solo em comparação com o cálculo TWI padrão. Essas variáveis podem influenciar na dinâmica dos metais no solo pois, estão diretamente associadas ao relevo e a intensidade da enxurrada e transporte de solo da área de estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Recuperação dos Metais Pesados em Amostras Certificadas

Na Tabela 4, é apresentada a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos, que foi realizada através da comparação entre os resultados obtidos nas análises dos metais no material de referência SRM 2709a “San Joaquin Soil”, com os valores certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2010). Segundo Biondi et al (2011) é recomendado o cálculo da recuperação baseada nos valores médios obtidos para o lixiviado (*leachable concentrations*), uma vez que o valor certificado é obtido por digestão contendo ácido fluorídrico ou mediante utilização de fluorescência de raios-X. Os valores também foram comparados ao valor total dos metais analisados (Zn, Ni, Co, Cu, Cr, Pb, Cd, Fe, Mn e Al).

Tabela 4. Taxa de recuperação dos metais pesados em solos de referência padrão NIST SRM 2709a (San Joaquin Soil) e amostra padrão do Laboratório de Química e Poluição do Solo (LQPS), obtido pelo método EPA 3050B.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado ¹		Taxa de Recuperação ²		LD ⁵
		Total	Lixiviado	Total ³	Lixiviado ⁴	
-----mg kg ⁻¹ -----						
Zn	81,14	103,0 ± 4,0	79,0	78,8	102,8	0,06
Ni	44,32	85,0 ± 2,0	66,0	52,1	67,1	0,11
Co	10,50	12,8 ± 0,2	10,0	81,9	105	0,01
Cu	22,87	33,9 ± 0,5	27,0	67,5	84,7	0,01
Cr	43,19	130,0 ± 9,0	53,0	33,2	81,5	0,01
Pb	7,90	18,9 ± 0,5	9,2	41,8	85,9	0,08
Cd	0,40	0,37 ± 0,0002	0,40	107,8	100	0,003
Fe	18372,1	22000 ± 26000	24000	83,5	76,5	1,00
Mn	338	529,0 ± 18,0	420,0	63,9	80,5	0,02
Al	10282,45	13000 ± 17000	15000	79,1	69,0	2,29

¹ Valor certificado pelo NIST dos elementos em relação aos teores totais e lixiviados.

²³ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao total = (valor determinado/valor certificado total) x 100.

²⁴ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao lixiviado = (valor determinado/valor certificado lixiviado) x 100.

⁵ Limite de detecção (LD).

Em geral, os valores obtidos quando comparados aos valores lixiviados das amostras certificadas apresentaram recuperações superiores a 60%, indicando a eficiência do método. Os resultados comparados aos valores certificados da digestão total apresentaram recuperações superiores a 50% na maioria dos metais, exceto o Cr com recuperação de 33 % e Pb com 41%, quando comparados com os valores do lixiviado de Cr e Pb, os valores do foram Cr com 81% e Pb com 85% (Tabela 4).

4.2 Caracterização da Área de Estudo: Avaliação das Respostas Obtidas no Questionário

Simultaneamente às coletas de solo, foi realizada a aplicação do questionário (ANEXO 3) nas 12 propriedades, que dentre as informações obtidas destacam-se: tipo de hortaliça, cultivar plantada, agroquímicos aplicados, principais pragas e doenças que ocorrem na lavoura, entre outras. Com base nas informações (Tabela 5), foi possível identificar que,

aproximadamente, metade das propriedades não possuem suportes fundamentais como assistência técnica (58%) e análise da fertilidade do solo (50%).

Tabela 5. Porcentagem das respostas dos produtores sobre o manejo das áreas estudadas. Petrópolis, 2017

Variáveis	Sim (%)
Assistência Técnica	41,7
Preparo do solo convencional	87,0
Enxada rotativa	87,5
Irrigação por Aspersão	100,0
Análise de solo	50,0
Calagem	79,2
Cama de aviário	100,0
Adubação mineral (plantio)	62,5
Adubação mineral (cobertura)	91,7
Adubação verde	4,2 (Aveia preta e feijão)

A análise de solos é indispensável para a definição de quantidades adequadas de corretivos e fertilizantes, visando o pleno atendimento das exigências das plantas. Quando não realizada pode levar a erros significativos, que podem causar desequilíbrios nutricionais, contaminação do lençol freático e cursos d'águas, por excesso de N e P, e em última análise comprometimento à rentabilidade da atividade (CARDOSO et al., 2009). Porém, o custo de uma análise de solo é relativamente baixo se comparado ao elevado custo de corretivos e fertilizantes, que consomem parcela significativa nos gastos totais da produção agrícola.

No entanto, apesar da metade dos produtores não realizarem a análise de solo, cerca de 80% realizam calagem, sendo a aplicação na maioria das propriedades com distribuição à lanço, com posterior incorporação no solo. A calagem tem como principal objetivo neutralizar o alumínio tóxico presente na solução do solo, elevar o pH e aumentar o teor e a disponibilidade de Ca e Mg nos solos (CAIRES et al., 2004). Os efeitos da elevação do pH de solos contaminados com metais pesados incluem aumento nas reações de precipitação, de adsorção e de complexação pela matéria orgânica, o que reduz a disponibilidade e mobilidade desses elementos (PAPADOPOULOS & ROWELL, 1988).

O sistema de irrigação adotado em todas as propriedades é por aspersão. Em 87% das áreas avaliadas o preparo do solo para cultivo era realizado de modo convencional (aração + enxada rotativa), no sentido do pendente ("morro abaixo") e canteiros. A adubação mineral é realizada no plantio por aproximadamente 62% dos produtores e em cobertura por 91,7%. Os restos culturais, em 62,5% das áreas de estudo são incorporados por ocasião do preparo do solo, sendo o ideal a eliminação do local.

Todos os agricultores utilizam adubação fosfatada por ocasião do plantio. Segundo Filgueira (2008) o fósforo favorece o desenvolvimento do sistema radicular das hortaliças aumentando a absorção de água e de nutrientes e, conseqüentemente, aumenta a qualidade e o rendimento dos produtos colhidos. Entretanto, metais pesados como Cd, Cr, Pb e Hg, incluindo-se os micronutrientes Fe, Cu e Mn podem ser introduzidos na cadeia alimentar pela adição de fertilizantes, principalmente fosfatados

(SHARPLEY & MENZEL, 1987), pois esses metais podem estar presentes nos fertilizantes como impurezas.

A adubação com cama de aviário, é realizada por 100% dos agricultores. Com o aumento do preço dos fertilizantes minerais, cresce o interesse pelo aproveitamento mais racional de resíduos agropecuários, urbanos e industriais. Estes resíduos podem ser considerados fertilizantes orgânicos e representa uma alternativa ao uso de fertilizantes minerais (VITORINO et al., 2012).

A cama de aviário é utilizada como estratégia no manejo do solo nos sistemas orgânicos, por favorecer a manutenção da matéria orgânica do solo; promove o aumento da estabilidade de agregados, associado à redução da densidade do solo; auxilia a atividade dos organismos do solo na ciclagem de nutrientes; disponibilidade de nutrientes para as culturas; e da capacidade de troca de cátions (CTC) (ANDREOLA et al., 2000; BAYER & MIELNICZUK, 1999; FILSER, 1995). Entretanto, podem conter metais pesados (Cd, Cr, Pb, Ni, Cu e outros) na sua composição (VITORINO et al., 2012) conforme será discutido mais à frente.

A prática indiscriminada do uso de agroquímicos e resíduos orgânicos na agricultura, podem causar degradação química do solo, como resultado da acumulação de elementos e, ou, compostos em níveis indesejáveis (NÚÑEZ et al., 1999).

Estudos realizados por MOREIRA et al. (2002), em amostras de produtos da lavoura adquiridos no mercado distribuidor de Nova Friburgo, constatou contaminação por agentes anticolinesterásicos (33% em tomate, 40% da vagem e 20% do pimentão), procedentes de agroquímicos evidenciando a existência de resíduos indesejáveis nos produtos analisados, consumidos pela população local e da região metropolitana do Rio de Janeiro, entre outros estados.

Associado à adubação orgânica e mineral os produtores da microbacia do rio do Jacó utilizam inseticidas e herbicidas. Dentre os mais utilizados são os seguintes produtos e princípios ativos: Decis (Deltametrina); Lannate BR (Methomyl); Rumo WG (Indoxacarb); Connect (Imidacloprido + Beta-ciflutrina); Premio (Chlorantraniliprole); Provado 200 SC (Imidacloprido); Gramaxone 200 e Paradox (Dicloreto de paraquate); e Crucial (Glifosato).

4.3 Aporte de Metais Pesados por Adubação Orgânica e Mineral

Na figura 2 é apresentado o aporte em gramas por hectare de metais pesados provenientes da adubação orgânica e mineral utilizadas com base na média dos teores por ciclo de produção, quantificados nas propriedades agrícolas da região da microbacia do rio do Jacó, Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.

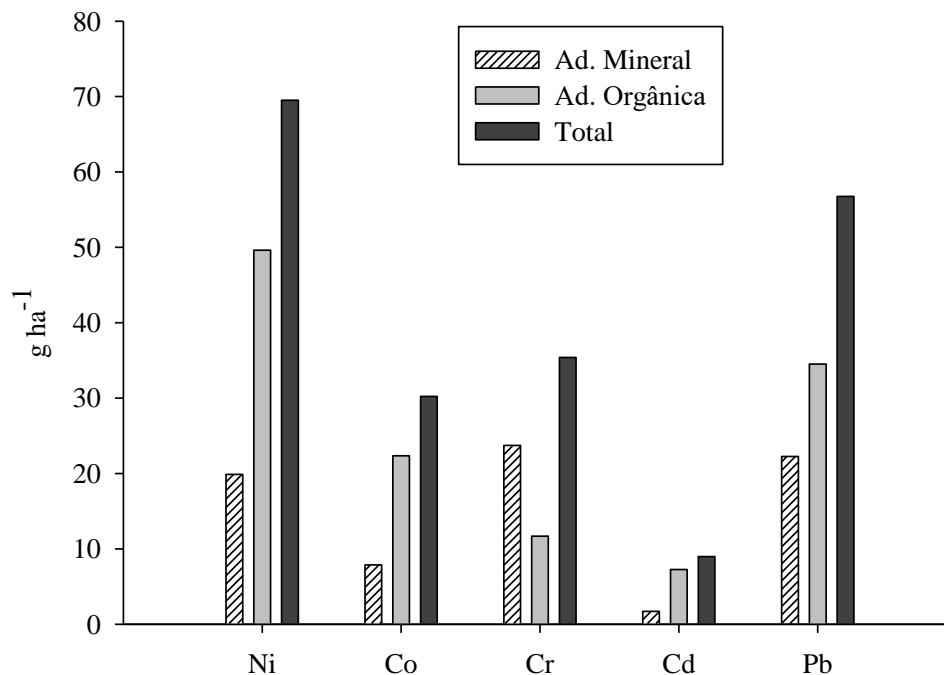
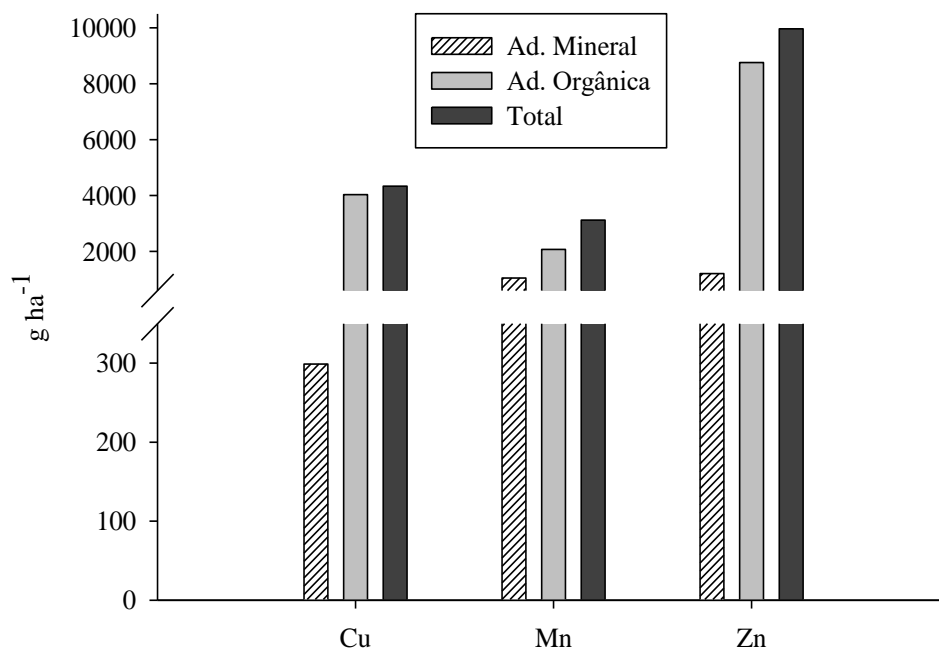
A**B**

Figura 2. Aporte em gramas por hectare de Metais Pesados em Adubo Mineral e Orgânico (A) metais: Ni, Co, Cr, Cd e Pb; (B): Cu, Mn e Zn.

Observa-se na Figura 2A e 2B que a adubação mineral apresentou o menor aporte para todos os metais Ni, Co, Cd, Pb, Cu, Mn e Zn, exceto para o Cr. Azzi et al. (2017) ao realizarem

a quantificação de metais pesados em fertilizantes fosfatados comercializados na região do leste do Mediterrâneo, observaram que o cádmio apresentou a maior concentração no superfosfato, enquanto o chumbo, o cobre e o zinco foram mais abundantes nos fertilizantes potássicos e fórmulas NPK, sendo estes os mais utilizados nas propriedades agrícolas da região da microbacia do rio do Jacó.

Estudos realizados por Campos et al., (2005) e Mendes et al., (2006) relatam que fosfatos naturais e fertilizantes fosfatados solúveis são as principais fontes de introdução de Cd. E os pesticidas, contribuem com a entrada de As, Cu, Zn e Hg (GUILHERME et al., 2005), principalmente os fungicidas.

A adubação orgânica utilizada por todos os produtores do nosso estudo é a cama de aviário. Este tipo de adubação orgânica apresentou o maior aporte para Ni, Co, Cd, Pb, Cu, Mn e Zn, conforme a Figura 2A e 2B. A adoção da adubação orgânica provenientes da produção animal é estimulado devido aos altos níveis de nutrientes, sendo uma alternativa para substituir e/ou reduzir o consumo de insumo agrícola; logo, diminuir os custos da produção (TESTA, 2018).

A composição da ração das aves é suplementada com nutrientes como fósforo, ferro e metais (Mn, Zn, Cu, e Se), o que contribui para o aumento do desempenho das rações e estimula o crescimento e ganho de peso. Por apresentarem baixa assimilação, são excretados através das fezes e urina, estando presentes no esterco (CODLING et al., 2008; RUTHERFORD et al., 2003).

É importante também destacar o uso de produtos antimicrobianos (antibióticos e quimioterápicos), tanto como promotores de crescimento, quanto pelo efeito curativo. Porém, a grande maioria destes produtos não é totalmente absorvida pelo frango, e assim, a cama de aviário pode apresentar resíduos destes antimicrobianos e/ou de seus metabólitos (HAHN, 2004).

