

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

**DISSERTAÇÃO**

**VALORES NATURAIS DE B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag EM SOLOS  
REPRESENTATIVOS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

**MARCELA GRANATO BARBOSA DOS SANTOS**

**2022**



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

**VALORES NATURAIS DE B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag EM SOLOS  
REPRESENTATIVOS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

**MARCELA GRANATO BARBOSA DOS SANTOS**

*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 título de **Mestra em Engenharia Agrícola e Ambiental**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de Concentração em Meio Ambiente.

Seropédica, RJ  
Março, 2022

“É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte”

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

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

S231v Santos, Marcela Granato Barbosa dos, 1991-  
Valores Naturais de B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag em  
Solos Representativos do Estado do Rio de Janeiro. /  
Marcela Granato Barbosa dos Santos. - Seropédica,  
2022.  
78 f.: il.

Orientador: Nelson Mura Brasil do Amaral Sobrinho.  
Coorientadora: Erica Souto Abreu Lima.  
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Pós Graduação em Engenharia  
Agrícola e Ambiental, 2022.

1. Qualidade do solo. 2. Valores de Referência de  
Qualidade. 3. Teores Naturais de Elementos Traços. I.  
Amaral Sobrinho, Nelson Mura Brasil do, 1956-,  
orient. II. Lima, Erica Souto Abreu, 1984-, coorient.  
III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 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) – Código de Financiamento 001”

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

**MARCELA GRANATO BARBOSA DOS SANTOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental – PGEAAmb, como requisito parcial para obtenção do título de **Mestra em Engenharia Agrícola e Ambiental**, tendo como Área de Concentração Meio Ambiente.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10/03/2022

**Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020**, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da Banca:

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. D.Sc., DCS/IA/UFRRJ.

(Orientador/Presidente da banca)

Camila da Costa Barros de Souza, D.Sc., DCS/IA/UFRRJ

Fabiana Soares dos Santos, D.Sc., UFF



Emitido em 10/03/2022

**HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 20/2022 - IT (12.28.01.27)**

**(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)**

*(Assinado digitalmente em 01/05/2022 16:00 )*  
NELSON MOURA BRASIL DO AMARAL SOBRINHO  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
DAS (11.39.00.35)  
Matricula: 387263

*(Assinado digitalmente em 02/05/2022 14:24 )*  
FABIANA SOARES DOS SANTOS  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: 052.334.817-74

*(Assinado digitalmente em 09/05/2022 17:09 )*  
CAMILA DA COSTA BARROS DE SOUZA  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: 120.208.257-24

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:  
20, ano: 2022, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, data de emissão: 29/04/2022 e o  
código de verificação: **717fa1978c**

*Dedico este trabalho a minha mãe Paula e minhas irmãs Milena e Michele  
Meus exemplos de vida e apoio incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

Apesar da caminhada solitária do processo de pesquisa em que muitos pesquisador está destinado, ainda mais em meio a pandemia de COVID-19, em que o processo de aprendizado e escrita exigiu uma postura introspectiva, e na maior parte solitária apenas com encontros remotos. Este trabalho não seria possível sem o apoio, energia e força de várias pessoas, as quais agradeço em especial.

Primeiramente, ao Professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela orientação, disponibilidade e paciência ao longo da elaboração deste projeto. À Erica Souto Abreu Lima, pela co-orientação, ensinamento e auxílio. Sem vocês a finalização do mestrado não seria possível.

Ao laboratório de Química e Poluição do Solo, em especial a Marinete. Apesar de comparecer presencialmente por pouco tempo, levo comigo grandes aprendizados.

A todos os professores que cruzaram pelo meu caminho, ao longo desses dois anos, carrego grandes aprendizados, oferecidos em cada disciplina. Especialmente ao Prof. Dr. Henrique Vieira de Mendonça, que me acompanha desde a graduação e durante o mestrado sempre se colocou à disposição para me ajudar em todos os sentidos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq). Sem os quais não teria o privilégio de realizar um mestrado de excelência com concessão bolsa me possibilitando dedicação a essa fase de construção do conhecimento.

Além do apoio acadêmico, não posso deixar de agradecer a todo apoio emocional que tive durante esses dois anos.

Agradeço a Deus por me atender nos momentos em que mais precisei.

A minha mãe Paula por ser meu alicerce, sorrindo e chorando nas vitórias e dificuldades encontradas no caminho. Ao meu pai Sérgio que apesar da distância sempre torce por mim. Às minhas irmãs Milena e Michele pela amizade e força. Ao meu noivo Rodrigo pelo carinho e compreensão. A toda minha família em especial às minhas avós Aparecida e Geralda (*in memoriam*) por serem exemplos de vida, aos meus tios Petrônio e Andréia pelo incentivo nesta etapa e ao meu primo Haber pelas aulas de inglês primordiais para a conclusão do mestrado.

Agradeço também a Nina, ao Velter e a Tania (*in memorium*) pela disponibilidade e recepção em Paracambi. E a todos os amigos que sempre estiveram presentes mesmo com o distanciamento causado pelos estudos e pela pandemia, em especial a Renata que me acompanhou durante todo esse processo, a Alice e ao Vitor por toda ajuda nessa reta final.

A todos que de alguma forma me ajudaram a superar cada dificuldade encontrada no caminho o meu MUITO OBRIGADA!



## **BIOGRAFIA**

Marcela Granato Barbosa dos Santos, filha de Paula Granato de Souza e Sérgio Barbosa dos Santos. Nasceu na cidade de Juiz de Fora – MG em 17 de março de 1991. Iniciou a graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Juiz de Fora no ano de 2010 e graduando-se em 2016. Em outubro deste mesmo ano iniciou os trabalhos como perita ambiental, atuando junto ao Ministério Público de Minas Gerais. Em 2019, iniciou em sociedade com Renata Lopes Duarte a ERA Engenharia e Meio Ambiente, empresa de consultoria ambiental. E finalmente em 2020 ingressou ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, sob a orientação do Prof. Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Erica Souto Abreu Lima.

## RESUMO

SANTOS, MARCELA GRANATO BARBOSA. **Valores Naturais De B, Se, Mo, As, V, Sb E Ag Em Solos Representativos do Estado do Rio de Janeiro.** 2022. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

O solo, um dos elementos do agroecossistema de maior importância e, geralmente, sob maior risco, precisa de muita atenção e conservação, devido a sua capacidade de acumular poluentes, servindo como filtro natural para a proteção da qualidade das águas superficiais e sub superficiais, e também reduzir os riscos de transferência de poluentes para a cadeia alimentar. Dessa forma, a proposição de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) representa um passo muito importante para o estabelecimento de critérios de uso e manejo do solo, voltados a proteção ambiental. Visto que, estes valores definem a qualidade natural do solo e são obtidos através da concentração de uma substância medida no solo, em condições de baixa ou nenhuma interferência antrópica. Este trabalho tem como objetivo a obtenção de VRQ para os seguintes elementos-traços: Boro – B; Selênio – Se; Molibdênio – Mo; Arsênio – As; Vanádio – V; Antimônio – Sb, e Prata – Ag para solos representativos do Estado do Rio de Janeiro. Para tal, foram utilizadas 540 amostras do banco de solos do laboratório de Química e Poluição do Solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, coletadas em locais sem ou com baixa interferência antrópica, em duas profundidades (0 – 20 cm e de 20 – 40 cm), no Estado do Rio de Janeiro, com a finalidade de estimar as concentrações pseudototais dos elementos B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag. Para determinar os teores pseudototais foi utilizado o método EPA-3051A, conforme padronizado pela CONAMA. A partir dos resultados foram estabelecidos Valores de Referência de Qualidade, utilizando-se métodos estatísticos uni e multivariados. A separação das amostras em dois grupos se mostrou a mais adequada para os solos do estado. Onde G1 apresenta VRQ superiores para os 7 elementos comparados ao G2, relacionados principalmente aos valores mais elevados de Fe, Al e argila em sua composição. Os teores de Fe, Al e argila foram as variáveis que tiveram maior influência sobre a variação dos elementos estudados e, conseqüentemente, selecionadas para compor as funções de classificação dos grupos. Optou-se pelo uso do percentil de 75 em cada grupo, buscando-se uma avaliação mais restritiva. Quando comparado a outros estudos, confirma-se a necessidade de elaboração de valores de

referência regionais, devido a grandes diferenças no material de origem e os processos de formação do solo de cada região.

**Palavras-chave:** Qualidade do Solo, Contaminação do solo, Valores de Referência de Qualidade, Valores Orientadores, Teores Naturais.

## ABSTRACT

SANTOS, MARCELA GRANATO BARBOSA. **Natural Values of B, Se, Mo, As, V, Sb And Ag in Representative Soils of the state of Rio de Janeiro**. 2022. 73p Dissertation (Master's in Agricultural and Environmental Engineering) Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

Soil, one of the most important elements of the agroecosystem and, generally, at greater risk, needs a lot of attention and conservation, due to its capacity to accumulate pollutants, serving as a natural filter to protect the quality of surface and subsurface waters, and also reduce the risks of transferring pollutants into the food chain. Thus, the proposition of Quality Reference Values (QRV) represents a very important step towards the establishment of criteria for land use and management, aimed at environmental protection. Since these values define the natural quality of the soil and are obtained through the concentration of a substance measured in the soil, under conditions of low or without anthropic interference. This work aims to obtain QRV for the following trace elements: Boron – B; Selenium – Se; Molybdenum – Mo; Arsenic – As; Vanadium – V; Antimony – Sb, and Silver – Ag for soils representative of the State of Rio de Janeiro. For this purpose, 540 samples from the soil bank of the Soil Chemistry and Pollution Laboratory of the Federal Rural University of Rio de Janeiro were used, collected in places without or with low anthropic interference, at two depths (0 – 20 cm and 20 – 40 cm), in the State of Rio de Janeiro, in order to estimate the pseudototal concentrations of elements B, Se, Mo, As, V, Sb and Ag. To determine the pseudototal contents, the EPA-3051A method was used, as standardized by CONAMA. From the results, Quality Reference Values were established, using univariate and multivariate statistical methods. The separation of the samples into two groups proved to be the most suitable for the soils of the state. Where G1 presents higher QRV for the 7 elements compared to G2, mainly related to the higher values of Fe, Al and clay in its composition. The Fe, Al and clay contents were the variables that had the greatest influence on the variation of the elements studied and, consequently, selected to compose the classification functions of the groups. We chose to use the 75th percentile in each group, seeking a more restrictive assessment. When compared with other studies, the need to elaborate regional reference values is confirmed, due to great differences in the source material and the processes of soil formation in each region.

**Keywords:** Soil Quality, Soil Contamination, Quality Reference Values, Guiding Values, Natural Contents.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores Orientadores. Fonte: BRASIL (2009).....	13
Tabela 2: Valores orientadores para solos e águas subterrâneas (BRASIL, 2009) .....	14
Tabela 3: Limites de Detecção .....	20
Tabela 4: Estatística descritiva da granulometria dos solos. ....	21
Tabela 5: Estatística descritiva caracterização química. ....	22
Tabela 6: Estatística descritiva relativa a atributos químicos dos solos do estado do Rio de Janeiro. ....	23
Tabela 7: Estatística descritiva elementos-traços.....	23
Tabela 8: Classe de solos e geologia do estado.....	25
Tabela 9: Matriz de correlação de Spearman, entre teores de elementos traço dos solos do estado do Rio de Janeiro. ....	26
Tabela 10: Matriz de correlação de Spearman, entre os metais e os atributos dos solos do estado do Rio de Janeiro.....	27
Tabela 11 Erro de Classificação por validação cruzada na Análise de discriminante dos possíveis grupos, formados pela análise de agrupamento através do método de Ward. ....	29
Tabela 12 Características dos modelos discriminantes, obtidas através de 10 subamostras de treinamento.....	32
Tabela 13 Funções discriminantes de classificação para alocação de novas amostras nos grupos previamente formados (Fe-Al-Arg).....	33
Tabela 14: Estatística descritiva segundo os grupos formados. ....	34
Tabela 15: Classe de solos e geologia do estado dentro dos grupos formados .....	36
Tabela 16: Estabelecimento de VRQs para As, Sb, V, Mo, Se, Ag e B ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) .....	38
Tabela 17 VRQ dos solos do Estado do Rio de Janeiro em comparação a outros estados e países. ....	39

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma simplificada para a classificação da qualidade do solo. (Adaptado de LIMA et al, 2016).....	14
Figura 2: Mapa ilustrativo da área de estudo. ....	18
Figura 3: Pontos de coleta. ....	18
Figura 5: Mapa de distribuição dos grupos no estado. ....	31
Figura 6 Gráfico Média Padronizadas (2 grupos). ....	33

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1.	Metais Pesados .....	3
2.1.1.	Conceito .....	3
2.1.2.	Dinâmica dos elementos-traço no solo .....	4
2.1.2.1.	Antimônio .....	5
2.1.2.2.	Arsênio .....	6
2.1.2.3.	Boro .....	7
2.1.2.4.	Molibdênio .....	8
2.1.2.5.	Prata .....	9
2.1.2.6.	Selênio .....	10
2.1.2.7.	Vanádio .....	11
2.2.	Valores Orientadores de Metais Pesados no Brasil e o Mundo .....	12
2.2.1.	CONAMA 420/2009 .....	13
2.2.2.	Valores de Referência de Qualidade por Estado da Federação .....	16
<b>3.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
3.1.	Área de Estudo .....	17
3.2.	Seleção de Pontos de Amostragens .....	18
3.3.	Análises químicas e granulométricas .....	19
3.4.	Determinação dos Teores de B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag no Solo .....	19
3.5.	Análises Estatísticas .....	20
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>21</b>
4.1.	Caracterização dos Atributos Químicos e Granulométricos .....	21
4.2.	Análise descritiva dos teores de elementos - traços .....	23
4.3.	Correlação entre os teores naturais de elementos-traço e atributos do solo .....	26
4.4.	Classificação dos Solos em Grupos .....	28
4.5.	Caracterização dos Grupos Formados .....	33
4.6.	Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para Solos do Rio de Janeiro .....	37
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>43</b>
	<b>ANEXO A: Localização e característica dos pontos de coleta. ....</b>	<b>51</b>



## 1. INTRODUÇÃO

O ecossistema é um sistema ambiental que consiste na comunidade de todos os organismos vivos em uma determinada área e com um ciclo de elementos e fluxo de energia equilibrados. E o solo não só faz parte, como ocupa um papel fundamental para os seres humanos, pois está ligado a manutenção da sua produtividade e em consequência sua sobrevivência (KABATA-PENDIAS, 2000). O solo possui funções ecossistêmicas complexas e muito importantes como: filtro; armazenamento, e sistema de transformação, protegendo o meio ambiente dos efeitos da poluição (KABATA-PENDIAS, 2000). É um componente muito específico da biosfera, e não apenas um sumidouro geoquímico para contaminantes, mas também atua como um tampão natural controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS, 2000). Dentre as suas funções mais importantes está o suporte para a produção de alimentos, que é fundamental para a sobrevivência dos seres humanos (KABATA-PENDIAS, 2000 e LIMA, 2015). No entanto, sua qualidade e funcionalidade são prejudicados pelo acúmulo de substâncias tóxicas (LIMA, 2015).

O equilíbrio entre a entrada e saída de elementos traços no solo mostra que a concentração desses elementos tóxicos na superfície do solo tende a aumentar em escala global, com o crescimento populacional (KABATA-PENDIAS, 2000). Apesar de estarem presentes de forma natural no solo, seu aumento está ligado tanto a processos naturais como antrópicos, através de atividades de mineração, aplicação de resíduos inorgânicos e orgânicos e de agroquímicos (agrotóxicos e fertilizantes) (LIMA, 2015). Suas concentrações naturais dependem, principalmente, do tipo de material de origem sobre qual o solo foi formado, dos processos de formação e da composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 2019 e LIMA *et al.*, 2018).

O desenvolvimento econômico acelerado por séculos impediu a preocupação com questões ambientais. Os recursos naturais eram abundantes e os impactos ambientais oriundos do desenvolvimento desordenado eram tidos como um “mal necessário”. Contudo, com a escassez dos recursos naturais, somado ao crescimento desordenado da população mundial e a intensificação dos impactos ambientais, surge então o conflito entre a sustentabilidade do sistema econômico e ambiental (LIMA, MAGALHÃES e AMARAL SOBRINHO, 2016). A partir de então, a qualidade ambiental se tornou um dos temas mais discutidos, mundialmente (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 2019 e FADIGAS, 2002).

Embora a preocupação com a proteção do solo, e em consequência, a proteção à saúde humana, seja bem regulamentada, há vários anos, em diferentes países, principalmente, na Europa e Estados Unidos, ainda encontra-se em estágio inicial em diversos países em desenvolvimento (LIMA, 2015). Dessa forma, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas a fim de se conhecer a dinâmica dos contaminantes no solo e utilizá-las como ponto central no monitoramento e mitigação dos impactos ambientais (LIMA, 2015).

A determinação dos teores naturais de elementos tóxicos no solo é o primeiro passo para a definição de valores orientadores, pois é a partir deles que são feitas as comparações para avaliar a extensão da poluição no solo (LIMA, MAGALHÃES e AMARAL SOBRINHO, 2016 e FADIGAS, 2002). O levantamento das concentrações naturais de metais e metalóides no solo e a proposição de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) constituem um grande passo para estabelecer critérios de uso e manejo do solo, voltados a proteção ambiental (FADIGAS, 2002).

Os VRQ referem-se aos níveis naturais dos elementos-traços, refletindo os processos naturais sem ou com a mínima influência de atividades antrópicas (BACARDI *et al.*, 2020). O uso de valores orientadores tem sido muito comum em diversos países que desenvolveram uma política de proteção ambiental e monitoramento eficientes. A relação entre os níveis de metais tóxicos na vegetação nativa e solos contaminados é a medida mais, comumente, usada para avaliar a extensão de contaminação de um determinado local (BACARDI, *et al.*, 2020 e MATTOS *et al.*, 2018). Nesses casos, a contaminação de recursos é registrada quando concentrações dos elementos de interesse ambiental atingirem um nível acima de um limite definido, chamado de valor alvo (MATTOS *et al.*, 2018).

A determinação de níveis naturais de elementos, potencialmente tóxicos e tóxicos no solo, bem como a proposição de VRQ, são essenciais para a construção de uma legislação, que represente a realidade de cada local, e sirva como base para o monitoramento e remediação dessas áreas (MATTOS *et al.*, 2018). Visto que na ausência de VRQ os órgãos ambientais lançam mão de valores genéricos internacionais, uma situação inadequada pois tais valores foram estabelecidos para condições tanto geológicas, geomorfológicas e pedológicas diferentes, podendo causar estimativas de risco incorretas (NOGUEIRA *et al.*, 2018). É essencial, ainda, conhecer as concentrações naturais de elementos-traços e sua disponibilidade no solo para fins ambientais, de saúde, produção agrícola, pecuária e qualidade dos alimentos e de água (BACARDI, *et al.*, 2020).