A utilização de cama de aviário em doses superiores à sua necessidade, contribui para o aumento do risco de toxicidade por metais pesados, assim como para o acúmulo de fósforo e/ou lixiviação do nitrogênio às culturas, aos organismos da fauna edáfica e aquática. Alguns autores (DELAUNE et al., 2006; ROGERI et al., 2015; MACHADO et al., 2008), também verificaram que o aumento do teor de chumbo em folhas de alface e concluíram que a fonte mais provável desse metal tóxico nesse vegetal seria proveniente da cama de aviário e torta de mamona utilizados.

No município de Nova Friburgo-RJ, Matos (2016), evidenciou que dentre os diversos insumos analisados quando se compara os adubos minerais com o adubo orgânico (cama de aviário), a concentração máxima de Zn no adubo orgânico foi cerca de 7 vezes superior à dos adubos minerais, enquanto a concentração de Cu foi de 1,5 vezes.

4.4 Caracterização dos Grupos Formados com Base na Análise de Agrupamento

A análise de agrupamento foi realizada com base nos atributos químicos do solo (Ca, Mg, K, H+Al, Al, CTC, MO, pH, P, FeT e AlT) a partir de 146 amostras (Figura 3). Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendograma a distância de ligação de 0,024 que representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985), sugerindo a formação de até 10 grupos.

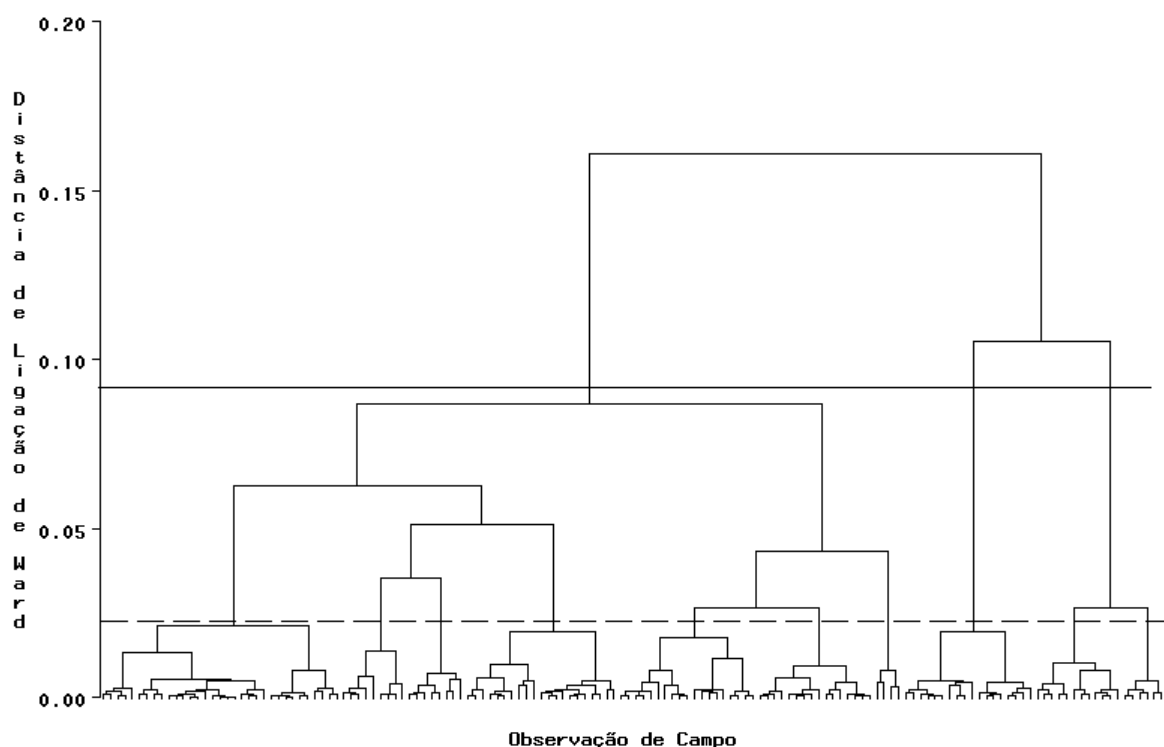


Figura 3. Dendrograma obtido pela Análise de Agrupamento para definição do número de grupos formados.

Para melhor aferir a escolha do número de grupos e avaliar a taxa de erro geral da distribuição das amostras, o resultado do agrupamento foi submetido à Validação Cruzada na Análise Discriminante (AD) (Tabela 6). Por meio da taxa de erro, observou-se que a formação com três grupos seria a mais adequada, pois apresentou a menor taxa de erro geral (2,15%) da distribuição das amostras. Logo, foram formados 3 grupos: Grupo 1 (G1) com 110 observações e Grupo 2 (G2) e Grupo 3 (G3) com 18 observações cada, totalizando 146 amostras.

A aplicação da AD, possibilita verificar a qualidade da distribuição e avaliar o grau de acerto na classificação das amostras entre os grupos, quando utilizadas com inter-relação entre atributos do solo e produtividade de cultivos apresentam potencial para o monitoramento de áreas onde se desenvolvem atividades agrícolas ou industriais (DE OLIVEIRA et al., 1998; FADIGAS et al., 2006; VALENTIN, 2000).

Tabela 6. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis destinos numéricos de grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo										Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	110	36	—	—	—	—	—	—	—	—	2,78%
3	110	18	18	—	—	—	—	—	—	—	2,15%
4	71	39	18	18	—	—	—	—	—	—	4,37%
5	33	38	39	18	18	—	—	—	—	—	5,87%
6	33	17	21	39	18	18	—	—	—	—	9,89%
7	33	17	21	35	4	18	18	—	—	—	7,36%
8	33	9	8	21	35	4	18	18	—	—	7,26%
9	33	9	8	21	35	4	18	12	6	—	4,75%
10	33	9	8	21	19	16	4	18	12	6	8,55%

Os dados padronizados (média igual a 0 e variância 1) dos atributos do solo, dos teores pseudototais e biodisponíveis de metais, dos índices de poluição (IP) e dos índices topográficos (TWI, Decliv e MDE), para cada grupo são apresentados nas Figuras 4 e 5.

Nas tabelas 7, 8 e 9 são apresentadas as análises descritivas, contendo média, mediana, desvio padrão e valores máximos e mínimos das variáveis analisadas anteriormente, para cada um dos três grupos.

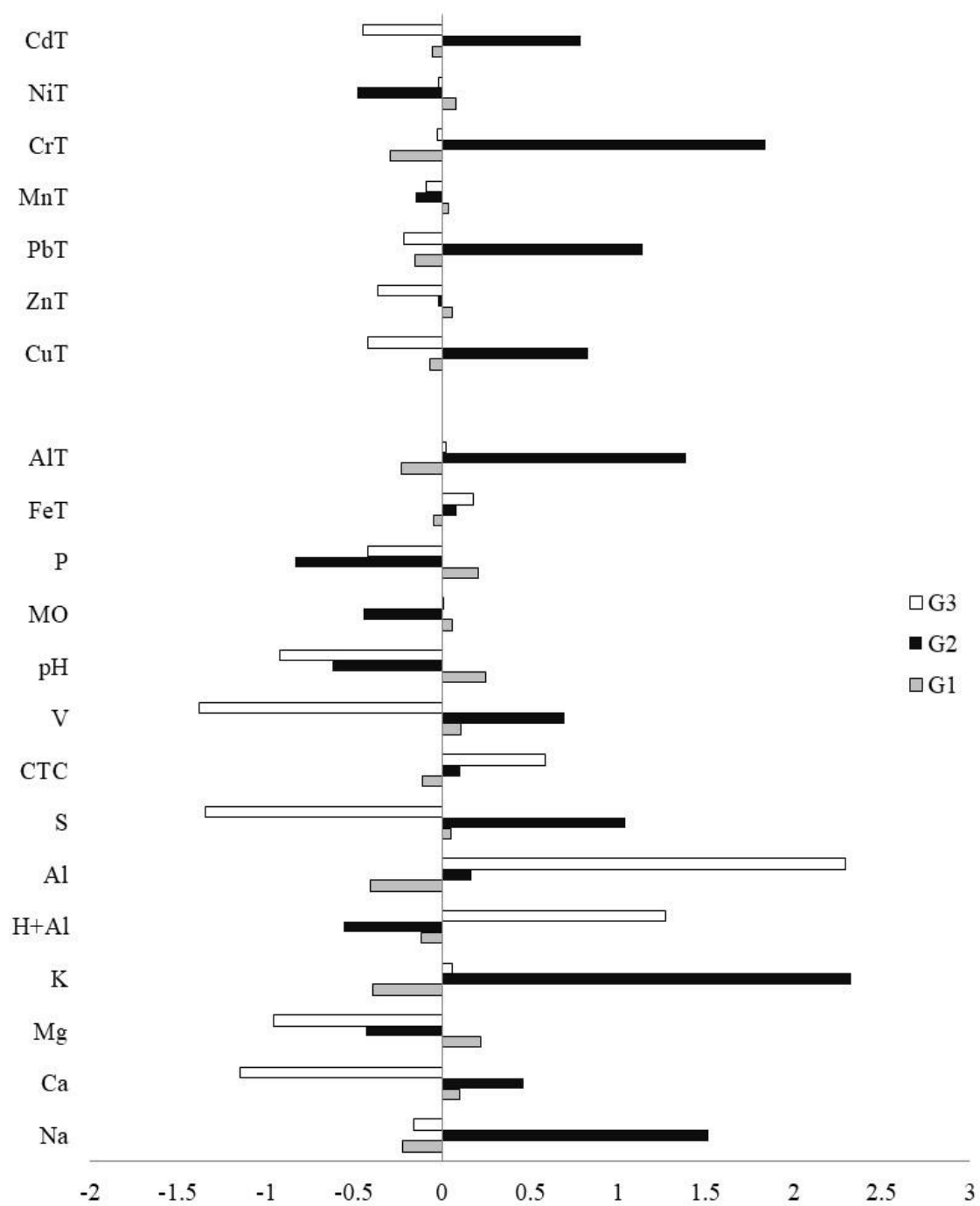


Figura 4. Médias padronizadas dos teores pseudototais de metais pesados e dos atributos do solo nos três grupos formados pela análise de agrupamento.

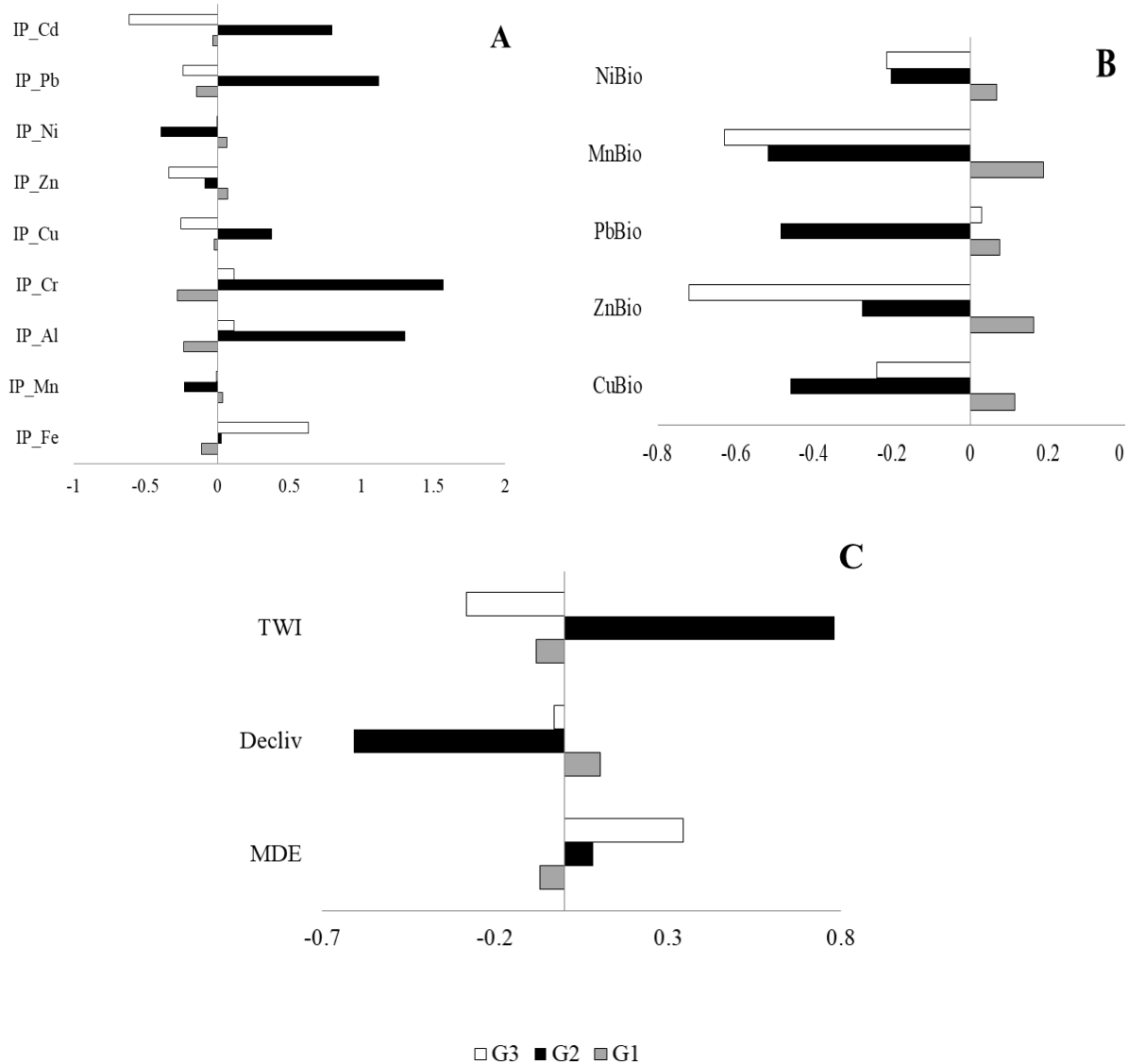


Figura 5. Médias padronizadas dos índices de poluição (A), dos teores biodisponíveis de metais (B) e dos índices topográficos (C), nos três grupos formados pela análise de agrupamento.

TWI - índice topográfico de umidade; Decliv - declividade; MDE – elevação.

Tabela 7. Teores médios, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo dos grupos 1, 2 e 3 de amostras de solos da microbacia do rio do Jacó.