Diante da importância desses valores, diversos países já possuem estudos que determinam os VRQ para grupos de solos e materiais de origem para diversos elementos, como: Austrália ( REIMANN e CARITAT , 2017 ); Cuba ( ALFARO *et al.*, 2015 ); Espanha (MARTINEZ-LLADÓ, *et al.*, 2008); Estados Unidos (SMITH *et al.*, 2013); Grécia (KANELLOPOULOS e ARGYRAKI, 2013); Holanda (BRUS *et al.*, 2009), e Nova Zelândia (MARTIN *et al.*, 2016).

Como o território brasileiro é muito extenso, o 5º maior do mundo, é fundamental avaliar as concentrações naturais de cada região, sendo crucial para estabelecer valores confiáveis entre as concentrações naturais e antrópicas (NOGUEIRA *et al.*, 2018). Alguns Estados brasileiros já elaboraram suas normas, como: São Paulo, Minas Gerais, Pernambuco, Paraíba, Rio Grande do Sul e Sergipe (SBCS, 2019). Nos últimos anos, as pesquisas em relação a valores orientadores têm crescido no Brasil, contudo ainda são necessários muitos estudos e esforços para a obtenção de VRQ de todos os elementos potencialmente tóxicos para cada região do Brasil (LIMA, MAGALHÃES e AMARAL SOBRINHO, 2016 e NOGUEIRA *et al.*, 2018).

Alguns estudos já foram elaborados para o Estado do Rio de Janeiro. Lima *et al.* (2018) elaborou VRQ do solo para Al, Zn, Mn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cr e Cu para a região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. Mattos *et al.* (2018) obteve VRQ do solo para B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, para região do mesmo estado denominada Médio Paraíba. Lima (2015) determinou os VRQ do solo para as regiões Médio Paraíba, Norte Fluminense, Noroeste Fluminense e Baixadas Litorâneas e Rodrigues (2020) para as regiões Norte e Noroeste do estado. Contudo, ainda não há estudos que contemplem a determinação dos valores naturais para os elementos B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag no estado. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi determinar os valores de referência de qualidade para os elementos B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag em solos representativos do estado do Rio de Janeiro.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Metais Pesados**

#### **2.1.1. Conceito**

O termo metal pesado (*heavy metal*), embora seja reconhecido e utilizado, mundialmente, não é um termo muito adequado. Pois é utilizado para identificar um grupo de metais e metaloides, não apenas metais, com densidade atômica maior que  $6 \text{ g cm}^{-3}$  e/ou

número atômico maior que vinte. Esses elementos são estáveis e não biodegradáveis, e está, normalmente, associado a poluição e toxicidade (LIMA, 2015 e AMARAL SOBRINHO *et al.*, 2019). Contudo, ele engloba também alguns elementos que em concentrações baixas são essenciais aos organismos vivos, como Co, Cu, Mn, Se, Ni e Zn (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 2019). Em muitos estudos, os autores utilizam sinônimos para o termo metal pesado como “elementos-traços” ou “metais-traços” (LIMA, 2015). Outro termo alternativo ao metal pesado é metal tóxico, contudo este engloba apenas uma parcela dos elementos, aqueles não essenciais a vida, como Pb, Cd, Hg, As, Ag, entre outros (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 2019). Para o presente estudo utilizaremos o termo “elementos-traços”, pois envolve metais e metalóides.

Os elementos-traços estão presentes de forma natural e seu aumento está ligado tanto a processos naturais como antrópicos, através de atividades de mineração, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e lodos de esgoto (LIMA, 2015). As concentrações naturais nos solos dependem, principalmente, do tipo de material de origem sobre qual o solo foi formado, dos processos de formação e da composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo (SOBRINHO *et al.*, 2019 e LIMA *et al.*, 2018).

Embora ocorram, naturalmente, e alguns sejam biologicamente essenciais, as atividades antrópicas podem elevar esses elementos a concentrações perigosas (VAREDA *et al.*, 2019). A especiação desses elementos tem um papel fundamental em sua persistência no meio ambiente, suas formas móveis e biodisponíveis podem, facilmente, lixiviar e se espalhar para diversos meios e ser absorvida pelos organismos vivos (VEREDA *et al.*, 2019).

### **2.1.2. Dinâmica dos elementos-traço no solo**

Conhecer a dinâmica dos elementos-traços no solo é de grande importância, pois a partir dela possibilita-se o uso de práticas preventivas e/ou mitigadoras eficazes, de forma a gerir a disponibilidade desses elementos (LIMA, 2015). Sabendo que esses elementos são quimicamente estáveis e não biodegradados, logo não sofrem degradação microbiana (GUO *et al.*, 2006a).

Sua biodisponibilidade é, com frequência, correlacionada a concentração do metal livre, pois o íon livre é, frequentemente, a forma mais biodisponível de um metal dissolvido (GUO *et al.*, 2006b). Contudo, a dinâmica dos elementos-traços é complexa, pois apresentam diversas interações com a fase sólida do solo, resultando em diferentes formas químicas ou

frações geoquímicas (MATOS, 2016). Sua biodisponibilidade é influenciada por fatores físicos como temperatura, precipitação, coprecipitação e adsorção. E também por fatores químicos que influenciam a especiação no equilíbrio termodinâmico, cinética de complexação (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

Na solução do solo os elementos-traços podem ser encontrados na forma de íons livres, complexos solúveis com ligantes orgânicos ou ânions inorgânicos. Entretanto, na fase sólida do solo eles podem ser encontrados na forma trocável, na forma adsorvida especificamente, na forma oclusa em óxidos de Fe, Al e Mn, complexados em material orgânico insolúvel e solúvel, e na forma de precipitado (LIMA, 2015 e AMARAL SOBRINHO *et al.*, 2019).

Diversas propriedades do solo interferem a forma na qual o metal se encontra, conseqüentemente, sua mobilidade e disponibilidade, como: material de origem; pH; capacidade de troca catiônica (CTC); matéria orgânica do solo; teor de argila; teor de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn; Ponto de Carga Zero (PCZ); Potencial redox; e interação com elementos na solução do solo (LIMA, 2015). Sendo dessas o pH um dos fatores com maior influência na solubilidade (LIMA, 2015).

#### 2.1.2.1. Antimônio

O antimônio (Sb) é um oligoelemento pertencente ao grupo VA ou 15 da tabela periódica. É um metalóide que aparece na litosfera, principalmente, associado ao enxofre, na forma de antimonita ( $Sb_2S_3$ ). A concentração média de Sb na crosta é de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , variando entre  $0,2 - 1 \text{ mg kg}^{-1}$  nas rochas básicas, e entre  $0,2 - 2 \text{ mg kg}^{-1}$  ou valores ainda mais altos em áreas mineralizadas em ardósias por exemplo (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em solos, a concentração costuma ser ainda maior do que nas rochas, o que indica o comportamento residual do Sb durante o processo de formação do solo (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). O valor médio em solos de diferentes partes do mundo é de  $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ , variando entre  $0,01$  e  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

O Sb aparece nos estados de valência, SbIII, SbIV e SbV. Em ambientes médio redutores, a forma SbIII predomina, principalmente, na forma  $Sb(OH)_3$ . Com o aumento do grau de oxidação as espécies mais estáveis são os óxidos  $Sb_2O_4$  e  $Sb_2O_5$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em condições, fortemente redutoras e na presença

de enxofre com o pH ácido a moderadamente ácido há o predomínio da antimonita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Em ambientes básicos, há a predominância de complexos  $\text{Sb}_2\text{O}_4^{2-}$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

É conhecido por ocorrer em formas insolúveis. A sua associação com os hidróxidos de Fe e Mn indicam uma mobilidade relativamente baixa no ambiente (KABATA-PENDIAS, 2000). Sb é facilmente adsorvido e com isso fica retido em sedimentos argilosos e em óxidos (KABATA-PENDIAS, 2000).

O Sb não é uma elemento essencial a plantas e animais. A sua contaminação no solo é um processo relativamente recente, embora seja um elemento facilmente volatilizado, seu uso industrial tem sido baixo (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Contudo, atualmente, há um aumento claro de seu uso em diferentes tipologias industriais, como no uso de indústrias de baterias, matérias de cerâmica e medicamentos (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Esse aumento torna os ambientes urbanos mais propensos a sua contaminação.

#### 2.1.2.2. Arsênio

O arsênio (As), assim como o Sb, é um oligoelemento pertencente ao grupo VA ou 15 da tabela periódica. É um dos elementos de maior periculosidade devido a toxicidade de seus principais compostos naturais e sua natureza cancerígena (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

É um metalóide distribuído de maneira uniforme nos principais tipos de rocha e é detectado em baixas concentrações em, praticamente, todos os ambientes (KABATA-PENDIAS, 2000). Aparece na litosfera em concentrações médias de  $1,5 - 2 \text{ mg kg}^{-1}$ , de forma mais abundante em rochas com alto teor de enxofre (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009 e TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

A sua concentração no solo, é normalmente, maior do que nas rochas subjacentes, indicando a retenção desse elemento durante a formação do solo. Sua concentração varia entre  $0,1 - 48 \text{ mg kg}^{-1}$ , e em áreas não mineralizadas varia entre  $4 - 10 \text{ mg kg}^{-1}$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

As principais formas inorgânicas do As incluem o arsenito trivalente (AsIII) e o arseniato pentavalente (AsV). As formas orgânicas são as metiladas metabólitos - ácido

monometilarsônico (MMA), ácido dimetilarsônico (DMA) e óxido de trimetilarsina (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). Sob as condições redox usuais em solos, o estado de valência mais estável é o AsV, em cenários Eh-pH entre + 300mV/pH4 – 100 mV/pH8, a espécie, termodinamicamente, mais estável é AsIII (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

A biodisponibilidade do As em geral é baixa, contudo a migração deste elemento é limitada devido à forte adsorção por argilas, óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e também pela complexação pela matéria orgânica estável do solo (KABATA-PENDIAS, 2001). Em solos arenosos é mais biodisponível quando comparado a solos argilosos e siltosos (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). A solubilidade sobe à medida que o pH se eleva, acima de 7, com o aumento da concentração oxianions solúveis. Também reduz a solubilidade e toxicidade em valores de pH < 5, à medida que as espécies ligadas aos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Al e Fe se tornam mais carregadas positivamente e também pela precipitação (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009), principalmente, com Al<sup>+3</sup>.

#### 2.1.2.3. Boro

O Boro (B) é um micronutriente essencial para o crescimento das plantas, ele está envolvido em vários processos fisiológicos no sistema vascular da planta (CHETELAT *et al.*, 2021). O B causa problemas importantes relacionados à deficiência e à toxicidade em plantas, pois o intervalo ideal deste elemento é muito estreito (VERA *et al.*, 2021).

É o único elemento não metálico no Grupo III ou 13 da tabela periódica, e não se apresenta distribuído de forma uniforme na crosta terrestre, suas fontes primárias no solo são turmalinas e emanações vulcânicas (NOBLE *et al.*, 1997 e KABATA-PENDIAS, 2000).

A sua mobilização em formas móveis ocorre por intemperismo na pedosfera, que inclui as reações do solo de ácido-base, oxidação-redução, dissolução e precipitação (NOBLE *et al.*, 1997). O B é o elemento mais móvel entre os micronutrientes, a sua concentração na solução do solo é relativamente alta, variando de 67 - 3000  $\mu\text{g L}^{-1}$  e no solo superficial varia entre 1 - 467  $\text{mg kg}^{-1}$ , com valor médio de 35  $\text{mg kg}^{-1}$  (KABATA-PENDIAS, 2000).

A forma predominante do B a partir dos silicatos primários é o ácido bórico (B(OH)<sub>3</sub>), móvel e facilmente lixiviado e biodisponível (NOBLE *et al.*, 1997).

Sua reação é altamente dependente do pH, com isso, podem ficar disponíveis a absorção e lixiviação, exceto em solos com um elevado valor de pH (BRADY e WEIL, 2013). Sua disponibilidade no solo é influenciada pela presença de matéria orgânica e teores de argila, que podem adsorver o B (BRADY e WEIL, 2013). Sua adsorção a substâncias húmicas aumenta junto com o pH, até próximo de pH 9, e a partir dele começa a diminuir. Já a adsorção por óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Al e Fe são predominantes em solos ácidos e neutros (KABATA-PENDIAS, 2000 e BRADY e WEIL, 2013).

#### 2.1.2.4. Molibdênio

O Molibdênio (Mo) é um elemento pertencente ao grupo VIB ou 6 da tabela periódica. É um oligoelemento essencial para a vida humana, animal e vegetal. Ele atua como co-fator para o funcionamento de um grande número de enzimas que catalisam reações envolvidas nos ciclos de nitrogênio, carbono e enxofre (SMEDLEY e KINNIBURGH *et al.*, 2017). Assim como acontece com outros elementos o Mo em altas concentrações pode ser tóxico (SMEDLEY e KINNIBURGH *et al.*, 2017).

A sua concentração média na litosfera é de 1,5 mg kg<sup>-1</sup>, variando entre 1 mg kg<sup>-1</sup> e 2mg kg<sup>-1</sup> (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em granitos e pegmatitos aparecem, frequentemente, associados a veios de quartzo de origem hidrotérmica em forma de molibdenita (MoS<sub>2</sub>) acompanhada por um amplo espectro de minerais, como a volframita, topázio, fluorita, calcopirita e outros (DAS *et al.*, 2007 e MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em rochas sedimentares e metamórficas com gênese afetado pela mineralização também ocorre na forma de molibdenita, mas com um maior disseminação e menor concentração específica (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

O Mo ocorre com números de coordenação de 4 à 8 e em estados de oxidação normais de -II a VI, embora os IV, V e VI sejam os mais importantes no meio ambiente (SMEDLEY e KINNIBURGH *et al.*, 2017). Com predominância de espécies MoIV sob condições redutoras, e MoVI sob condições oxidantes (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

O pH do solo e as condições de drenagem são os fatores mais influentes na disponibilidade do Mo (KABATA-PENDIAS, 2000). Em valores de pH baixos o Mo é adsorvido pelas argilas silicatas e, principalmente, pelos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al através da troca de ligantes (formação de complexos de esfera interna), que



aumenta a retenção com os de oxi-hidróxidos na superfície das partículas coloidais (BRADY e WEIL, 2013).

O Mo é obtido tanto de forma primário, quanto como produto na produção de cobre (DAS *et al.*, 2007). Sua entrada no meio ambiente vem por meio da contaminação industrial e agrícola (SMEDLEY e KINNIBURGH *et al.*, 2017). Onde 85% do consumo de Mo está na fabricação de aço inoxidável e ferramentas de aceleração de processos. O Mo puro é um importante catalizador em processos petroquímicos (DAS *et al.*, 2007). Entretanto, na agricultura, a deficiência ou um excesso de Mo pode causar danos às plantas e seu controle de rotina é altamente importante para o crescimento saudável das plantas, por isso que o Mo é adicionado em pequenas quantidades aos fertilizantes para estimular o crescimento das plantas. No entanto, exposição excessiva causa problemas a todos os organismos (DAS *et al.*, 2007).

#### 2.1.2.5. Prata

A prata (Ag) é um oligoelemento pertencente ao grupo IB ou 11 da tabela periódica, é um metal nobre que pode ser encontrado no meio ambiente na sua forma elementar ( $Ag_0$ ), ou de forma combinada, preferencialmente, com o enxofre e em menores concentrações como óxido (KABATA-PENDIAS, 2000 e MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Entre os metais pesados é um dos mais reativos e tóxicos, tanto para os microrganismos como para plantas, algas e peixes (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

Em rochas sua concentração varia normalmente entre  $<0,03 - 0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ , tanto em materiais ígneos como sedimentares (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Sua concentração aumenta em áreas mineralizadas, tanto na forma de sulfeto argentita ( $Ag_2S$ ) como elementos secundários em outros sulfetos metálicos, principalmente  $PbS$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

O solo é o principal repositório de Ag, sua concentração varia entre  $< 0,01 - 5 \text{ mg kg}^{-1}$ , com valor médio de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009 e COURTOIS *et al.*, 2019).

A Ag possui três estados de valência –  $Ag^+$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Ag^{3+}$ . A forma monovalente é a prevalente em ambientes naturais (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em ambientes com  $pH > 4$  e  $Eh 100 - 300 \text{ mV}$ , a Ag nativa predomina. Na presença de enxofre

é a forma  $\text{Ag}_2\text{S}$  a mais estável (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em ambientes básicos e/ou oxidantes, com Eh maior que 300 mV, há o predomínio de espécies catiônicas  $\text{Ag}^+$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

Ag é, facilmente, liberado por intemperismo e então precipitado em meio alcalino e enriquecido em compostos de S (KABATA-PENDIAS, 2001). Sua concentração no solo é, fortemente, influenciada pelas condições de pH e potencial redox, bem como por sua interação com a matéria orgânica (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). A sua solubilidade aumenta à medida que o pH decresce, principalmente, em pH abaixo de 4, pois a Ag é, aparentemente, imóvel em solos de pH superior a 4 (KABATA-PENDIAS, 2000 e MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Na presença de matéria orgânica a solubilidade pode ser controlada a medida que a Ag forma complexos com as substâncias húmicas (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

#### 2.1.2.6. Selênio

O Selênio (Se) é um oligoelemento pertencente ao grupo VIA ou 16 da tabela periódica. É um metalóide essencial para os humanos, animais e algumas espécies de microrganismos (TAN *et al.*, 2002 e YANG *et al.*, 2022). Contudo, em concentrações elevadas pode ser tóxico (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Sua concentração na litosfera é muito baixa, varia entre 0,05 – 0,09  $\text{mg kg}^{-1}$ , com valores um pouco mais elevados em rochas sedimentares, metamórficas ou em materiais de origem vulcânica de áreas mineralizadas (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

No solo sua concentração é altamente variável entre 0,02 – 2  $\text{mg kg}^{-1}$ , de acordo com o substrato litológico (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Seu comportamento e distribuição são altamente dependentes do pH e ambiente redox, bem como outros parâmetros, como a presença de superfícies adsorventes ou interação microbiana (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

No meio ambiente o Se existe em quatro estados,  $\text{SeVI}$ ,  $\text{SeIV}$ ,  $\text{Se0}$  e  $\text{Se-II}$ , e cada um desses estados possui um comportamento químico específico (YANG *et al.*, 2022). Em condições de redução, a forma mais estável é o  $\text{Se0}$ . Em meio fortemente anóxico a espécies de seleneto são mais comuns, especialmente o  $\text{HSe}^-$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

O Se é facilmente oxidado e o estado de oxidação, bem como sua solubilidade, são controlados pelo potencial redox e pelo pH do ambiente (KABATA-PENDIAS, 2000). A mobilidade do Se aumenta à medida em que ocorrem os processos de oxidação, principalmente, em ambientes áridos e alcalinos, onde o estado de valência mais comum é o SeVI, altamente tóxico (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em regiões úmidas com drenagem moderada o estado predominante é o SeIV (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

#### 2.1.2.7. Vanádio

Vanádio (V), assim como o As e Sb, é um oligoelemento pertencente ao grupo VA ou 15 da tabela periódica. É o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, e pode ser encontrado em mais de 60 minerais diferentes, principalmente, sulfetos (CHEN *et al.*, 2021 e MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Níveis baixos de V podem atuar como promotores de crescimento nas plantas. No entanto, V excessivo, especialmente VV, pode inibir o crescimento da planta e até mesmo causar ameaça séria ao ecossistema do solo (CHEN *et al.*, 2021)

Sua concentração média na litosfera é de 150 mg kg<sup>-1</sup>, com valores mais elevados em rochas ígneas básicas (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em solos sua concentração média é de 80 mg kg<sup>-1</sup>, embora tenha uma grande variação, entre 2 – 210 mg kg<sup>-1</sup>, devido ao seu material de origem (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

Seu comportamento geoquímico depende, fortemente, do estado de oxidação e da acidez do meio (KABATA-PENDIAS, 2000 e MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). No meio ambiente, o V pode ocorrer em vários estados de valência, sendo o VV o mais comum, pois durante os processos de formação do solo o VIII é oxidado a VV (CHEN *et al.*, 2021).