GRUPO 1	Na	Ca	Mg	H+Al	Al	SB	CTC	V	M.O	pHágua	P	K
	----- cmolc dm ⁻³ -----					----- % -----			-	----- mg dm ⁻³ -----		
Média	0,07	3,98	3,35	8,25	0,03	7,83	16,08	50,57	2,86	5,47	96,44	166,07
Mediana	0,04	3,95	3,10	7,92	0,00	7,37	15,72	49,71	1,88	5,45	83,56	134,83
Des. Padrão	0,07	1,57	1,34	3,80	0,05	2,02	3,13	16,25	1,67	0,40	82,52	150,25
Mínimo	0,01	0,60	0,10	0,00	0,00	3,76	8,84	21,94	0,64	4,24	2,26	17,39
Máximo	0,34	7,90	8,10	17,82	0,28	13,13	24,61	103,27	6,50	6,79	483,51	700,62
GRUPO 2	Na	Ca	Mg	H+Al	Al	SB	CTC	V	M.O	pHágua	P	K
	----- cmolc dm ⁻³ -----					----- % -----			-	----- mg dm ⁻³ -----		
Média	0,20	4,58	2,49	6,48	0,13	10,26	16,74	60,88	2,02	5,12	14,58	1162,61
Mediana	0,20	4,50	2,50	6,77	0,10	10,61	16,88	59,05	1,51	5,15	8,25	1151,69
Des. Padrão	0,02	1,51	0,68	1,14	0,07	2,02	1,69	7,99	1,13	0,30	27,11	228,38
Mínimo	0,17	2,30	1,00	4,29	0,05	6,57	13,17	45,73	1,11	4,19	2,34	800,56
Máximo	0,27	7,90	3,50	8,58	0,30	13,79	19,28	73,51	4,78	5,48	121,26	1727,53
GRUPO 3	Na	Ca	Mg	H+Al	Al	SB	CTC	V	M.O	pHágua	P	K
	----- cmolc dm ⁻³ -----					----- % -----			-	----- mg dm ⁻³ -----		
Média	0,07	1,92	1,79	13,79	0,47	4,43	18,22	24,53	2,75	5,00	47,34	330,79
Mediana	0,02	1,60	1,50	14,19	0,45	4,56	18,47	24,24	1,91	5,00	38,51	286,02
Des. Padrão	0,08	0,83	0,72	2,79	0,16	1,42	2,99	7,22	1,51	0,14	38,04	211,36
Mínimo	0,01	0,60	1,00	9,57	0,25	1,51	13,49	9,63	1,14	4,67	1,50	32,92
Máximo	0,22	4,00	3,70	18,65	0,80	8,43	23,46	36,72	5,79	5,20	128,00	703,73

Tabela 8. Teores médios, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos teores pseudototais de metais pesados dos grupos 1, 2 e 3 de amostras de solos da microbacia do rio do Jacó.

GRUPO 1	CuT	ZnT	PbT	MnT	FeT	CrT	NiT	CdT	CoT	AlT
Média	13,83	54,58	19,36	144,44	26656,73	9,20	8,95	0,34	4,69	33669,00
Mediana	12,69	45,73	17,90	115,53	25882,00	8,41	6,23	0,22	4,96	32797,47
Des. Padrão	7,33	33,00	10,67	95,47	8516,94	3,34	8,70	0,29	1,83	6130,23
Mínimo	5,26	13,31	0,30	31,44	10356,97	3,91	0,02	0,00	1,19	22148,55
Máximo	49,83	181,94	47,07	458,64	48725,70	22,44	32,42	0,93	8,32	51577,22
GRUPO 2	CuT	ZnT	PbT	MnT	FeT	CrT	NiT	CdT	CoT	AlT
Média	20,32	51,91	34,00	127,39	27684,92	19,41	4,47	0,58	4,67	46215,63
Mediana	18,97	49,85	33,73	107,32	28119,40	20,45	3,98	0,58	4,46	43312,55
Des. Padrão	5,51	16,15	2,53	68,23	4369,53	3,33	1,31	0,07	1,23	8555,74
Mínimo	10,59	29,20	30,40	41,93	18564,98	8,49	2,82	0,40	2,17	32376,72
Máximo	30,91	78,83	39,07	289,39	35978,53	22,81	8,15	0,68	6,46	61381,88
GRUPO 3	CuT	ZnT	PbT	MnT	FeT	CrT	NiT	CdT	CoT	AlT
Média	11,33	41,61	18,60	132,76	28437,28	10,49	8,18	0,23	5,79	35650,34
Mediana	9,93	40,11	17,48	75,09	26976,41	8,63	6,49	0,14	5,81	36003,05
Des. Padrão	4,09	24,64	12,37	102,34	7973,66	4,25	5,86	0,24	2,24	7331,61
Mínimo	6,61	5,93	0,30	41,93	14007,68	6,67	2,95	0,00	2,32	25155,22
Máximo	18,94	111,28	43,23	343,11	46600,50	19,01	29,50	0,87	10,69	48770,38

Tabela 9. Teores médios, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos índices de poluição de metais pesados dos grupos 1, 2 e 3 de amostras de solos da microbacia do rio do Jacó.

GRUPO 1	IP_Fe	IP_Mn	IP_Al	IP_Cr	IP_Cu	IP_Zn	IP_Ni	IP_Pb	IP_Cd	IP_Co	MDE	Declividade	TWI
Média	0,640	0,221	0,587	0,177	0,553	0,962	0,431	0,673	8,035	0,352	1237,33	17,34	5,69
Mediana	0,621	0,169	0,561	0,153	0,417	0,780	0,209	0,617	4,583	0,312	1262,23	17,43	5,52
Des. Padrão	0,182	0,140	0,115	0,071	0,418	0,660	0,592	0,375	7,178	0,255	79,15	5,40	1,02
Mínimo	0,346	0,045	0,397	0,066	0,164	0,211	0,001	0,010	0,000	0,108	1064,92	3,13	3,90
Máximo	1,127	0,623	0,865	0,380	2,140	4,437	3,615	1,518	23,333	1,652	1349,75	28,26	8,42
GRUPO 2	IP_Fe	IP_Mn	IP_Al	IP_Cr	IP_Cu	IP_Zn	IP_Ni	IP_Pb	IP_Cd	IP_Co	MDE	Declividade	TWI
Média	0,665	0,184	0,800	0,357	0,712	0,867	0,185	1,174	13,899	0,319	1248,64	13,63	6,68
Mediana	0,663	0,160	0,727	0,347	0,621	0,834	0,133	1,149	14,583	0,286	1246,13	13,62	6,07
Des. Padrão	0,091	0,091	0,137	0,118	0,324	0,314	0,153	0,098	3,400	0,167	9,37	2,35	1,59
Mínimo	0,486	0,080	0,616	0,212	0,392	0,463	0,094	1,048	1,852	0,177	1239,04	8,95	4,68
Máximo	0,832	0,393	1,053	0,796	1,834	1,589	0,748	1,348	17,083	0,939	1280,59	17,74	10,50
GRUPO 3	IP_Fe	IP_Mn	IP_Al	IP_Cr	IP_Cu	IP_Zn	IP_Ni	IP_Pb	IP_Cd	IP_Co	MDE	Declividade	TWI
Média	0,773	0,215	0,635	0,215	0,461	0,716	0,396	0,635	3,927	0,447	1267,55	16,64	5,46
Mediana	0,754	0,195	0,598	0,206	0,323	0,695	0,267	0,603	1,574	0,397	1272,00	16,30	5,37
Des. Padrão	0,193	0,160	0,133	0,076	0,292	0,410	0,349	0,422	5,587	0,172	63,62	5,07	0,98
Mínimo	0,400	0,058	0,380	0,116	0,240	0,094	0,098	0,010	0,050	0,211	1155,46	8,04	4,50
Máximo	1,107	0,652	0,885	0,336	1,399	1,766	1,231	1,395	21,667	0,818	1358,82	24,57	8,15

O grupo 1 (G1), caracterizado pelo maior número de amostras (110), é composto pelas amostras de solo que apresentam os maiores valores de pH, MO, P e Mg e maiores teores pseudototais de Zn, Ni e Mn (Figura 4), conseqüentemente maiores IPs, destes metais (Figura 5). Este grupo também se destaca por apresentar os maiores teores biodisponíveis (fração solúvel – F1 + F2) de todos os metais analisados.

De acordo com a tabela 7, os valores de pH em água, para as amostras do G1, variaram entre 4,2 (solos ácidos) a 6,8 (valor próximo da neutralidade), sendo que a média foi de 5,5, caracterizando os solos da maioria das áreas em moderadamente ácido, ou seja, condição ideal para o plantio de diversas culturas. Este também foi o grupo que apresentou os menores teores de Al^{3+} (forma tóxica do alumínio), com valor médio de $0,03 \text{ cmolc dm}^{-3}$, valor dez vezes abaixo do nível crítico para o elemento ($0,3 \text{ cmolc dm}^{-3}$) adotado pelo Manual de Calagem e Adubação do Estado do Rio de Janeiro (FREIRE, 2013). Esses resultados ratificam as informações obtidas no questionário aplicado, evidenciando que a maioria dos produtores realizavam calagem em suas áreas.

O conteúdo de MO, apresentou média de 2,9 %, no entanto, ao avaliar o valor máximo observa-se que algumas áreas chegaram a valores acima de 6,0 % (tabela 7), valor ideal do ponto de vista agrônômico (KIEHL, 1979). Este maior conteúdo de MO, provavelmente, está associado a adubação orgânica realizada nessas áreas de produção, onde o principal resíduo utilizado é a cama de aviário, também conhecida como cama de frangos ou esterco de aviário.

A adubação orgânica com utilização de resíduos gerados na própria unidade rural, ou nas proximidades, é uma prática muito comum na condução de lavouras de pequenos agricultores da região Serrana (BRATTI, 2013). A utilização da cama de aviário como fertilizante é desejável economicamente, uma vez que representa um recurso interno da propriedade rural e é um resíduo contendo uma elevada concentração de nutrientes. Entretanto, do ponto de vista ambiental, existem grandes restrições ao seu uso, pois, quando não recebe um tratamento prévio adequado, este resíduo representa um potencial poluidor de solo e águas subsuperficiais.

Os maiores teores de P assimilável foram encontrados no G1 (Tabela 7), estando esses valores muito acima da classe de fertilidade considerada muito alta ($>30 \text{ mg dm}^{-3}$) para solos do Rio de Janeiro (FREIRE, 2013), com o valor médio de $96,44 \text{ mg dm}^{-3}$ e valor máximo de $483,51 \text{ mg dm}^{-3}$. Os fertilizantes fosfatados são utilizados para a correção da baixa disponibilidade de P, que limita o rendimento das culturas (MICÓ et al., 2006). No entanto, quando realizada de forma indiscriminada, representa uma fonte potencial de contaminação por metais pesados.

Ao avaliar os teores pseudototais dos metais no G1, pode-se perceber que apenas o elemento Ni apresentou, em algumas áreas (máximo de $32,42 \text{ mg kg}^{-1}$), valores acima do valor de prevenção (30 mg kg^{-1}) estabelecido pela Resolução 420 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2009). No entanto, quando avaliado a taxa média de enriquecimento dos metais, através do IP (Tabela 9), observa-se que apenas o elemento Cd apresentou valor médio acima de 5 (IP = 8,04), caracterizando uma severa contaminação (WU et al., 2015), todos os outros elementos apresentaram valores médios inferiores a 1. Entretanto, os elementos Zn e Ni, apesar de não apresentarem valores médios de IP acima de 1, quando analisado os teores máximos (4,44 e 3,61, respectivamente), estes indicaram uma moderada contaminação em algumas áreas.

Todavia, o principal destaque deste grupo, está associado a maior biodisponibilidade de todos os elementos (Figura 5B). Presume-se que a maior biodisponibilidade está relacionada ao manejo adotado nessas áreas, principalmente, ao uso indiscriminado de adubos fosfatados solúveis, que assim como outros fertilizantes possuem níveis consideráveis de cádmio, cromo,

níquel, chumbo e zinco, bem como, a adubação orgânica, responsável pelo maior aporte de metais nas áreas de produção.

Diversos trabalhos, têm demonstrado que a utilização de resíduos orgânicos na agricultura pode levar ao aumento da biodisponibilidade de metais no solo, e consequentemente, sua translocação para as plantas (ROVEDA et al., 2014; SILVA, 2019). Segundo Barber (1995), a formação de complexos organometálicos afeta a disponibilidade de cátions em duas vias opostas. A complexação por matéria orgânica insolúvel que reduz a biodisponibilidade, enquanto, o aumento pode estar relacionado com a capacidade de formar complexos organometálicos solúveis de elevada estabilidade, que irá influenciar a dinâmica dos metais no solo, tanto mantendo os metais adicionados pelo resíduo na solução do solo, como também, dessorvendo os MPs da fase sólida mineral para a solução (BARBER, 1995; BOLAN et al., 2011; PARDO; CLEMENTE; BERNAL, 2011; SILVA, 2019).

Devido ao seu baixo peso molecular e alto conteúdo de grupos funcionais, complexos metálicos de ácidos fúlvicos são mais solúveis que os de ácidos húmicos (STEVENSON, 1994). A habilidade de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos para formar complexos estáveis com íons metálicos pode ser atribuída ao seu alto conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo COOH, OH fenólicos, alcoólicos e enólicos e C=O (STEVENSON, 1994). Desta forma, levantou-se a hipótese de que a adubação com a cama de ave na região pode estar veiculando o metal para o sistema e favorecendo uma possível absorção e translocação para a parte aérea das plantas. No entanto, para confirmar a hipótese levantada, seria necessário realizar outras análises, como por exemplo, o fracionamento químico das substâncias húmicas da matéria orgânica do solo.

O grupo 2, é caracterizado pelos maiores teores de Na, K e Ca trocáveis, levando consequentemente, a maiores valores de soma de bases (S) e de saturação por bases (V%), também possui os maiores teores de CuT, PbT, CrT e CdT, assim como, de AlT. As áreas desse grupo parecem ser as mais influenciadas pelo relevo, apresentando os menores valores de declividade, e os maiores valores TWI. O maior acúmulo de bases trocáveis e da maioria dos metais nas partes mais baixas, pode estar associado ao arraste, das partículas mais finas, do solo pela enxurrada das partes superiores do relevo acumulando-se nas mais inferiores. Essas partículas transportadas e depositadas na parte mais baixa da paisagem, podem conter resíduos de agroquímicos adsorvidos nos colóides do solo, e metais como sais de Cd, Cu, Pb e Zn e compostos metal-orgânicos, que normalmente fazem parte de princípios ativos de vários agroquímicos (OWENS, 2005; ROSOLEN et al., 2009).

De acordo com a tabela 5, pode-se observar que os teores de K estão bem acima do valor considerado muito alto para este elemento ($> 135 \text{ mg dm}^{-3}$) (FREIRE, 2013), com o valor médio de $1162,6 \text{ mg dm}^{-3}$, mínimo de $800,6 \text{ mg dm}^{-3}$ e valor máximo de $1727,5 \text{ mg dm}^{-3}$. Sousa (2017), também encontrou elevados teores de K trocável nas áreas produtoras de tomate, no município de Nova Friburgo, na região Serrana, RJ. O mesmo autor, ressalta a utilização de forma indiscriminada de uma gama de insumos agrícolas por parte dos produtores dessa região, que vão desde agrotóxicos para o controle das pragas e doenças até fertilizantes para suprir a demanda nutricional das plantas de tomate (SOUSA, 2017). Os valores médios e máximos de Na e Ca, respectivamente, foram de $0,20$ e $0,27 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $4,58$ e $7,90 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$.

Ressalta-se que apesar do maior acúmulo desses metais, os resultados de IP do G2, indicam que há um pequeno enriquecimento das áreas de cultivo por estes metais (tabela 9), onde os valores de IP chegam a um valor no máximo de 2 (para o elemento Cu), indicando uma baixa contaminação segundo Wu et al., (2015).

O grupo 3, é o que apresenta o menor valor médio de pH, i.e. mais ácido (5,0) e os maiores valores de acidez potencial (H+Al) ($13,79 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e Al^{3+} ($0,47 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$),

parâmetros associados a acidez dos solos. Destaca-se os teores de alumínio trocável, na maioria das amostras de solo avaliadas, encontram-se acima do considerado prejudicial às plantas, i.e. fitotóxico ($0,30 \text{ cmolc.dm}^{-3}$) (FREIRE, 2013). Além disso, o G3 também foi o grupo que apresentou os menores teores de Ca e Mg trocável, indicando a falta de calagem nessas áreas, representada por uma pequena fração dos produtores que declararam não realizar tal prática (Tabela 5).

Em relação, aos teores pseudototais dos metais, observa-se que estas áreas apresentaram os menores teores de Cu, Zn, Pb e Cd, e os maiores de FeT e intermediários de AlT. Indicando, uma possível associação desses metais aos aluminossilicatos (caulinita) e aos óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al. Ou seja, os teores de metais presentes, possivelmente estão associados ao material de origem presente na região, que ao serem intemperizados liberam esses metais no ambiente.

Ademais, a maioria dos metais, exceto Cd, apresentaram os valores médios de IP abaixo de 1 e os máximos abaixo de 2, indicando que a maioria das áreas quando comparadas aos VRQs obtidos para a Região Serrana (LIMA et al., 2018), foram classificadas como não contaminadas, ou seja, com menor interferência antropogênica.

Na figura 6, podemos observar a distribuição dos pontos conforme os grupos correspondentes nas propriedades, de maneira que, compreendemos a influência das variáveis de elevação (MDE), declividade e a umidade topográfica (TWI) a partir da distribuição espacial com caráter hidromórfico, na dinâmica dos metais nos solos, a intensidade da enxurrada e transporte de solo da área de estudo.

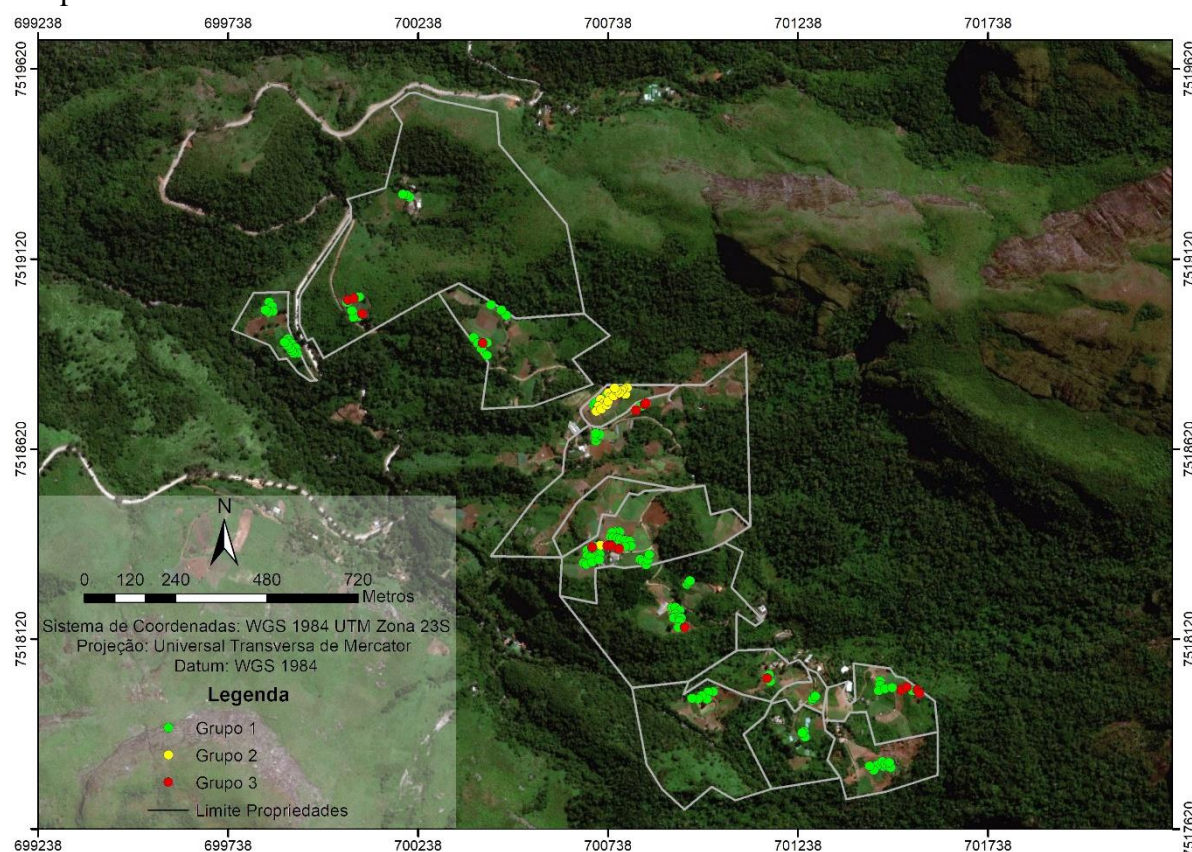


Figura 6. Locais de coleta de amostras de solo destacados em marcador verde (Grupo 1), amarelo (Grupo 2) e vermelho (Grupo 3), nas propriedades, na microbacia do rio do Jacó, Petrópolis (RJ).

4.5 Fracionamento Geoquímico de Metais

A dinâmica entre as diferentes frações geoquímicas é o alicerce fundamental para o entendimento da biodisponibilidade e facilidade de liberação dos metais no meio, contribuindo para a avaliação ambiental. A biodisponibilidade pode ser definida como um conteúdo total ou parcial de uma espécie química integrante de um material geológico que é passível de ser liberada na superfície terrestre por processos físicos, químicos ou biológicos. Daí a importância de se determinar não somente seu teor total, mas sua concentração nas diferentes frações geoquímicas do solo (KARBASSI et al., 2010; SOUZA et al., 2015). Desse modo, a biodisponibilidade do metal representa o quanto do metal de fato poderá contribuir para os seus efeitos deletérios ao meio ambiente, estando disponível para participar na cadeia produtiva.

Os resultados do fracionamento geoquímico para os metais Cu, Zn, Pb, Mn, Ni e Fe, obtidos pelo método BCR modificado, são apresentados na Figura 7. Esses resultados representam a distribuição percentual, em relação ao total, dos metais em cada fração geoquímica, seguindo a caracterização estabelecida, anteriormente, na análise de agrupamento.

As frações foram definidas como: F1 para a fração hidrossolúvel; F2 fração trocável e ligada a carbonatos; F3 fração associada a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn; F4 fração ligada a matéria orgânica; e F5 como fração residual.

A distribuição percentual dos metais nas diferentes frações geoquímicas demonstrou um comportamento diferenciado em função dos grupos analisados (Figura 7). Esse comportamento deve-se as características intrínsecas de cada solo, que irá refletir o manejo adotado na área, bem como, a própria natureza química do elemento, que interferem nas reações de sorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação, quelatação e oxirredução (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001).

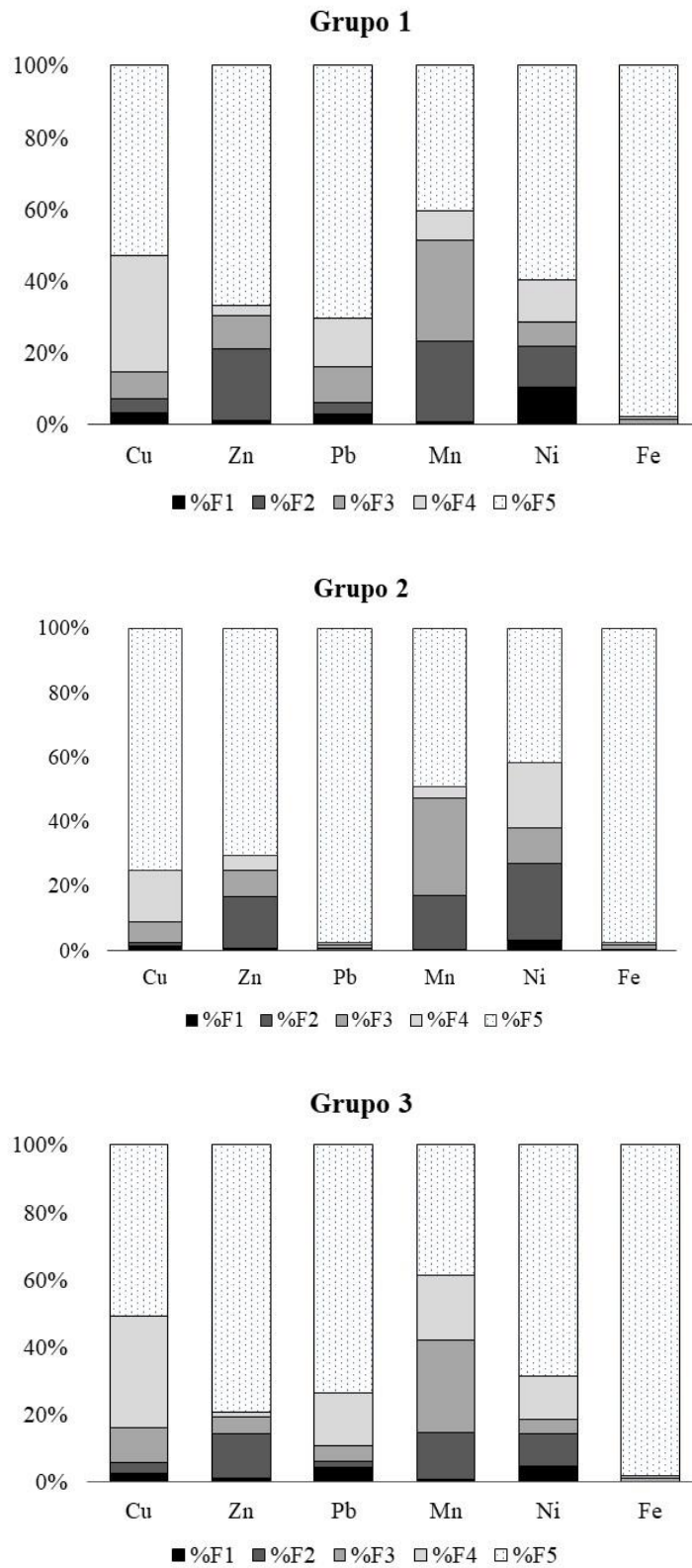


Figura 7. Distribuição percentual dos metais nas diferentes frações geoquímicas em função dos grupos formados na análise de agrupamento.

Em geral, os metais apresentaram maior percentagem na F5, fração mais recalcitrante do solo, que está associada a ligações mais estáveis. Segundo Bevilacqua et al (2009), os metais extraídos nas frações residuais (F5), estão fixados no retículo cristalino dos silicatos minerais estáveis e resistentes ao intemperismo, logo, estão indisponíveis no meio e/ ou oclusos nos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe e Al.

Ao analisar a distribuição de Cu, nas demais frações (F1, F2, F3 e F4), observa-se que, há um predomínio desse elemento na fração ligada a matéria orgânica do solo (F4), cerca de 30% nos grupos G1 e G3 e 16% no G2. Esse mesmo comportamento foi evidenciado para o elemento Pb, que apresentou valores próximos a 15% nos grupos G1 e G3. A maior retenção pela fração orgânica, confirma a capacidade desses metais em formar complexos estáveis com a matéria orgânica, pelas reações com os grupos COOH e OH fenólicos (STEVENSON, 1994).

Quando avaliado a distribuição de Zn, observa-se que a maior percentagem obtida, nos três grupos, foi na fração F2, com destaque para o G1 que apresentou cerca de 20% nesta fração, os demais grupos (G2 e G3) apresentaram, respectivamente, 16% e 12%. Essa fração somada a fração solúvel, considera-se a fração biodisponível, e representa a fração de maior interesse ambiental por caracterizar as formas mais móveis dos metais no meio, e conseqüentemente, com maior potencial de lixiviação e absorção pelas plantas (JALALI e HEMATI, 2013). Peijnenburg et al (1997) comentam que a biodisponibilidade deve ser vista como um mecanismo dinâmico, composto por duas fases distintas: processos de desorção, físico-quimicamente mediados; e um processo de absorção, fisiologicamente governado.

Assim como observado para o Zn, o elemento Ni apresentou nos grupos G1 e G2, predomínio na fração biodisponível do solo (F1+ F2), enquanto que, para o G3 foi na F3. Ressalta-se que o grupo G1, foi o que apresentou a maior percentagem de Ni na fração hidrossolúvel (F1), cerca de 10%, este grupo também apresentou os maiores teores pseudototais do Ni e Zn.

Presume-se que, a contaminação presente no G1 está relacionada com a prática de manejo de solo adotada. Na região de estudo é comum o uso de grandes quantidades de adubação fosfatada, potássica e orgânica. Os fertilizantes fosfatados, assim como, outros fertilizantes e resíduos orgânicos, possuem na sua composição níveis consideráveis de cádmio, cromo, níquel, chumbo e zinco, o que com a constante aplicação, em conjunto com as características do solo, e a elevada acidez dos adubos fosfatados solúveis em água contribuem para a acumulação total e em formas biodisponíveis destes metais.

Apesar, das maiores percentagens de Mn serem encontradas na F3 (fração ligada a óxidos de Fe e Mn), nota-se uma parcela considerável do elemento na F2, principalmente, nos grupos G1 e G2. Possivelmente, esta fração está associada a fontes antropogênicas mais solúveis decorrente do aporte de agroquímicos, utilizados intensivamente nas áreas de produção de hortaliças. Segundo Sousa (2017), em áreas de produção de hortaliças no município de Nova Friburgo, as pulverizações de fungicidas e fertilizantes foliares foram as principais responsáveis pelo acúmulo de Mn nas plantas de tomate.

A distribuição dos metais nas frações F1, F2, F3 e F4, acompanhou as suas afinidades de adsorção, ou seja, as menores percentagens de Pb e Cu nas frações mais biodisponíveis (solúvel e trocável) ocorreram, provavelmente, devido à formação de ligações de alta energia (complexos de esfera interna) com a fase sólida do solo (fração orgânica e mineral). Já os metais Ni e Zn, apresentaram comportamento oposto, onde as maiores proporções estão na fração biodisponível do solo (F1+F2), principalmente na fração trocável (F2), evidenciando o predomínio de ligações menos energéticas (complexos de esfera externa) e por isso passíveis de serem deslocadas para a solução do solo.

4.6 Análise de Componentes Principais entre Biodisponibilidade X Atributos do Solo

Para melhor compreensão dos fatores que podem estar envolvidos na dinâmica dos metais no solo, também foi realizada a Análise de Componentes Principais (ACP) entre os teores totais, os atributos do solo e a biodisponibilidade de cada metal (Cu, Zn, Pb, Mn e Ni).

Os dados foram padronizados para média igual a 0 e variância 1, com o intuito de evitar interferências das diferentes unidades das variáveis. As variáveis selecionadas para compor a ACP foram: K, H+Al, CTC, MO, P, FeT e AlT, além dos teores pseudototais e biodisponíveis (F1+F2) de cada metal.