O V é um metal sensível ao potencial redox, com isso a sua especiação e biodisponibilidade dependem, principalmente, dos fatores que interferem nos processos de ligação do metal com o solo como: teores de matéria orgânica; tipos de minerais secundários; condições redox; pH, e atividades microbianas (CHEN *et al.*, 2021). A retenção de V no solo é favorecida em meios alcalinos, nos quais precipita como Ca-vanadato, ou em meio ácido rico em oxihidróxidos de Al e Fe, em que podem precipitar como vanadato-Al e vanadato-Fe (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Em ambientes mal drenados, a

solubilidade também é reduzido, devido à formação de precipitados sólidos de  $V_2O_4$  e  $V_2O_3$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

## **2.2. Valores Orientadores de Metais Pesados no Brasil e o Mundo**

A avaliação da contaminação do solo é realizada através da comparação dos valores encontrados na área de interesse com os valores existentes em solos naturais, estabelecidos como referência na legislação (LIMA *et al.*, 2016).

Os valores de referência, são representados pelas concentrações naturais de uma substância medida no solo, ou seja, são as concentrações em solo sem ou com a mínima intervenção humana (LIMA *et al.*, 2018). Essa informação é de fundamental importância pois servem como referência no monitoramento e avaliação dos impactos ambientais no solo e estabelece um sistema regulatório compatível com o local (BIONDI *et al.* 2011).

Países com políticas ambientais bem desenvolvidas vêm elaborando normas e utilizando a regulamentação de valores de referência como base para suas políticas ambientais de proteção ao solo e recursos hídricos (LIMA *et al.*, 2018 e LIMA, 2015). Com isso, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas a fim de compreender a dinâmica dos contaminantes no solo como ponto principal para o sucesso no monitoramento e mitigação dos impactos ambientais (LIMA, 2015).

Em 1983, a Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa de avaliação de contaminação e estabelecer valores de referência (CETESB, 2001). E em 1991 a agência de proteção ambiental americana – EPA, elaborou um estudo técnico com o objetivo de identificar alternativas para melhorar e acelerar o processo de remediação de locais selecionados como prioritários, e uma das propostas desse estudo foi desenvolver padrões e valores guias para solos contaminados (CETESB, 2001). Assim, em 1993 a EPA apresentou valores guias, genéricos para 30 substâncias do solo, conhecidos como “Soil Screen Levels” (CETESB, 2001). A iniciativa desses países na avaliação de contaminação dos solos foi utilizada como base para a construção da legislação de outros países (LIMA, 2015).

No Brasil, a CETESB (Campanha de Tecnologia e Saneamento Ambiental) foi a primeira instituição a estabelecer valores orientadores para o Estado de São Paulo, em 2001. E apenas em 2009 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceu os critérios e valores orientadores de substâncias químicas, para a proteção e qualidade do solo, através da resolução 420/2009 (CETESB, 2001 e BRASIL, 2009).

### 2.2.1. CONAMA 420/2009

A resolução CONAMA 420/2009 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (BRASIL, 2009). E determina, ainda, que a proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção de sua funcionalidade ou de maneira corretiva, com o objetivo de restaurar a sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível aos seus usos previstos (BRASIL, 2009).

Segundo a norma a avaliação da qualidade do solo, por presença de substâncias químicas, deve ser feita segundo os valores orientadores de referência de qualidade, prevenção e investigação – Tabela 1 (BRASIL, 2009).

Tabela 1: Valores Orientadores. Fonte: BRASIL (2009)

Valor de referência de qualidade (VRQ)	É a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos.
Valor de prevenção (VP)	É a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais.
Valor de investigação (VI)	É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Ela estabelece que os Valores de Referência de Qualidade devem ser determinados pelos estados e Distrito Federal, para respeitar a diversidade pedológica de cada região (BRASIL, 2009 e LIMA, 2015). Dessa forma, diversos grupos de pesquisa no Brasil direcionaram suas pesquisas à obtenção desses valores, com o objetivo de auxiliar a construção de valores orientadores para suas regiões, em alguns estados já alcançando a elaboração de legislação específica (LIMA, 2015; COSTA, 2013, PERNAMBUCO, 2014, MINAS GERAIS, 2009 FADIGAS *et al.*, 2006 e SÃO PAULO, 2005).

A resolução estabelece também as classes de qualidade dos solos, onde:

- Classe 1: São solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;

- Classe 2: São solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;
- Classe 3: São solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI; e
- Classe 4: São solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

Na figura 1, apresenta-se o fluxograma simplificado de classificação do solo segundo a resolução.

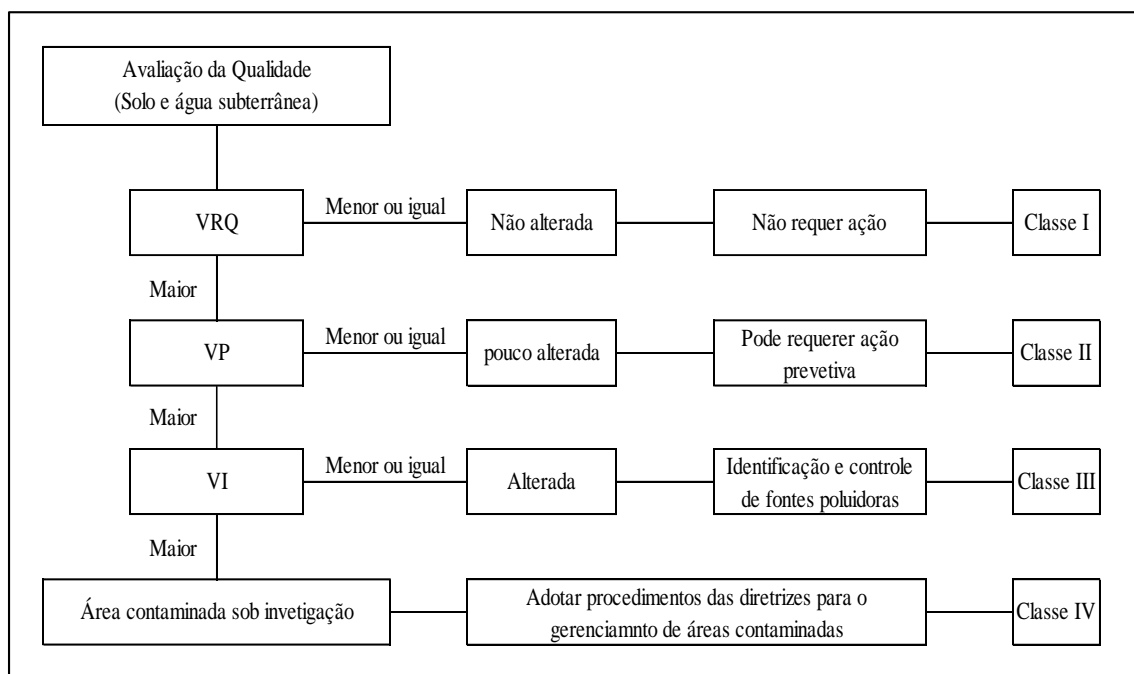


Figura 1: Fluxograma simplificada para a classificação da qualidade do solo. (Adaptado de LIMA *et al.*, 2016).

Como observa-se na tabela 2, dos valores orientadores da resolução, os VRQ estão marcados com a letra “E”, o que significa que esses valores ainda serão definidos pelos diferentes estados e Distrito Federal. A resolução apresenta seu anexo 1, onde estabelece procedimentos para a obtenção de valores de referência de qualidade dos solos.

Tabela 2: Valores orientadores para solos e águas subterrâneas (BRASIL, 2009)

Substâncias inorgânicas	Referência de Qualidade	Prevenção mg kg <sup>-1</sup>	Investigação			Água subterrânea µg L <sup>-1</sup>
			Agrícola mg kg <sup>-1</sup>	Residencial mg kg <sup>-1</sup>	Industrial mg kg <sup>-1</sup>	
Alumínio	E	-	-	-	-	3.500**
Antimônio	E	2	5	10	25	5*
Arsênio	E	15	35	55	150	10*
Bário	E	150	300	500	750	700*
Boro	E	-	-	-	-	500

Cádmio	E	1,3	3	8	20	5*
Chumbo	E	72	180	300	900	10*
Cobalto	E	25	35	65	90	70
Cobre	E	60	200	400	600	2.000*
Cromo	E	75	150	300	400	50*
Ferro	E	-	-	-	-	2.450**
Manganês	E	-	-	-	-	400**
Mercúrio	E	0,5	12	36	70	1*
Molibdênio	E	30	50	100	120	70
Níquel	E	30	70	100	130	20
Nitrato	E	-	-	-	-	10.000*
Prata	E	2	25	50	100	50
Selênio	E	5	-	-	-	10*
Vanádio	E	-	-	-	1000	-
Zinco	E	300	450	1000	2000	1.050**

E - a ser definido pelo Estado.

\* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde;

\*\* Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução.

Em seu anexo 1, os VRQs para substâncias inorgânicas de ocorrência natural são estabelecidos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos de amostras dos principais solos dos estados, seguindo as seguintes etapas:

1º - Seleção dos tipos de solo: identificar os tipos de solo com base em critérios como material de origem, relevo e clima, a fim de obter um conjunto de solos representativos;

2º - Seleção de parâmetros para caracterização do solo: utilizar os parâmetros obrigatórios (carbono orgânico, pH em água, capacidade de troca catiônica (CTC) e teores de argila, silte, areia e de óxidos de alumínio, ferro e manganês) e outros que caracterizem peculiaridades de cada região;

3º - Metodologias analíticas: Utilizar USEPA 3050 ou USEPA 3051 para extração de substâncias inorgânicas e outros parâmetros utilizar metodologia definida pela EMBRAPA;

4º - Interpretação dos dados e obtenção dos VRQs: Estabelecer com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral; e

5º - Composição da Base de dados: Os dados obtidos pelos estados na amostragem, determinações analíticas e os VRQs, deverão compor a base de dados sobre qualidade de solos.

### **2.2.2. Valores de Referência de Qualidade por Estado da Federação**

Apesar da obrigatoriedade de obtenção de seus VRQs em 4 anos após a publicação na resolução CONAMA 420/2009 e prorrogada por mais 1 ano pela resolução CONAMA 460/2013, ainda são poucos os estados que já possuem seus VRQs próprios.

Dentre os estados brasileiros, São Paulo foi o primeiro a elaborar os valores orientadores para solo e águas subterrâneas, em 2001. Foi publicado uma lista com 37 substâncias e o Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no estado. Após essa primeira publicação, em 2005, 2007 e 2014 foram elaboradas revisões desses valores, resultando na última versão a Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, com 85 substâncias.

Em Minas Gerais, os valores orientadores foram elaborados em resposta a resolução CONAMA 420/2009. A Fundação Estadual de Meio Ambiente (Feam) iniciou em 2008, em parceria com o Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV), a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) e o Programa Solos de Minas, que teve como meta principal a obtenção de valores de referência para os solos do estado de Minas Gerais, resultando na Deliberação Normativa COPAM nº 166/2011, com 79 substâncias.

Em 2014, o estado de Pernambuco publicou seus valores de referência através da Instrução Normativa CPRH nº 7/2014, também em resposta a obrigatoriedade da resolução CONAMA 420/2009. Nela existem valores de referência de qualidade apenas para substâncias inorgânicas, com um total de 20 elementos.

Em 2014, o estado do Rio Grande do Sul publicou a Portaria FEPAM nº 85/2014, devido a obrigatoriedade da resolução CONAMA 420/2009 e obteve valores orientados para 9 elementos divididos em 5 grupos de solos ocorrente por província geomorfológica/geológica presente no Estado.

Também em 2014 o estado da Paraíba publicou a Deliberação COPAM nº 3602/2014, que estabelece os Valores Orientadores de Qualidade do solo do Estado quanto a presença de metais pesados, englobando 11 elementos.

Outros estados possuem estudos relativo a seus VRQs, contudo ainda não possuem uma legislação própria.



No estado do Paraná, Bocardi *et al.* (2020) elaboraram um estudo que determinam as concentrações naturais de metais em solos desenvolvidos em litologia, essencialmente, basáltica e em condições tropicais no sul do Brasil, onde as amostras de solo foram obtidas em unidades de conservação no oeste do estado do Paraná. Cassol *et al.* (2020), determinaram o teor natural de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn e Zn, ambientalmente, disponíveis em solos de origem basáltica Latossolo Vermelho, Nitossolo Vermelho, Neossolo Regolítico, e Gleissolo Háptico, na região Oeste do Paraná.

Machado (2020), obteve os teores naturais de As para os solos de Santa Catarina. Fernandes *et al.* (2018), trabalharam com os valores de referência para Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb Se e Zn para solos do estado do Pará, Amazônia oriental do Brasil. Preston *et al.* (2014), estudaram os valores de referência para Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn do estado do Rio Grande do Norte. Boechat *et al.* (2020), elaboraram valores de qualidade para elementos potencialmente tóxicos para o estado do Piauí. Moura (2019), elaborou tais valores para os principais tipos de solos do estado do Alagoas. PAYE *et al.* (2010), elaborou os valores orientadores para o Espírito Santo.

Os VRQs do estado do Rio de Janeiro estão sendo descritos em uma série de estudos. Lima (2015), elaborou VRQs para os elementos B, Zn, Cr, Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Al, Fe e Mn, para os solos das regiões Metropolitana, Noroeste Fluminense, Norte Fluminense, Baixadas Litorâneas, Serrana, Centro-Sul Fluminense, Médio Paraíba e Costa Verde. Já Mattos *et al.* (2018), elaboraram tais valores para B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn para a região do Médio Paraíba. Lima *et al.* (2018) também elaboraram para os metais pesados Al, Zn, Mn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cr e Cu, para a região Serrana do estado e Rodrigues (2020) para as regiões Norte e Noroeste.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Área de Estudo**

A área de estudo deste trabalho é o Estado do Rio de Janeiro, localizado na região sudeste do Brasil, com uma área de 43.750,426 Km<sup>2</sup> (IBGE, 2020). O território é dividido em 92 municípios, distribuídos em oito regiões denominadas: Metropolitana; Noroeste Fluminense; Norte Fluminense; Baixadas Litorâneas; Serrana; Centro-Sul Fluminense; Médio Paraíba, e Costa Verde. Entre as coordenadas Norte 20° 45' 48" S e 41° 51' 38" W, Sul 23° 22' 08" S e 44° 43' 41" W, Leste 21° 18' 56" S e 40° 57' 31" W, e Oeste 23° 13' 36"

S e 44° 53' 22" W (Datum Sirgas 2000) (CEPERJ, 2021). Figura 2 apresenta o mapa ilustrativo da área de estudo.

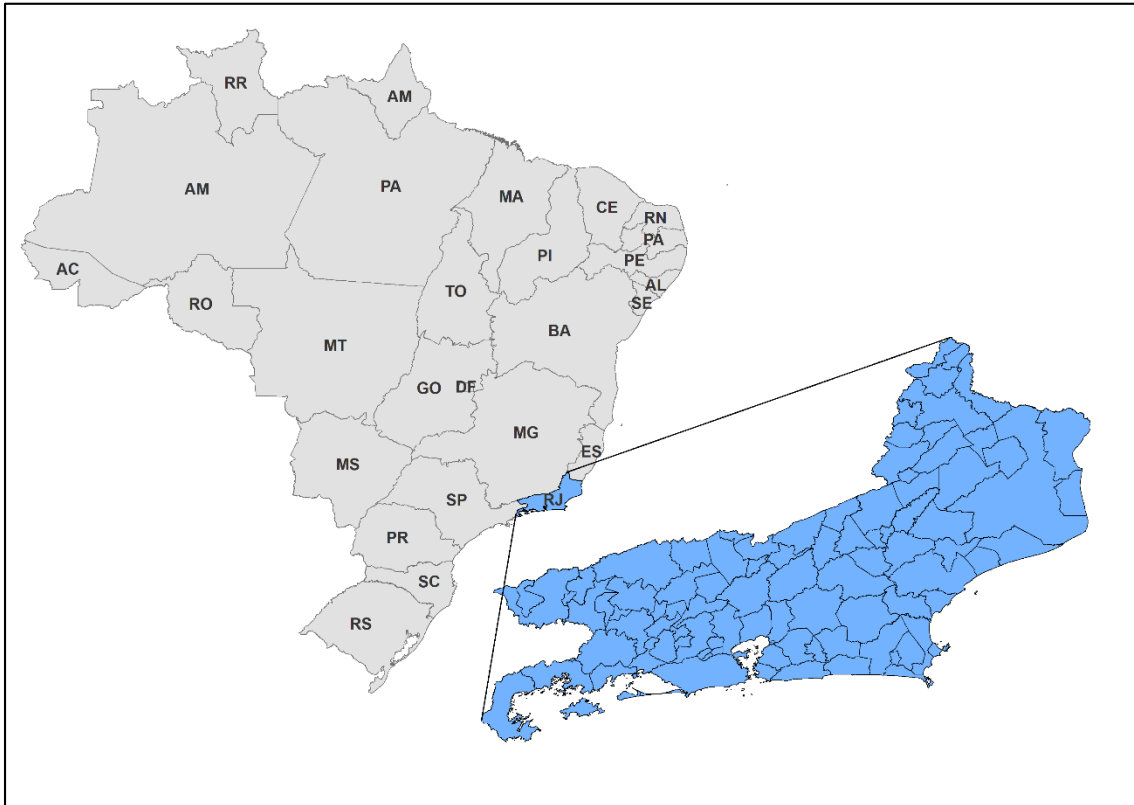


Figura 2: Mapa ilustrativo da área de estudo.

### 3.2. Seleção de Pontos de Amostragens

Foram utilizadas 540 amostras do banco de solos do Laboratório de Química e Poluição do Solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (LQPS).