A Figura 8 mostra a representação gráfica das ACPs. Para todas as ACPs a soma das três primeiras componentes (CP1+CP2+CP3) explicam acima de 60% da variância acumulada. Observa-se na figura 8, para todos os metais analisados (Cu, Zn, Pb, Mn e Ni), relação direta dos teores pseudototais e biodisponíveis dos metais com o conteúdo de P assimilável, ratificando a contribuição dos adubos fosfatados solúveis no acúmulo e biodisponibilidade desses metais pesados no solo. E relação inversa com os atributos do solo relacionados a adsorção, como, CTC, acidez potencial (H+Al) e conteúdo de MO. Além desses parâmetros, os teores de FeT e AlT, que podem indicar a contribuição dos óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe e Al na adsorção.

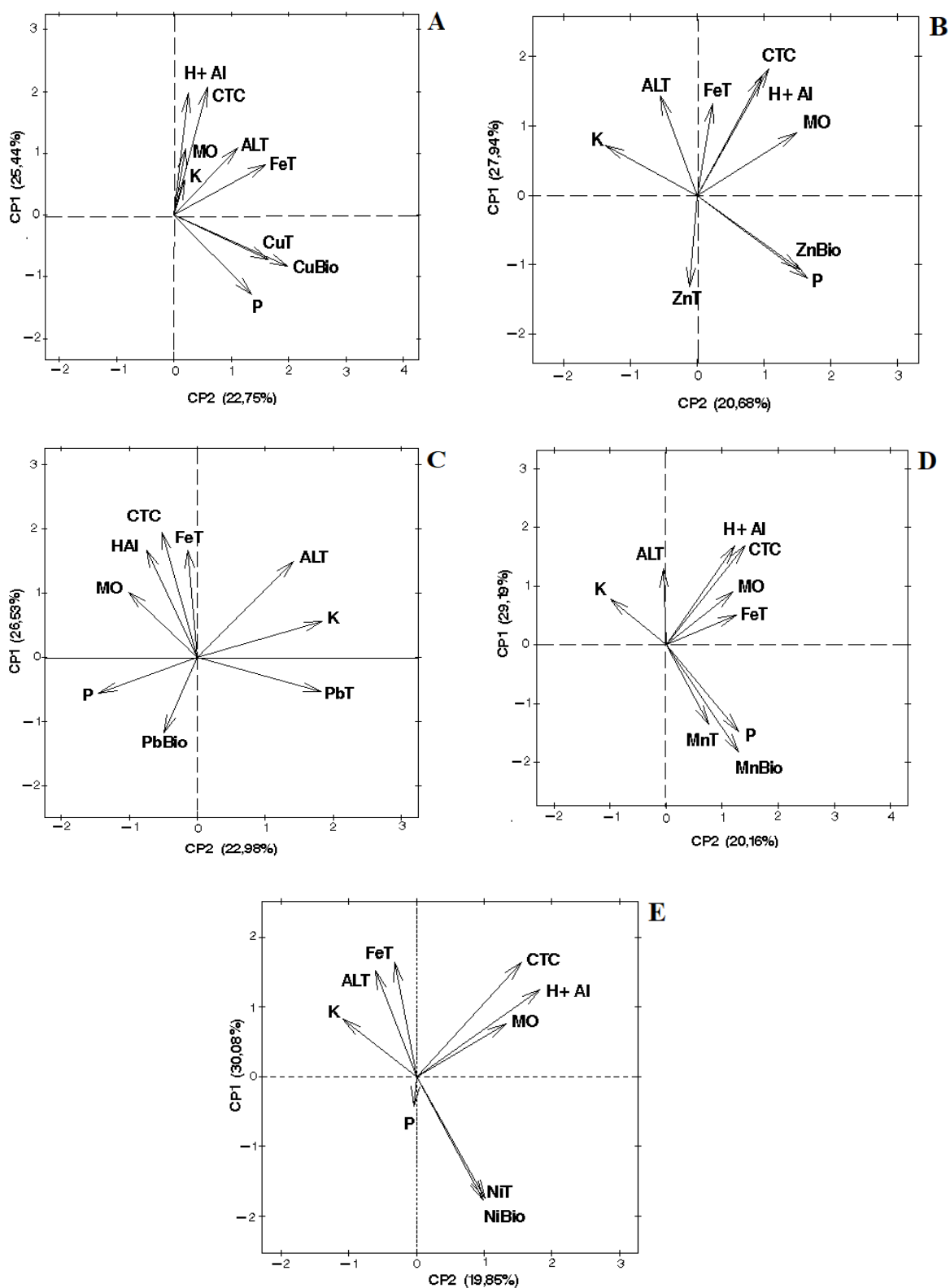


Figura 8. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2 entre teores pseudototais e biodisponíveis de Cu (A), Zn (B), Pb (C), Mn (D) e Ni (E).

Segundo Souza (2015), os óxidos e hidróxidos incluem, essencialmente, os sesquióxidos de ferro, manganês e alumínio, são geralmente derivados do intemperismo químico dos minerais ou de resíduos de atividades antrópicas. Geralmente os óxidos de Fe têm superfície específica alta e devido à sua natureza química, podem adsorver ânions e cátions. Ânions como o fosfato, que possuem relevante importância agrícola e cátions como os principais metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, dentre outros) que são importantes em estudos de proteção ao meio ambiente.

Ressalta-se, que nos solos da região de estudo, predominam, na mineralogia da fração argila, minerais silicatados do tipo 1:1 (caulinita) e óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al, e ocasionalmente, Mn. Dessa forma, pode-se afirmar que os óxidos hidratados de Fe e Al, são os principais controladores da fixação de metais nessas áreas e demonstram um caráter litogênico. Esses resultados ratificam o encontrado na análise de agrupamento, onde o grupo G1, apresentou os maiores teores biodisponíveis de metais e os menores de FeT e AlT.

No entanto, ao analisar as ACPs observa-se uma relação inversa do conteúdo de MO, com a disponibilidade, sugerindo participação relevante na adsorção desses metais. Como já discutido anteriormente, a matéria orgânica pode atuar de duas formas, através da complexação por matéria orgânica insolúvel reduzindo a disponibilidade, ou na formação de complexos solúveis, principalmente com ácidos fúlvicos, aumentando a disponibilidade dos metais (BARBER, 1995).

Dessa forma, ressalta-se a importância de estudos relacionados a caracterização e fracionamento das substâncias húmicas presentes na matéria orgânica do solo, assim, seria possível realizar uma melhor avaliação da contribuição da MO, proveniente principalmente do adubo orgânico, na adsorção ou biodisponibilidade dos metais em estudo.

5. CONCLUSÃO

- Em geral, as áreas produtoras de hortaliças do município de Petrópolis apresentaram baixa contaminação pelos metais Cu, Zn, Pb, Mn e Ni, exceto para o elemento Cd que apresentou severa contaminação.
- Nas áreas que apresentam os menores valores de declividade e os maiores valores TWI, observou-se concentrações superiores da maioria dos metais, refletindo assim, a influência do relevo.
- A acumulação total e a biodisponibilidade dos elementos Cu, Zn, Pb, Mn e Ni está, possivelmente, relacionada com a aplicação intensiva de adubação mineral fosfatada e potássica e também da adubação orgânica nas áreas.
- A distribuição dos metais nas diferentes frações geoquímicas, acompanhou as suas afinidades de adsorção, onde Pb e Cu estão associados a frações mais estáveis, devido à formação de ligações de alta energia com a fase sólida do solo, e Ni e Zn a fração biodisponível do solo, evidenciando o predomínio de ligações menos energéticas passíveis de serem deslocadas para a solução do solo, representando maior risco de contaminação de corpos hídricos e transferência para cadeia trófica.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados evidenciam a importância dos produtores receberem suporte da assistência técnica e realização, com regularidade, das análises da fertilidade dos solos nas áreas de produção. Assim como, recomendar técnicas de manejo do solo ou a suspensão da adubação fosfatada acompanhado da realização de análises de fertilidade, para a otimização da adubação.

Desta forma, a definição e administração de corretivos e fertilizantes devem ser realizadas conforme a necessidade do solo e planta, sem comprometer a produção e o meio ambiente, representando uma alternativa viável para minimizar os impactos do manejo inadequado do solo. Além disso, deve-se ter em mente que a adubação fosfatada, potássica e orgânica contém metais pesados (Cd, Cr, Pb, Ni, Cu e outros) que, quando utilizados de forma indiscriminada, contribuem para o aumento da biodisponibilidade e mobilidade desses metais no solo.

A realização de outras análises para a caracterização e fracionamento das substâncias húmicas presentes na matéria orgânica do solo são necessárias para que se possa verificar a hipótese de que a adubação orgânica com a cama de aviário, pode causar o aumento da biodisponibilidade de metais no solo, e conseqüentemente, sua absorção e translocação para as plantas.

O estudo da contaminação por metais pesados de solos de áreas de produção intensiva de hortaliças em Petrópolis representa uma base para que estudos futuros sejam realizados na região e possam influenciar nas mudanças de políticas públicas que proponha mitigar, acompanhar e fiscalizar os impactos diretos ou indiretos da atividade agrícola e o potencial de contaminação de corpos hídricos e transferência para a cadeia alimentar.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A. D.; ABREU, M. F. D.; ANDRADE, J. C. D. DISTRIBUIÇÃO DE CHUMBO NO PERFIL DE SOLO AVALIADA PELAS SOLUÇÕES DE DTPA E MEHLICH-3. **Bragantia**, v. 57, n. 1, 1998.
- ALEXANDRE, G. A. L. .; SZIKSZAY, M. O comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn em solos com culturas de uvas. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 12, n. 1, p. 6–10, 1999.
- ALLOWAY, B. J. (ED.). **Heavy Metals in Soils**. 2. ed. [s.l.] Springer Netherlands, 1995.
- ALVA, A. K.; HUANG, B.; PARAMASIVAM, S. Soil pH Affects Copper Fractionation and Phytotoxicity. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, n. 3, p. 955, 2000.
- AMARAL, M. N. B. Comissão IX-poluição dos solos e qualidade do ambiente: metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, n. 16, p. 271–6, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. **Química e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p. 249–312, 2009.
- ANDREOLA, F. et al. A cobertura vegetal de inverno e a adubação orgânica e, ou, mineral influenciando a sucessão feijão/milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 4, 2000.
- ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C. D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 11, p. 2375–2380, nov. 2007.
- ARAÚJO, P. R. M. TEORES DE REFERÊNCIA E GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA BACIA CABO – PE. p. 103, 2014.
- ATSDR, A. FOR T. S. AND D. R. Toxicological Profile for Manganese. p. 556, 2008c.
- ATSDR, A. FOR T. S. AND D. R. Toxicological profile for manganese. **Prepared by Clement International Corp., under contract**, v. 205, p. 88– 0608, 2008c.
- AZZI, V. et al. Trace Metals in Phosphate Fertilizers Used in Eastern Mediterranean Countries: Soil. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 45, n. 1, jan. 2017.
- BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, v. 3, n. 1–4, p. 643–654, jan. 1981.
- BARBER, S. A. **Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1995.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, p. 9–26, 1999.

BENAVIDES, M. P.; GALLEGO, S. M.; TOMARO, M. L. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 21–34, mar. 2005.

BERTOLI, A. C. **Efeitos do Cádmio e do Chumbo no Crescimento, Translocação e Teor de Nutrientes Tomateiro (*Lycopersicon esculentum*) Cultivado em Solução Nutritiva**. PhD Thesis—[s.l.] Dissertação (Mestrado em Agroquímica), 2011.

BEVILACQUA, J. E. et al. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, 2009.

BIONDI, C. M. et al. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 1057–1066, jun. 2011.

BLUME, H.-P.; BRÜMMER, G. Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 22, n. 2, p. 164–174, out. 1991.

BOLAN, N. S. et al. Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. In: **Advances in agronomy**. [s.l.] Elsevier, 2011. v. 110p. 1–75.

BRASIL. **Decreto n. 4.074, de 04 de janeiro de 2002**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 9 fev. 2019.

BRATTI, F. C. **Uso da cama de aviário como fertilizante orgânico na produção de aveia preta e milho**. Master's Thesis—[s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

BURT, R. et al. Major and Trace Elements of Selected Pedons in the USA. **Journal of Environment Quality**, v. 32, n. 6, p. 2109, 2003.

CAIRES, E. F. et al. Alterações químicas do solo e resposta do milho à calagem e aplicação de gesso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 1, 2004.

CAMPOS, M. L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 361–367, abr. 2005.

CANDELARIA, L. M.; CHANG, A. C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate and sewage sludge-treated soil systems. **Soil Science**, v. 162, n. 10, p. 722–732, 1997.

CARDOSO, E. L.; FERNANDES, A.; FERNANDES, F. A. Análise de solos: finalidade e procedimentos de amostragem. **Embrapa Pantanal-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2009.

CARVALHO, V. G. B. DE. Teores de elementos tóxicos e micronutrientes em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste do Brasil. Teores de elementos tóxicos e micronutrientes em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste do Brasil. 2011.

CARVALHO, I. G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. [s.l.] Bureau Grafica e Editora, 1995.

CASTRO, N. D. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA CENTRO DE ESTUDOS AMBIENTAIS CAMPUS DE RIO CLARO. **São Paulo**, p. 120, 2002.

CETESB, C. DE T. DE S. Ambiental. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. **São Paulo, Cetesb**, 2001.

CHANEY, R. L.; OLIVER, D. P. Sources, potential adverse effects and remediation of agricultural soil contaminants. In: **Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific region**. [s.l.] Springer, 1996. p. 323–359.

CODLING, E. E.; CHANEY, R. L.; MULCHI, C. L. Effects of Broiler Litter Management Practices on Phosphorus, Copper, Zinc, Manganese, and Arsenic Concentrations in Maryland Coastal Plain Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 39, n. 7–8, p. 1193–1205, abr. 2008.

CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. **DOU nº 249**, 2009.

COSTA, W. **Alterações na fertilidade do solo e teores de metais pesados em solos cultivados com videira. Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2009. 80p.** PhD Thesis—[s.l.] Dissertação Mestrado, 2009.

CUNHA FILHO, F. F. DA. METAIS PESADOS EM SOLO, ÁGUA E HORTALIÇAS EM ÁREAS PRODUTORAS DE OLERÍCOLAS NA ZONA DA MATA DE PERNAMBUCO. p. 79, 2013.

DA SILVA MARTINS, C. A. et al. A DINÂMICA DE METAIS-TRAÇO NO SOLO. **Current Agricultural Science and Technology**, v. 17, n. 3, 2011.

DAS, P.; SAMANTARAY, S.; ROUT, G. R. Studies on cadmium toxicity in plants: A review. **Environmental Pollution**, v. 98, n. 1, p. 29–36, 1997.

DE OLIVEIRA, T. S.; DA COSTA, L. M.; CRUZ, C. D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. **Ceres**, v. 45, n. 260, 1998.

DELAUNE, P. B.; MOORE, P. A.; LEMUNYON, J. L. Effect of Chemical and Microbial Amendment on Phosphorus Runoff from Composted Poultry Litter. **Journal of Environment Quality**, v. 35, n. 4, p. 1291, 2006.

DJEBALI, W. et al. Ultrastructure and Lipid Alterations Induced by Cadmium in Tomato (*Lycopersicon esculentum*) Chloroplast Membranes. **Plant Biology**, v. 7, n. 4, p. 358–368, jul. 2005.