Para a escolha desses pontos foi realizada uma sobreposição dos seguintes planos de informação: mapa de solo; mapa geológico; mapa de uso e cobertura do solo, e mapa rodoviário do Estado do Rio de Janeiro (CARVALHO FILHO *et al.*, 2000; SILVA e SILVA *et al.*, 2000 e CIDE, 2003), com auxílio do Software ArcGIS e amostragem aleatória estratificada, com o método cLHS. Dos 300 locais demarcados no mapa, foram coletados 270 pontos em áreas de baixa ou sem atividades antrópicas (LIMA, 2015). As amostras foram coletadas em duas profundidades, 0-20 cm e 20-40 cm, totalizando 540 amostras. Durante as coletas foram marcadas as coordenadas geográficas de cada ponto com o auxílio do equipamento GPS de navegação GARMIN, contudo para as análises serão desconsiderando a sua localidade. A figura 3 apresenta os pontos de coleta e a tabela presente no ANEXO A a localização e suas características.

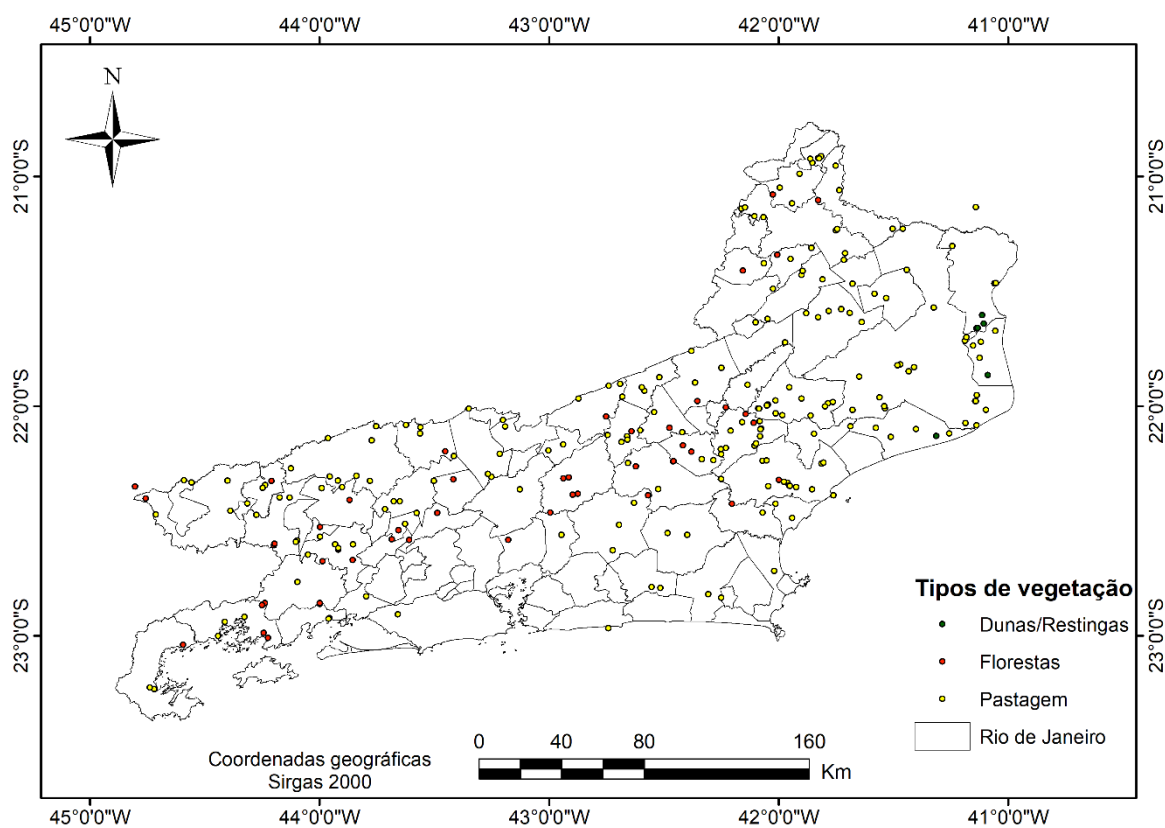


Figura 3: Pontos de coleta.

### 3.3. Análises químicas e granulométricas

As análises químicas e granulométricas foram realizadas em todas as amostras em triplicata, segundo a metodologia da EMPRABA (DONAGEMMA *et al.*, 2011), para determinar matéria orgânica (MO), carbono orgânico (C%), pH (H<sub>2</sub>O), P, K, Ca, Mg, Al<sup>+3</sup>, H+Al, Na, soma de bases (SB), saturação de bases (V%), e CTC.

### 3.4. Determinação dos Teores de B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag no Solo

Os teores de elementos-traços (B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag) nas amostras foram determinados utilizando o método SW-846 3051A da Environmental Protection Agency, em sistema fechado por meio de radiação micro-ondas em aparelho Mars Xpress, em triplicata, obtendo-se a digestão parcial chamada de pseudototal. Como os valores certificados são baseados em teores totais, foi feita a recuperação baseada em valores lixiviados, pois a metodologia de análise não utiliza ácido fluorídrico (NIST SRM 2709, San Joaquin Soil).

Após o ataque ácido, foi feita a determinação das concentrações dos elementos-traços por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e para concentrações muito baixas com ICP-Massa, no laboratório da Embrapa Solos. Para

valores analíticos menores que o limite de quantificação praticável (LQP), foi considerado o resultado na matriz de dados o valor LQP/2 (BRASIL, 2009).

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação praticável (LQP) foram calculados a partir das seguintes expressões, e obtendo-se os valores descritos na tabela 3.

$$LD = 3 \sigma(\tan \alpha)^{-1} \quad e \quad LQP = LD.FD$$

Onde:

$\sigma$ : desvio padrão de 10 leituras do branco;  
 $\tan \alpha$ : inclinação da curva de calibração;  
 FD: fator de diluição das amostras após digestão.

Tabela 3: Limites de Detecção

	As	Sb	V	Mo	Se	Ag	B	Fe	Mn	Al
LD	0,051	0,00109	0,271	0,005	0,0000	0,006	0,092	1,740	0,064	1,822

### 3.5. Análises Estatísticas

Para as análises estatísticas foram utilizadas: análise descritiva; correlação, e ferramentas da análise multivariada. A análise estatística descritiva dos atributos do solo foi realizada através de parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos e desvio padrão). A análise de correlação dos resultados foi obtida através do método de Spearman ao nível de significância de 1 e 5%. As análises estatísticas multivariadas realizadas foram: análise de agrupamento e análise discriminante.

Para análise de agrupamento, utilizou-se como medida de similaridade a distância Euclidiana e como algoritmo de aglomeração utilizou-se o método hierárquico de Ward. Para isso, como variáveis de agrupamento fez-se o uso dos valores médios pseudototais dos elementos B, Mo, As, V e Ag, excluindo Se e Sb devido ao grande número de amostras com resultados abaixo do limite de detecção. Os resultados foram padronizados para média 0 e variância + ou -1. Para a interpretação e junção dos grupos foi adotado como distância de corte ligação com distância superior a 1,25 vezes o desvio padrão. E, finalmente, para a seleção do número adequado de grupos foi feita a validação cruzada na análise de discriminante, com as mesmas variáveis discriminantes do agrupamento, assumindo igualdade da matriz de covariância e probabilidade de classificação igual entre os grupos.

A partir da obtenção dos grupos, foram selecionadas variáveis dos solos que melhor classificam os grupos formados e proporcionam melhor aferição da função discriminante, através do procedimento *proc stepdisc* do programa estatístico SAS (2010), com variáveis escolhidas para entrada e saída do modelo de acordo com os critérios de seleção *backward* e *stepwise* a 5% de probabilidade, em 10 subamostras de treinamento, onde para formação de cada subamostra foram retiradas de forma aleatória 20% do conjunto amostral. Não foram retiradas subamostras de validação, com o intuito de se utilizar todas as amostras na obtenção do modelo e se encontrar o resultado mais confiável. A estabilidade de cada conjunto de variáveis foi verificada com base no coeficiente de variação das constantes multiplicadoras ( $\beta$ ) do modelo discriminante e na taxa de erro pela Validação Cruzada. Permitindo uma melhor definição das variáveis que serão utilizadas na elaboração das funções discriminantes.

E após a definição das variáveis discriminantes do solo, foram então elaboradas as funções discriminantes de classificação de cada grupo formado.

Valores de Referência de Qualidade foram estabelecidos com base nos valores médios gerais, média de cada grupo e percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como sugerido pela Resolução CONAMA 420/2009 (BRASIL, 2009).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização dos Atributos Químicos e Granulométricos

A caracterização granulométrica é apresentada na tabela 4, onde os teores médios de areia, silte e argila foram de 534,54 g kg<sup>-1</sup>, 166,19 g kg<sup>-1</sup> e 296,93 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Segundo o diagrama textural utilizado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo os valores médios caracterizam um solo franco argilo arenoso, solo de textura média (FERREIRA, 2019). Os teores de areia, argila e silte do solo influenciam, diretamente, na capacidade de adsorção do solo aos potenciais contaminantes, solos com textura mais arenosa apresentam baixa capacidade de adsorção e, conseqüentemente, tem maior possibilidade de lixiviação dos metais pesados e contaminação das águas subsuperficiais (MATOS, 2016).

Tabela 4: Estatística descritiva da granulometria dos solos.

Variáveis	Areia	Silte	Argila
	-----g/kg-----		
Média	534,54	166,19	296,93

Desvio Padrão	177,42	95,48	139,11
Mediana	530,00	150,00	290,00
Mínimo	41,00	0,00	7,00
Máximo	993,00	744,00	721,00

A caracterização dos atributos físico-químicos é apresentado na tabela 5, observa-se que a amostras são, predominantemente, de solos muito ácidos, com valor médio de pH de 5,39 e variando de 3,3, extremante ácido, a 7,9, alcalino, segundo classificação descrita por Meurer (2007). O pH baixo reduz o número de cargas negativas em minerais de argila com cargas dependentes do pH, como caulinita, óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Fe e Al e aumentam a mobilidade dos metais pesados, como  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  (BORCADI *et al.*, 2020).