DONAGEMMA, G. et al. Manual de métodos de análise de solos. Organizadores: Guilherme Kangussú Donagemma...[et al.]. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2011. 230 p. **Documentos/Embrapa Solos, ISSN**, p. 1517–2627, 2011.

DOS SANTOS, J. S.; DE SOUZA, F. M.; DOS SANTOS, M. L. P. Distribuição de Zn, Pb, Ni, Cu, Mn e Fe nas frações do sedimento superficial do Rio Cachoeira na região sul da Bahia, Brasil. **Quim. Nova**, v. 36, n. 2, p. S1–S2, 2013.

DOSSIÊ, A. Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. **2ª Parte. Rio de Janeiro: ABRASCO**, 2012.

EPA, U. Toxicological Review of Trivalent Chromium (CAS No. 16065-83-1). **National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0028-tr.pdf>**, 1998.

FADIGAS, F. DE S. et al. Estimation of Reference Values for Cadmium, Cobalt, Chromium, Copper, Nickel, Lead, and Zinc in Brazilian Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 7–8, p. 945–959, 1 jun. 2006.

FAO (ED.). **Building climate resilience for food security and nutrition**. Rome: FAO, 2018.

FENG, J. et al. Silicon supplementation ameliorated the inhibition of photosynthesis and nitrate metabolism by cadmium (Cd) toxicity in *Cucumis sativus* L. **Scientia Horticulturae**, v. 123, n. 4, p. 521–530, fev. 2010.

FERNANDES, J. D. et al. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido. v. 7, n. 1, p. 25, 2011.

FILGUEIRA, F. A. R. Solanáceas II–Tomate: a hortaliça cosmopolita. _____. **Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa**, p. 189–234, 2000.

FILGUEIRA, F. A. R. Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. **Viçosa, MG: Editora UFV**, 2008.

FILSER, J. The effect of green manure on the distribution of collembola in a permanent row crop. **Biology and fertility of soils**, v. 19, n. 4, p. 303–308, 1995.

FREIRE, L. R. Manual de calagem e adubação do Estado do Rio de Janeiro. **Embrapa Solos-Livro técnico (INFOTECA-E)**, 2013.

FUJIKAWA, Y.; FUKUI, M. VERTICAL DISTRIBUTION OF TRACE METALS IN NATURAL SOIL HORIZONS FROM JAPAN PART 2: EFFECTS OF ORGANIC COMPONENTS IN SOIL. p. 2, 2001.

GALLAGHER, M. L. Os nutrientes e seu metabolismo. **Mahan LK, Stump SE, organizadores. Krause, alimentos, nutrição e dietoterapia. 12ª Edição. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 39–143, 2010.**

GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, v. 92, n. 1, p. 19–25, 1996.

GISMER, M. J. et al. Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. **Environmental Pollution**, v. 127, n. 2, p. 175–182, 2004.

GONÇALVES, L. F. H. **Avaliação e diagnóstico da distribuição espacial e temporal dos movimentos de massa, com a expansão da área urbana em Petrópolis–RJ. 170 f.** PhD Thesis—[s.l.] Dissertação (Mestrado em Geografia)-Departamento de Geografia–UFRJ, Rio de Janeiro, 1998.

GOYER, R. A. TOXIC AND ESSENTIAL METAL INTERACTIONS. **Annual Review of Nutrition**, v. 17, n. 1, p. 37–50, jul. 1997.

GRISEL, P.-N. ADOÇÃO DE PRÁTICAS AGRÍCOLAS SUSTENTÁVEIS: ESTUDO DE CASO DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO HORTÍCOLA FAMILIAR EM AMBIENTE DE MONTANHA. v. 29, n. 1, p. 26, 2012.

GUEDES, J. D. N. Diagnóstico e estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais de área de destruição de munícipio. p. 80, 2009.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em ciências do solo**, v. 4, p. 345–390, 2005.

HAHN, L. Processamento da cama de aviário e suas implicações nos agroecossistemas. 2004.

HART, J. J. et al. Transport interactions between cadmium and zinc in roots of bread and durum wheat seedlings. **Physiologia Plantarum**, v. 116, n. 1, p. 73–78, set. 2002.

HARTER, R. D. Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel 1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, n. 1, p. 47–51, 2/01 1983.

HONG, C. L. et al. Assessing Lead Thresholds for Phytotoxicity and Potential Dietary Toxicity in Selected Vegetable Crops. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, n. 4, p. 356–361, 1 abr. 2008.

IBGE. **Produção agrícola municipal : culturas temporárias e permanentes.** Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/66/pam_2006_v33_br.pdf>. Acesso em: 9 fev. 2019.

IBGE. **Produção agrícola municipal : culturas temporárias e permanentes**. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/66/pam_2012_v39_br.pdf>. Acesso em: 9 fev. 2019.

ICMBIO. Plano de manejo do Parque Nacional da Serra dos Órgãos. **Brasília, Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, Portaria ICMBio**, n. 45, 2008.

JALALI, M.; HEMATI, N. Chemical fractionation of seven heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in selected paddy soils of Iran. **Paddy and Water Environment**, v. 11, n. 1–4, p. 299–309, 2013.

JEONG, C. Y.; YOUNG, S. D.; MARSHALL, S. J. Competitive Adsorption of Heavy Metals in Humic Substances by a Simple Ligand Model. **Soil Science Society of America Journal**, v. 71, n. 2, p. 515, 2007.

JOHNSON, C. E.; PETRAS, R. J. Distribution of Zinc and Lead Fractions within a Forest Spodosol. **Soil Science Society of America Journal**, v. 62, n. 3, p. 782, 1998.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and Mobility of Copper, Lead, and Zinc in Soil Profiles in the Vicinity of a Copper Smelter. **Journal of Environment Quality**, v. 30, n. 2, p. 485, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D. C. Trace metals. **Soil amendments and environmental quality. Boca Raton: Lewis**, p. 139–167, 1995.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2007.

KARATHANASIS, A. D. Subsurface Migration of Copper and Zinc Mediated by Soil Colloids. **Soil Science Society of America Journal**, v. 63, n. 4, p. 830, 1999.

KARBASSI, A. et al. Environmental impacts of desalination on the ecology of Lake Urmia. **Journal of Great Lakes Research**, v. 36, n. 3, p. 419–424, 2010.

KELLER, C.; VÉDY, J. C. Heavy metals in the environment. **J. Environ. Qual**, v. 23, p. 987–999, 1994.

KHAN, S. et al. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. **Environmental pollution**, v. 152, n. 3, p. 686–692, 2008.

KIEHL, E. J. **Manual de edafologia: relação solo planta**. [s.l.] Agronômica Ceres, 1979.

KONG, W. et al. Removal of heavy metals from aqueous solutions using acrylic-modified sugarcane bagasse-based adsorbents: equilibrium and kinetic studies. **Bioresources**, v. 9, n. 2, p. 3184–3196, 2014.

KYZIOL, J.; TWARDOWSKA, I.; SCHMITT-KOPPLIN, P. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). **Chemosphere**, v. 63, n. 11, p. 1974–1982, jun. 2006.

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.

LIM, H.-S. et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 96, n. 2–3, p. 223–230, fev. 2008.

LIMA, E. S. A. et al. Soil heavy metal content on the hillslope region of Rio de Janeiro, Brazil: reference values. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 6, jun. 2018.

LIU, H.; PROBST, A.; LIAO, B. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). **Science of The Total Environment**, v. 339, n. 1–3, p. 153–166, mar. 2005.

LÓPEZ NETTO, A.; ASSIS, R. L. DE; AQUINO, A. M. DE. Ações públicas para o desenvolvimento rural sustentável dos ambientes de montanha brasileiros. **Desenvolvimento em Questão**, v. 15, n. 39, p. 141, 10 maio 2017.

LÓPEZ-MILLÁN, A.-F. et al. Cadmium toxicity in tomato (*Lycopersicon esculentum*) plants grown in hydroponics. **Environmental and Experimental Botany**, v. 65, n. 2–3, p. 376–385, mar. 2009.

LUI, W.-X. et al. Heavy Metal Accumulation of Edible Vegetables Cultivated in Agricultural Soil in the Suburb of Zhengzhou City, People's Republic of China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 76, n. 1, p. 163–170, jan. 2006.

MACCHI, M. **Mountains of the world: ecosystem services in a time of global and climate change: seizing opportunities, meeting challenges**. Kathmandu: International Centre for Integrated Mountain Development, 2010.

MACHADO, S. S. et al. Concentração de chumbo em alface cultivada com diferentes adubos orgânicos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande**, v. 10, n. 1, p. 63–70, 2008.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. [s.l.] Produquímica São Paulo, 1994.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. [s.l.] Agronômica Ceres, 1997.

MANZATTO, C. V. **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002.

MARCHIORI JR, M. **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no Estado de São Paulo.** PhD Thesis—[s.l.] Tese (Doutorado)-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003. McBRIDE, MB, 2003.

MARKOVSKA, Y. K. et al. Cadmium-induced oxidative damage and antioxidant responses in Brassica juncea plants. **Biologia Plantarum**, v. 53, n. 1, p. 151–154, mar. 2009.

MARTINELLI, G. Mountain biodiversity in Brazil. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 30, n. 4, p. 587–597, dez. 2007.

MARTINS, I.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do manganês e seus compostos. p. 122, 2001.

MATOS, T. S. Fatores de Transferência de elementos-traço do solo para planta de couve-flor (brassica oleracea var. botrytis) no município de Nova Friburgo-RJ. p. 135, 2016b.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils.** [s.l.] Oxford University Press, 1994.

MENDES, A. M. S. et al. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 4, p. 328–332, 2006.

MICÓ, C. et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 863–872, 1 out. 2006.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 50, n. 3, p. 598, 1986.

MOREIRA, J. C. et al. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 7, p. 299–311, 2002.

NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado. 2006.** PhD Thesis—[s.l.] Tese (Doutorado em Engenharia Civil)-Dep. de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

NASCIMENTO, C. W. A. DO; FONTES, R. L. F.; MELICIO, A. C. F. D. Copper availability as related to soil copper fractions in oxisols under liming. **Scientia Agricola**, v. 60, n. 1, p. 167–173, 2003.

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. p. 39, 2010.

NOGUEIRA, T. A. R. et al. Metais pesados e patógenos em milho e feijão caupi consorciados, adubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 331–338, jun. 2007.

NÚÑEZ, J. E. V. et al. Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 4, p. 981–990, dez. 1999.

OLIVEIRA, R. C. B. DE; MARINS, R. V. Trace Metals Dynamics in Soil and Estuarine Sediment as a Major Factor Controlling Contaminants Contribution to the Aquatic Environment: Review. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, 2011.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 4, p. 807–812, dez. 2001.

OLIVEIRA JUNIOR, J. DE. Adubos fosfatados como fonte de metais pesados-efeito na composicao do solo e do arroz. 2001.

OWENS, P. Conceptual models and budgets for sediment management at the river basin scale (12 pp). **Journal of Soils and Sediments**, v. 5, n. 4, p. 201–212, 2005.

PANDA, S. K.; CHOUDHURY, S. Chromium stress in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 95–102, mar. 2005.

PAPADOPOULOS, P.; ROWELL, D. L. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. **Journal of Soil Science**, v. 39, n. 1, p. 23–36, 1988.

PARDO, T.; CLEMENTE, R.; BERNAL, M. P. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils differently affected by mining activities. **Chemosphere**, v. 84, n. 5, p. 642–650, 2011.

PEIJNENBURG, W. et al. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. **Ecotoxicology and Environmental safety**, v. 37, n. 2, p. 163–172, 1997.

PENDIAS, H.; KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition**. [s.l.] CRC Press, 2000.

PEREIRA, G. J. G. et al. Activity of antioxidant enzymes in response to cadmium in *Crotalaria juncea*. p. 2, 2002.

PERIS, M. et al. Increasing the Knowledge of Heavy Metal Contents and Sources in Agricultural Soils of the European Mediterranean Region. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 192, n. 1–4, p. 25–37, jul. 2008.

PEZZAROSSA, B. et al. Effect of repeated phosphate fertilization on the heavy metal accumulation in soil and plants under protected cultivation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 24, n. 17–18, p. 2307–2319, nov. 1993.

PIECHALAK, A. et al. Accumulation and detoxification of lead ions in legumes. **Phytochemistry**, v. 60, n. 2, p. 153–162, maio 2002.

RAIJ, B. VAN. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. **Bragantia**, v. 28, n. UNICO, p. 85–112, jan. 1969.

RAMALHO, J. F. G. P. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 7, p. 1289–1303, jul. 2000.

REDJALA, T.; STERCKEMAN, T.; MOREL, J. L. Cadmium uptake by roots: contribution of apoplast and of high- and low-affinity membrane transport systems. **Environmental and Experimental Botany**, v. 67, n. 1, p. 235–242, 2009.

RIBEIRO, A. **Agrotóxicos no Estado do Rio de Janeiro: sua utilização e os indicadores de risco**. PhD Thesis—[s.l.] Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: Fiocruz/Nesc, 2002.

ROESE, F. M. METAIS EM ÁGUA, SOLO E HORTALIÇAS PRODUZIDAS NA REGIÃO URBANA DO MUNICÍPIO DE CAMPO GRANDE, MS. p. 86, 2008.

ROGERI, D. A. et al. Mineralização e nitrificação do nitrogênio proveniente da cama de aves aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 6, p. 534–540, jun. 2015.

ROSOLEN, V. et al. Qualidade dos sedimentos no rio Uberabinha (Uberlândia, MG) e implicações ambientais. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 39, n. 1, p. 151–159, 2009.

ROVEDA, L. F. et al. Composto orgânico com altos teores de níquel e sua biodisponibilidade no sistema solo planta. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 18, n. 8, 2014.

RUTHERFORD, D. W. et al. Environmental fate of roxarsone in poultry litter. Part II. Mobility of arsenic in soils amended with poultry litter. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 8, p. 1515–1520, 2003.

SANCHEZ-CAMAZANO, M.; SANCHEZ-MARTIN, M. .; LORENZO, L. . Significance of soil properties for content and distribution of cadmium and lead in natural calcareous soils. **Science of The Total Environment**, v. 218, n. 2–3, p. 217–226, jul. 1998.

SANTOS, E. **Avaliação do grau de contaminação da alface por metais pesados no município de Gurupi–TO. 2009. 76 f.** PhD Thesis—[s.l.] Dissertação (Mestrado em Agronomia com ênfase em Produção Vegetal), Universidade Federal do Tocantins, Gurupi-TO, 2009.

SCHUTZENDUBEL, A.; POLLE, A. Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization. **Journal of Experimental Botany**, v. 53, n. 372, p. 1351–1365, 15 maio 2002.

SCOLMEISTER, D. Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. 1999.

SHAH, K. et al. Effect of cadmium on lipid peroxidation, superoxide anion generation and activities of antioxidant enzymes in growing rice seedlings. **Plant Science**, v. 161, n. 6, p. 1135–1144, nov. 2001.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 35–52, mar. 2005.

SHARMA, R. K.; AGRAWAL, M.; MARSHALL, F. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 66, n. 2, p. 258–266, fev. 2007.

SHARPLEY, A. N.; MENZEL, R. G. The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment. In: **Advances in agronomy**. [s.l.] Elsevier, 1987. v. 41p. 297–324.

SILVA, D. L. EFEITO DA APLICAÇÃO DE CONDICIONADORES DO SOLO NA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS. p. 93, 2018.

SILVA, J. A. M. . **Evolução da Matéria Orgânica, Metais Pesados e Fósforo em Nitossolo Vermelho Distrófico Tratado com Dejeito Líquido de Suínos**. Tese (doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo.—[s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2019.

SIRTOLI, A. E. et al. Atributos do relevo derivados de modelo digital de elevação e suas relações com solos. **Scientia Agraria**, v. 9, n. 3, p. 317–329, 2008.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. PhD Thesis—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2004.

SODRÉ, F. F. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324–330, jun. 2001.

SOUSA, F. . **Fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de tomate cultivadas na Região de Nova Friburgo, RJ**. Disponível em: <https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=4930423>. Acesso em: 11 fev. 2019.

SOUZA, L. C. DE. Teores naturais de Arsênio, Bário, Cádmio e Níquel para solos do estado de Santa Catarina. 2015.

SOUZA, V. L. et al. Efeitos do cádmio na anatomia e na fotossíntese de duas macrófitas aquáticas. **Acta Botanica Brasilica**, v. 23, n. 2, p. 343–354, jun. 2009.

SOUZA, V. L. B. et al. Biodisponibilidade de Metais-traço em Sedimentos: Uma Revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 3, n. 1A, 21 maio 2015.

STERCKEMAN, T.; REDJALA, T.; MOREL, J. L. Influence of exposure solution composition and of plant cadmium content on root cadmium short-term uptake. **Environmental and Experimental Botany**, v. 74, p. 131–139, 2011.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1994.

STOHS, S. J.; BAGCHI, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. **Free radical biology and medicine**, v. 18, n. 2, p. 321–336, 1995.

SUSZEK, M. et al. Aspectos físicos e químicos de vermicompostos produzidos a partir de esterco bovino e compostos de resíduos verdes urbanos. **Engenharia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 39–44, 2007.

TAN, K. H. **Environmental Soil Science**. [s.l.] CRC Press, 2009.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, jun. 1979.

TESTA, M. ÓLEO DE *Cinnamomum zeylanicum* NO CONTROLE DE *Alphitobius diaperinus* E ECOTOXICIDADE DA CAMA DE AVES CONTAMINADA COM INSETICIDAS EM SOLOS DE SANTA CATARINA. p. 104, 2018.

TRANI, P. E. et al. **Avaliação da produtividade e qualidade comercial de quatro genótipos de tomate do tipo “cereja”**. [s.l.: s.n.].

URE, A. M. et al. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, n. 1–4, p. 135–151, jun. 1993.

USEPA. **Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. [s.l.] US-EPA Washington, DC, 1996.

VALENTIN, J. L. **Ecologia numérica: uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos**. [s.l.] Interciência Rio de Janeiro, 2000.

VIEIRA, L. P. ACUMULAÇÃO DE NUTRIENTES E METAIS PESADOS EM SOLO, ÁGUA E HORTALIÇAS EM ÁREAS CULTIVADAS COM OLERÍCOLAS NO AGRESTE DE PERNAMBUCO. p. 117, 2011.

VINHA, M. B.; DE SOUZA. IMPACTOS DO USO INDISCRIMINADO DE AGROTÓXICOS EM FRUTAS E HORTALIÇAS. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, p. 6, 2011.

VITORINO, L. B.; DE ANDRADE SILVA, A.; LANA, R. M. Q. INFLUENCIA DA ADUBAÇÃO COM DEJETOS ORGÂNICOS E ADUBO MINERAL SOBRE O TEOR

DE METAIS PESADOS NO SOLO E NA CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em:
<https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=vitorino+2012+res%C3%ADduos+podem+ser+considerados+fertilizantes+org%C3%A2nicos+e+s%C3%A3o+obtidos+a+baixo+custo%2C+podendo+representar+uma+alternativa+ao+uso+de+fertilizantes+minerais&btnG=>>. Acesso em: 11 fev. 2019.

WANG, G. et al. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 1, p. 127–135, nov. 2006.

WEINGERL, V.; KERIN, D. DISTRIBUTION OF ZINC IN VINEYARD AREAS TREATED WITH ZINC CONTAINING PHYTOPHARMACEUTICALS. **Acta Chim. Slov.**, p. 15, 2000.

WELCH, R. M.; NORVELL, W. A. Mechanisms of Cadmium Uptake, Translocation and Deposition in Plants. In: MCLAUGHLIN, M. J.; SINGH, B. R. (Eds.). . **Cadmium in Soils and Plants**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. p. 125–150.

WHO, W. H. O. **Zinc (WHO Food Additives Series 17)**. Disponível em:
<<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v17je33.htm>>. Acesso em: 10 set. 2018.

WHO, W. H. O. **Manganese (Environmental Health Criteria 17)**. Disponível em:
<<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc017.htm>>. Acesso em: 25 set. 2018.

WHO, W. H. O. **Copper (Environmental Health Criteria 200)**. Disponível em:
<<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm>>. Acesso em: 25 set. 2018.

WU, S. et al. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. **Journal of geochemical exploration**, v. 148, p. 71–78, 2015.

8. ANEXOS

Anexo 1. Coordenadas geográficas das amostras de solo coletadas na Microbacia do Rio do Jacó, Petrópolis-RJ.

Pontos	Latitude	Longitude	Altitude	Grupo
1	700701,13	7518734,94	1240,317	Grupo 1
2	700705,1	7518739,98	1240,855	Grupo 1
3	700718,18	7518748,23	1240,419	Grupo 2
4	700732,63	7518758,67	1240,508	Grupo 1
5	700739,22	7518766,12	1239,783	Grupo 2
6	700742,26	7518754,67	1242,259	Grupo 2
7	700726,4	7518738,38	1245,528	Grupo 2
8	700712,49	7518730,25	1245,039	Grupo 2
9	700707,59	7518717,36	1247,014	Grupo 2
10	700720,13	7518723,51	1248,717	Grupo 2
11	700734,68	7518733,84	1248,331	Grupo 2
12	700737,69	7518743,88	1243,994	Grupo 2
13	700752,39	7518757,97	1244,449	Grupo 2
14	700783,96	7518762,66	1256,292	Grupo 2
15	700787,99	7518779,33	1258,162	Grupo 2
16	700777,24	7518776,37	1254,011	Grupo 2
17	700773,08	7518772,66	1252,767	Grupo 2
18	700766,81	7518765,87	1248,496	Grupo 2
19	700760,92	7518772,48	1243,859	Grupo 2
20	700755,76	7518779,09	1239,812	Grupo 2
21	700767,83	7518400,36	1269,85	Grupo 1
22	700755,88	7518400,3	1270,761	Grupo 1
23	700747,72	7518398,3	1273,129	Grupo 1
24	700744,28	7518387,05	1276,821	Grupo 1
25	700752,08	7518385,06	1277,887	Grupo 1
26	700761,73	7518382,83	1277,343	Grupo 1
27	700769,62	7518380,18	1277,536	Grupo 1

28	700782,47	7518378,24	1277,423	Grupo 1
29	700794,08	7518376,1	1279,743	Grupo 1
30	700798,03	7518363,31	1283,255	Grupo 1
31	700782,86	7518360,96	1284,938	Grupo 1
32	700761,5	7518365,45	1284,927	Grupo 1
33	700743,9	7518365,45	1286,422	Grupo 3
34	700735,94	7518363,45	1286,362	Grupo 3
35	700746,86	7518363,53	1287,347	Grupo 3
36	700767,46	7518356,18	1286,355	Grupo 3
37	700718,14	7518364,68	1285,579	Grupo 2
38	700706,38	7518362,4	1285,496	Grupo 1
39	700696,35	7518359,09	1284,158	Grupo 3
40	700684	7518352,06	1285,329	Grupo 1
41	700683,42	7518338,99	1288,182	Grupo 1
42	700698,5	7518342,56	1289,094	Grupo 1
43	700709,67	7518346,52	1289,924	Grupo 1
44	700715,89	7518341,67	1292,986	Grupo 1
45	700700,37	7518335,89	1293,343	Grupo 1
46	700693,03	7518333,33	1293,383	Grupo 1
47	700673,58	7518318,63	1296,074	Grupo 1
48	700681,15	7518314,77	1297,164	Grupo 1
49	700695,95	7518320,78	1297,326	Grupo 1
50	700714,36	7518327,07	1296,204	Grupo 1
51	700822,59	7518327,99	1294,598	Grupo 1
52	700830,14	7518322,47	1295,143	Grupo 1
53	700839,51	7518314,48	1295,531	Grupo 1
54	700842,24	7518326,85	1293,746	Grupo 1
55	700846,44	7518340,42	1290,772	Grupo 1
56	701253,89	7517874,7	1270,428	Grupo 1
57	701256,38	7517860,38	1270,935	Grupo 1
58	701249,21	7517871,55	1268,888	Grupo 1
59	700906,2	7518201,53	1263,531	Grupo 1

60	700915,78	7518201,63	1261,458	Grupo 1
61	700926,18	7518193,41	1260,716	Grupo 1
62	700915,35	7518184,35	1260,261	Grupo 1
63	700910,69	7518174,34	1259,35	Grupo 1
64	700926,08	7518178,12	1258,237	Grupo 1
65	700929,63	7518174,09	1254,667	Grupo 1
66	700926,52	7518164,72	1252,778	Grupo 1
67	700923,74	7518148,47	1247,864	Grupo 1
68	700940,11	7518148,37	1246,059	Grupo 3
69	700946,63	7518262,03	1293,022	Grupo 1
70	700950,41	7518267,19	1295,209	Grupo 1
71	700953,44	7518271,13	1297,426	Grupo 1
72	700706,47	7518639,18	1238,387	Grupo 1
73	700706,41	7518649,92	1240,032	Grupo 1
74	700715,77	7518657,11	1242,394	Grupo 1
75	700705,61	7518659,68	1242,358	Grupo 1
76	700811,53	7518720,77	1260,139	Grupo 3
77	700823,8	7518730,13	1263,644	Grupo 1
78	700833,86	7518735,76	1266,717	Grupo 3
79	700838,13	7518738,92	1268,526	Grupo 3
80	701460,77	7517790,38	1326,212	Grupo 1
81	701462,94	7517782,93	1325,705	Grupo 1
82	701446,61	7517785,69	1321,206	Grupo 1
83	701436,87	7517773,19	1316,573	Grupo 1
84	701426,6	7517783,62	1313,143	Grupo 1
85	701460,23	7517796,25	1324,597	Grupo 1
86	701467,75	7517788,18	1326,122	Grupo 1
87	701473,35	7517783,35	1327,611	Grupo 1
88	701481,85	7517780,13	1331,461	Grupo 1
89	701477,8	7517793,26	1330,995	Grupo 1
90	701161,83	7518024,43	1263,12	Grupo 1
91	701157,07	7518014,52	1262,114	Grupo 3

92	701164,17	7518006,56	1261,429	Grupo 1
93	700050,44	7519003,98	1155,952	Grupo 1
94	700053,51	7519010,26	1156,857	Grupo 3
95	700069,43	7519015,15	1164,522	Grupo 3
96	700082,35	7519018,75	1168,961	Grupo 1
97	700091,04	7518974	1165,606	Grupo 3
98	700081,89	7518967,69	1160,307	Grupo 1
99	700068,07	7518965,32	1158,318	Grupo 1
100	700063,75	7518982,33	1157,248	Grupo 1
101	700215,39	7519281,17	1159,698	Grupo 1
102	700207,84	7519286,7	1157,122	Grupo 1
103	700197,67	7519288,38	1153,593	Grupo 1
104	701276,48	7517957,36	1273,698	Grupo 1
105	701277,56	7517961,12	1274,898	Grupo 1
106	701283,2	7517967,47	1274,384	Grupo 1
107	701014,32	7517979,72	1223,347	Grupo 1
108	701001,63	7517978,44	1219,016	Grupo 1
109	700998,2	7517960,21	1217,553	Grupo 1
110	700984,82	7517968,25	1213,835	Grupo 1
111	700974,32	7517960,74	1209,713	Grupo 1
112	700959,52	7517962,38	1205,927	Grupo 1
113	699895,68	7518908,74	1082,622	Grupo 1
114	699898,17	7518902,51	1083,067	Grupo 1
115	699905,49	7518894,66	1083,611	Grupo 1
116	699915,04	7518884,9	1084,733	Grupo 1
117	699919,39	7518870,67	1085,456	Grupo 1
118	699909,5	7518870,35	1081,218	Grupo 1
119	699905,16	7518877,17	1081,31	Grupo 1
120	699901,03	7518884,2	1079,044	Grupo 1
121	699894,22	7518891,48	1078,292	Grupo 1
122	699886,5	7518899,67	1078,861	Grupo 1
123	699846,57	7519004,96	1071,412	Grupo 1

124	699853,33	7518993,69	1070,268	Grupo 1
125	699855,52	7518980,04	1070,388	Grupo 1
126	699844,5	7518979,96	1065,873	Grupo 1
127	699836,01	7518984,5	1064,036	Grupo 1
128	701453,73	7518008,11	1326,448	Grupo 1
129	701453,68	7517996,48	1324,479	Grupo 1
130	701450,41	7517982,56	1322,306	Grupo 1
131	701467,26	7517987,55	1328,529	Grupo 1
132	701485,3	7517990,3	1328,542	Grupo 1
133	701509,63	7517983,79	1339,497	Grupo 3
134	701524,76	7517991,23	1346,996	Grupo 3
135	701540,08	7517981,95	1351,197	Grupo 1
136	701551,64	7517984,12	1354,99	Grupo 3
137	701557,82	7517975,74	1358,457	Grupo 3
138	700469,72	7518970,31	1230,014	Grupo 1
139	700456,82	7518984,54	1228,657	Grupo 1
140	700429,71	7518998,07	1227,878	Grupo 1
141	700419,25	7518897,86	1229,734	Grupo 1
142	700408,32	7518897,12	1228,328	Grupo 3
143	700384,61	7518910,94	1225,93	Grupo 1
144	700395,65	7518896,62	1223,365	Grupo 1
145	700404,74	7518882,99	1220,755	Grupo 1
146	700419,44	7518865,08	1216,823	Grupo 1

Anexo 2. Teores médios de concentrações de elementos-traço nos adubos utilizados em propriedades produtoras na Região Serrana do Rio de Janeiro.

Categoria	Produto	Ni	Co	Cr	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe
		mg kg ⁻¹ .pc								
Defensivo	Actara 250 WG	21,47	ND	29,88	ND	26,59	171,87	566,31	1373,39	13486,15
Adubação Mineral	Adubo 4-14-8 Heringer	6,42	ND	9,93	ND	20,67	186,70	608,35	961,09	10082,22
Adubação Mineral	Agral	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,36	5,17	23,16
Adubação Mineral	Agro Dantas (Cova)	1,70	1,55	0,00	0,35	6,00	333,20	-1,10	383,64	-1,50
Adubação Mineral	AJIFOL® CaBK	0,88	ND	0,52	ND	ND	ND	17,00	ND	ND
Adubação Mineral	AJIFOL® Cálcio	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Adubação Mineral	AJIFOL® KMg Potency	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Adubação Mineral	AJIFOL® SM Boro	0,88	ND	0,52	ND	ND	ND	17,00	ND	ND
Defensivo	Amistar WG	0,40	ND	ND	ND	1,50	4,18	13,10	8,50	54,43
Adubação Mineral	Amônia anidra	18,08	0,05	20,17	ND	12,00	158,50	1022,35	920,27	24650,78
Defensivo	Ampligo®	ND	ND	ND	ND	ND	0,24	ND	ND	51,37
Defensivo	Bravonil ultrex	0,95	ND	ND	ND	6,53	21,24	9,55	42,43	21,25
Adubação Mineral	CAB 2031	2,18	ND	ND	ND	ND	7,10	50,22	10,74	1315,37
Defensivo	Cabrio® Duo	0,90	ND	ND	ND	ND	0,76	0,10	5,38	19,53
Adubação Mineral	Calcário Dolomítico	50,28	71,45	5,70	2,00	2,00	158,28	49357,10	7605,77	2492,78
Adubação Mineral	Cal super	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17,73	ND	57,00
Adubação Mineral	Cálcio-155	ND	ND	ND	ND	3,45	ND	3,90	220,10	ND
Adubação Orgânica	Cama de aviário	2,62	2,07	1,35	1,07	2,20	1486,12	367,97	8322,05	1776,44
Adubação Mineral	Celebro	7,03	ND	7,57	ND	7,83	257,90	989,12	38,10	21568,77

Defensivo	Cercobim 700 WP	1,03	ND	ND	ND	ND	2,83	2,37	7,10	153,32
Adubação Mineral	Cloreto de potássio	ND	ND	ND	ND	ND	54,38	26,62	38,12	552,35
Adubação Mineral	Coopercotia 2B plus	ND	ND	ND	ND	ND	27,07	ND	1,85	8,70
Adubação Mineral	Coopercotia lote:018215021	ND	ND	ND	ND	ND	0,37	3,32	ND	58,38
Defensivo	Cuprogarden 500	9,25	0,70	0,55	1,65	64,00	421593,90	1072,95	248,26	603,35
Defensivo	Curzate	99,67	47,38	ND	ND	0,56	186,06	127400,05	24375,99	143,99
Defensivo	Decis 25C	ND	47,00	ND	ND	ND	0,21	1,76	3,55	28,22
Defensivo	Dicarzol 500 SP	6,88	ND	8,98	ND	25,00	ND	1,93	ND	62,47
Defensivo	Dioxisplus	ND	ND	ND	ND	ND	0,56	0,06	1,81	9,83
Defensivo	DIPEL WP	ND	ND	ND	ND	27,00	ND	6,83	20,88	35,38
Defensivo	Dithane® NT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Adubação Mineral	Electro*	66,35	ND	ND	ND	81,33	729407,60	44,40	451,10	1966,53
Defensivo	ENGEOTM PLENO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,14	ND	ND
Adubação Orgânica	Farinha de osso	23,62	14,78	37,80	0,03	19,17	168,55	807,35	1957,30	7965,75
Adubação Mineral	Fert A Supra mudas	1,87	2,81	4,98	1,32	1,72	24,97	365,98	365,78	1432,89
Adubação Mineral	FERTILEADER ENERGY	ND	ND	ND	ND	8,26	189,34	583,68	874,94	ND
Adubação Mineral	Flora	3,97	ND	1,30	ND	2,50	1,38	7,67	3557,77	38,67
Defensivo	Forum	3,53	ND	ND	ND	6,50	17,83	63,83	19,62	291,72
Adubação Mineral	Fusilade 250 EW	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	74,74
Adubação Mineral	Gramoxone 200	0,08	ND	ND	ND	3,00	2,55	4,22	243,71	27,82
Adubação Mineral	Jara Bela	1,60	1,65	0,85	0,55	3,00	365,80	502,50	395,57	1920,95
Defensivo	Karate Zeon 50CS	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13,12	3,88	192,93

Defensivo	Kasumin	0,64	ND	ND	ND	ND	9,09	1,80	ND	ND
Defensivo	Kocide® WDG	130,87	ND	1,75	ND	ND	861371,36	ND	4802,35	2390,07
Adubação Mineral	Manah	30,00	7,30	18,35	2,35	19,00	165,90	596,15	774,89	11026,95
Defensivo	Manzate	140,51	88,95	ND	ND	11,23	388,15	220919,67	50544,12	16,52
Adubação Mineral	Marisa 12	13,77	5,92	15,30	0,40	17,67	45,70	338,85	581,20	13190,05
Defensivo	MARSHAL 400 SC	0,63	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,63	12,61
Adubação Mineral	Microplus	18,25	11,45	25,73	1,15	31,67	168,15	290,23	2890,50	8956,58
Adubação Mineral	Mida	5,75	4,15	4,05	0,65	2,00	24,10	144,55	108,47	3692,90
Adubação Mineral	Molibidênio	0,90	ND	ND	ND	ND	46,32	0,52	6,53	6,21
Adubação Mineral	Multiplant (Terra Paraiso – substrato)	3,20	1,55	1,40	1,10	2,50	260,95	389,85	577,52	1299,15
Adubação Mineral	Native+Micro	35,55	12,60	91,10	2,00	11,50	200,65	1372,60	1,29	6074,70
Adubação Mineral	NIPHOKAM	0,06	ND	ND	ND	7,78	1855,80	887,04	14595,14	1557,54
Adubação Mineral	Nkalcio	ND	ND	ND	ND	15	77,13	3299,25	147275,7	ND
Adubação Mineral	Nkalcio Yara	2,90	2,35	0,75	0,55	-1,00	17,00	87,30	57,70	1804,65
Adubação Mineral	NPK	1,95	1,43	1,01	1,25	-0,50	238,83	365,14	272,83	1429,38
Defensivo	Nomolt 150	ND	ND	13,30	ND	0,00	0,32	ND	1,34	4,59
Adubação Mineral	Organomineral	13,70	5,95	5,65	1,35	-3,50	34,45	218,80	10,11	4791,45
Defensivo	Orthocide	4,15	1,95	4,25	1,30	1,50	208,55	384,40	30,94	3065,70
Adubação Mineral	Oximult	1,13	ND	ND	ND	2,75	11,85	89,19	35,42	5857,78
Defensivo	Premio	2,09	ND	ND	ND	ND	10,77	3,17	5,69	207,04
Adubação Mineral	Quimifol P30W	11,60	ND	58,09	ND	3,42	202,62	97,98	305,41	3536,00
Adubação Mineral	Quimiofol Borodez	12,90	0,65	29,00	0,07	42,17	55,15	956,45	1177,60	17737,25

Adubação Mineral	Quimiofol Ca	ND	ND	ND	ND	ND	0,50	ND	ND	ND
Adubação Mineral	Raizal P3	-0,30	0,50	-1,75	1,00	-6,50	7,20	4,75	1,91	47,70
Defensivo	Recop	73,75	4,85	96,95	0,85	-3,00	40,00	162,10	-0,19	7082,10
Defensivo	Ridomil Gold MZ	558,52	813,58	ND	ND	27,16	42,72	730419,14	151295,06	1256,73
Adubação Mineral	Roundup	1,95	ND	ND	ND	ND	ND	6,66	ND	ND
Defensivo	Scheer 10	0,38	ND	ND	ND	ND	4,32	0,95	2,24	ND
Adubação Mineral	Sencor	0,28	ND	ND	ND	ND	ND	3,35	3,05	4,33
Adubação Mineral	SKL	2,90	2,05	7,10	1,25	-7,00	15,80	42,60	8,45	1286,70
Adubação Mineral	Sulfammo meta 214	9,90	14,38	3,25	ND	10,00	381,08	749,80	1642,40	970,78
Defensivo	Supera	0,57	ND	ND	ND	20,48	151952,25	2,50	22,08	87,06
Adubação Mineral	Superstar	27,78	10,62	27,17	0,10	18,17	52,37	1597,45	429,07	37342,62
Adubação Mineral	Supra	-0,85	0,35	-2,20	0,80	-0,50	5,65	29,85	132,06	43,50
Adubação Mineral	Supra NF	11,40	5,30	10,35	0,55	3,00	45,40	381,40	63,62	135,50
Adubação Mineral	Supra Ferti NK (cobertura)	28,50	6,65	16,00	1,95	17,50	132,90	561,55	815,55	10595,30
Adubação Mineral	Supra Started	0,70	0,90	3,85	0,55	-2,00	9,85	34,00	36,14	1100,50
Adubação Mineral	Suprasfol	0,62	ND	ND	ND	ND	1,36	ND	ND	404,14
Adubação Mineral	T cobra*	20,98	ND	ND	ND	ND	5587,87	5,67	13,39	40,50
Adubação Mineral	TOP-PHOS 328 Master	13,80	ND	118,08	ND	5,50	41,53	247,57	710,98	9737,92
Adubação Mineral	Torped Gold	6,50	1,00	65,35	10,75	4,50	65,05	195,40	114,06	3295,15
Adubação Orgânica	Torta de mamona	5,83	ND	ND	ND	3,17	23,45	47,22	ND	1048,62
Adubação Mineral	Ultracobre	1,42	ND	ND	ND	2,20	91613,85	ND	99,67	17,32
Defensivo	Viper 700	1,95	1,20	0,15	1,30	0,00	176,60	283,35	219,49	1407,85

Adubação Mineral	YaraLiva NKÁLCIO	ND	ND	ND	ND	15,00	77,13	3299,25	147275,67	ND
Adubação Mineral	YaraLiva™ NKálcio ¹	3,90	ND	3,53	ND	ND	2,45	1318,00	22,67	3353,28
Adubação Mineral	YaraLiva™ NKálcio ²	6,80	ND	ND	ND	127,00	22,08	186,13	115,71	3465,10

Anexo 3. Questionário aplicado nas propriedades agrícolas na Microbacia do Rio do Jacó, Petrópolis-RJ.

QUESTIONÁRIO Coleta

Código da propriedade: _____ **Nº de amostras coletadas:** _____

Data: _____

Identificação geral

1-Proprietário: Lote:	2-Tamanho da propriedade no geral:	3-Há quanto tempo cultiva couve nessa área?
4-Área plantada com couve: -	5-Qual o espaçamento? <i>Ou....</i>	6-Quantos pés de couve plantados na área?
7-Qual foi a data do transplântio da couve?	8-Quantas colheitas já foram feitas?	9- Qual será o próximo cultivo na área?
10- A cultura anterior nesta área era uma brássica? () Sim () Não. Qual cultura?:	11- <i>Caso a resposta seja não.</i> Qual foi a última brássica plantada na área?	12-Data do fim do último cultivo de brássica na área? 13- Fez pousio? () Sim () Não
14-Cultivou brássicas em áreas próximas a esta? () Sim () Não 15- Quando? 16-Qual brássica?	18-Material () mudas-clones () sementes <i>Caso não seja clone,</i> 19-Qual a cultivar?	21-Como é feita a irrigação? () Aspersão () gotejamento () Mangueira 22-Qual a origem da água?
17-Qual a origem das mudas do plantio atual? () Próprio () Viveiro	20-Qual o tipo de substrato? () comercial () preparo local () outros <i>Cite</i>	

Preparo do solo

23- Implementos usados () arado () grade () enxada rotativa () encanteirador () Outro <i>Cite:</i>	24-Origem dos implementos:() pessoal () comunitário 25-Faz a limpeza prévia dos implementos? () Sim () Não 26. Como foi esta limpeza? <i>Explique....</i>
--	---

Práticas de preparo e de conservação de solo

27-Qual a prática de plantio? () cultivo em morro abaixo () cultivo em diagonal () aração e gradagem em nível () cultivo mínimo () plantio direto	() terraços () faixas de retenção () cobertura do solo () aterro – quando () Outros. Explique...
---	---

Fertilidade do solo

28- Análise de solo () sim () não	29-Quando?
30-Faz calagem? () sim () não <i>Se sim</i> , baseado em que critério? _____	34-Como aplicou? () a lança () na cova Explique.
31-Quando? <i>Ou</i> Com que frequência?	35-Tempo entre a aplicação e o transplântio: 36-Outras considerações:
32-Quanto: 33-Corretivo: () calcítico () dolomítico () cal virgem () hidratada () outro. <i>Cite</i> :	
37-Usou fosfato de rocha () sim () não <i>Se sim</i> , 38-Quando:	39-Quanto: 40-Como aplicou?
41-Adubação verde: () sim () não <i>Se sim</i> , 43-Quando:	42-Qual espécie? Ou quais? 44-Como foi incorporado?

Cultivo da couve

45-Adubação de plantio

Orgânicos (<i>ex: cama de ave curtida ou não curtida</i>)	Quantidade por cova (<i>se não souber, pesar</i>)	Procedência/empresa
Químicos (<i>se for formula, informa-la também</i>)	Quantidade por cova (<i>se não souber, pesar</i>)	Procedência/empresa

46-Adubação de cobertura (de rega)

Adubação orgânica	Quantidade por cova	Procedência/empresa	Épocas
Adubos químicos	Quantidade por cova	Procedência/empresa	Épocas

47-Adubação foliar

Adubo foliar (ex: boro e Mo)	Quantidade (concentração e volume de água)	Procedência/empresa	Épocas

Controle do mato

48-Descrever as informações dos herbicidas por completo na lista de insumos (anexa)

- () Uso de herbicida pré- plantio, Qual?: _____
 () Uso de herbicida pós- plantio, Qual? _____
 () mulching

- () cultivador *Se usa* limpa o equipamento? () sim () não
 Quando o utiliza?
 () enxada *Se usa* limpa o equipamento? () sim () não
 Quando o utiliza?

Caso limpe o equipamento, como é feito? Cite:

- () outros meios de controle, cite:

Pragas

49- Quais são as principais pragas?

- () Pulgão () Cochonilha () Lagarta da folha - curuquerê () lagarta mede- palmo
 () traça () Lagarta rosca () grilo () outros. *Especifique:*

50-Produtos usados no controle de pragas

Descrever as informações dos inseticidas por completo na lista de insumos (anexa)

Doenças

51- Quais são as principais doenças?

- () Hérnia (galha ou batata da couve) () Míldio () Podridão negra
 () Sclerotinia () Podridão mole () nematoides () Outras: *Especificar:*

52-Intensidade da hérnia na visão do produtor:

53-Produtos usados no controle de doenças

Descrever as informações dos fungicidas e demais produtos na lista de insumos (anexa)

--	--

54- Realiza alguma prática específica para controlar a hérnia? Cite	
55- Já usou o produto Ranmam (kit-hérnia)? () sim () não	
56- Opinião sobre os resultados com esse produto?	

Colheita e restos culturais

57-Início da colheita:	59-Previsão para as últimas colheitas
58-Quantas vezes já colheu?	
60-Colhe e embala no campo () sim () não	57-Intervalo de colheitas: Cite:
58-Forma de comercialização: () “Mói” Se sim Quantas folhas por unidade: () Outros, cite:	59-Destino das vendas: () venda direta () intermediário () Ceasa () outro: cite:
60-Destino dos restos culturais:	61-Destinos das raízes:

Assistência técnica

62- Recebe assistência de algum órgão/empresa/loja? Cite-o.

63-Observações gerais