O teor de matéria orgânica, assim como o teor de argila influenciam, diretamente, na capacidade de adsorção dos metais pesados (ALLEONI *et al.*, 2005). Verificaram-se valores médios considerados baixos para matéria orgânica de  $20,64 \text{ g dm}^{-3}$  e de  $296,93 \text{ g kg}^{-1}$  para a argila. A matéria orgânica tem grande afinidade pelos elementos-traços presentes no solo, devido a exposição de sítios de adsorção assim como, pela ação como agente complexante do metal na solução do solo (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 2019). Assim, valores baixos de matéria orgânica tendem a favorecer a lixiviação dos metais pesados ao longo do perfil do solo e deixá-los mais disponíveis aos vegetais.

As concentrações de cálcio, magnésio, alumínio, potássio trocáveis e fósforo assimilável apresentam grande variação, o que caracteriza uma grande diferença nas características dos solos do estado, influenciando assim a dinâmica dos elementos-traços (MATOS, 2016).

Tabela 5: Estatística descritiva caracterização química.

	pH	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	Na	C	MO
		-----mg/dm <sup>3</sup> -----			-----cmolc /dm <sup>3</sup> -----				%	g/dm <sup>3</sup>
Média	5,39	7,55	51,28	1,87	0,77	0,74	3,99	0,16	1,20	20,64
Desvio Padrão	0,65	60,03	66,56	3,25	1,30	0,89	2,55	1,29	0,66	11,32
Mediana	5,30	2,00	31,00	0,90	0,45	0,40	3,60	0,03	1,11	19,14
Mínimo	3,30	1,00	1,00	0,10	0,10	0,00	0,00	0,01	0,15	2,59
Máximo	7,90	1312,00	672,00	43,90	15,00	7,40	23,80	22,32	9,63	166,02

Na tabela 6, são apresentados os valores médios de atributos químicos e físico químicos do solo. Os solos estudados apresentam valores médios de CTC, segundo classificação para solos tropicais apresentada por Novais e Mello (2007). Em solos tropicais a CTC é, altamente, dependente do teor de matéria orgânica e do pH do solo, sendo que uma CTC baixa favorece a lixiviação de cátions (FERNANDES *et al.*, 2018).

Tabela 6: Estatística descritiva relativa a atributos químicos dos solos do estado do Rio de Janeiro.

	SB	CTC	t	m	V
	-----cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> -----			-----%-----	
média	2,93	6,92	3,68	33,25	36,43
desvio padrão	5,00	5,07	4,80	32,31	27,16
mediana	1,55	5,91	2,48	25,09	30,16
mínimo	0,21	0,22	0,26	0,00	2,72
máximo	54,17	54,17	54,17	93,34	100,00

SB: soma de bases

T: CTC a pH 7

t: CTC efetiva

m: saturação por Al

V: índice de saturação por base

#### 4.2. Análise descritiva dos teores de elementos - traços

A análise descritiva dos valores naturais dos metais e metalóides estudados no solo do Estado do Rio de Janeiro está apresentada na tabela 7. Nota-se concentrações baixas, principalmente, de Sb e Se com valores médios de 0,028 mg kg<sup>-1</sup> e 0,28 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente, confirmando a característica traço destes metais na região, ficando em diversos pontos abaixo do limite de detecção. Os elementos Ag, Mo e As também apresentaram concentrações médias baixas de 0,209 mg kg<sup>-1</sup>, 0,911 mg kg<sup>-1</sup> e 2,56 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, contudo em nenhuma das análises apresentou valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Sb, Mo, As, Se e Ag possuem valores de curtose altos, 114,68 mg kg<sup>-1</sup>, 28,88 mg kg<sup>-1</sup>, 28,37 mg kg<sup>-1</sup>, 9,965 mg kg<sup>-1</sup> e 9,639 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, como também com valores de assimetria altos de: 8,61 mg kg<sup>-1</sup>, 4,21 mg kg<sup>-1</sup>, 4,03 mg kg<sup>-1</sup>, 2,996 mg kg<sup>-1</sup> e 2,772 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes resultados indicam que as concentrações não apresentam uma distribuição normal, sendo que essa distribuição assimétrica é justificada pela aleatoriedade da distribuição dos elementos-traços de forma natural no solo (PAYE *et al.*, 2010).

Tabela 7: Estatística descritiva elementos-traços

As	Sb	V	Mo	Se	Ag	B
----	----	---	----	----	----	---

	-----mg kg <sup>-1</sup> -----						
Média	2,56	0,028	77,09	0,911	0,280	0,209	88,34
Mediana	1,89	0,001	71,92	0,778	0,000	0,075	88,17
Desvio padrão	2,49	0,078	41,32	0,717	0,569	0,333	36,59
Curtose	28,37	114,68	1,02	28,885	9,965	9,639	0,65
Assimetria	4,21	8,610	0,81	4,030	2,772	2,996	0,19
Mínimo	0,12	<L.D	0,37	0,005	<L.D	0,001	0,92
Máximo	25,89	1,248	256,69	7,802	4,335	2,082	248,30

L.D. – Sb = 0,00109 e Se = 0,000

Segundo alguns autores, a concentração de As em solos varia entre 0,1 mg kg<sup>-1</sup> a 48 mg kg<sup>-1</sup> (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009), intervalo que coincide com o valor médio encontrado de 2,56 mg kg<sup>-1</sup>, incluindo ainda os valores mínimos e máximos de 0,12 mg kg<sup>-1</sup> e 25,89 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

O valor de Sb médio obtido para solos em diferentes partes do mundo é de 0,9 mg.kg<sup>-1</sup>, variando entre 0,01 mg kg<sup>-1</sup> e 1 mg.kg<sup>-1</sup> (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009), intervalo próximo ao valor médio obtido para o Estado do Rio de Janeiro de 0,028 mg kg<sup>-1</sup>, entretanto o valor máximo observado foi de 1,248 mg kg<sup>-1</sup>, estando acima deste intervalo. Contudo, alguns autores verificaram concentrações elevadas, inclusive, acima de 9,5 mg kg<sup>-1</sup> (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

Macías Vázquez e Calvo de Anta, (2009) relatam concentração média de V de 80 mg kg<sup>-1</sup>, com uma elevada variação entre 2 – 210 mg kg<sup>-1</sup>. O valor médio encontrado de 77,09 mg kg<sup>-1</sup>, para os solos do estado do Rio de Janeiro, é muito próximo ao encontrado por esses autores. O valor máximo encontrado foi de 256,69 mg kg<sup>-1</sup>, valor acima deste intervalo. Como este elemento possui uma influência muito grande do material de origem, pode explicar essa concentração acima do intervalo descrito por Macías Vázquez e Calvo de Anta (2009), uma vez que há 1% de rochas alcalinas (tabela 8), que pode representar esse valor discrepante.

A concentração média de Mo na litosfera é de 1,5 mg kg<sup>-1</sup>, variando entre 1 mg kg<sup>-1</sup> e 2 mg.kg<sup>-1</sup> em solos (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). O valor médio obtido para os solos do estado do Rio de Janeiro foi de 0,911 mg kg<sup>-1</sup>, estando abaixo do limite inferior desse intervalo. Contudo, outros trabalhos relatam valores fora desta faixa em solos sem atividade antrópica (naturais), como 5 mg.kg<sup>-1</sup> para solos do Reino Unido e acima



de 40 mg kg<sup>-1</sup> em alguns solos dos Estados Unidos (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

A concentração de Se no solo varia entre 0,02 – 2 mg kg<sup>-1</sup> (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009), próximo ao valor médio observado de 0,280 mg kg<sup>-1</sup> para solos do estado do Rio de Janeiro. Observou-se valor máximo de 4,335 mg kg<sup>-1</sup>, o que pode ocorrer também pelo tipo de material de origem, devido a sua grande dependência do substrato litológico (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009)

Vários trabalhos demonstram que a concentração de Ag em solos varia entre < 0,01 – 5 mg kg<sup>-1</sup>, com valor médio de 0,1 mg.kg<sup>-1</sup> (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009 e COURTOIS *et al.*, 2019). O valor médio de Ag observado para solos do estado do Rio de Janeiro foi de 0,209 mg kg<sup>-1</sup>, encontrando-se nesse intervalo, e os valores mínimo e máximo encontrados foram de 0,001 mg kg<sup>-1</sup> e 2,082 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

O B encontra-se na superfície do solo com concentrações médias variando entre 1 e 467 mg kg<sup>-1</sup> (KABATA-PENDIAS, 2000), intervalo amplo que inclui o valor médio de 88,34 mg kg<sup>-1</sup> e máximo de 248,30 mg kg<sup>-1</sup> para solos do estado do Rio de Janeiro.

Tabela 8: Classe de solos e geologia do estado.

Solo	Porcentagem (%)	Geologia	Porcentagem (%)
Cambissolos Hápicos (CX)	13%	Gnaisse	50%
Espodossolos Humilúvicos (EK)	3%	Granitóide	9%
Gleissolos Hápicos (GX)	3%	Granitos	6%
Latossolos Amarelos (LA)	1%	Granulitos	8%
Latossolos Vermelhos (LV)	1%	Migmatitos	10%
Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA)	32%	Quartzitos	0%
Argissolo Amarelo (PA)	0%	Rochas	
Argissolo Vermelho (PV)	1%	Alcalinas	1%
Argissolo Vermelho- Amarelo (PVA)	10%	Sedimentos	
Neossolos Litólicos (RL)	24%	Holocênicos	14%
Neossolos Quartzarênicos (RQ)	2%	Sedimentos	
Neossolos Flúvicos (RY)	1%	Terciários	2%
Planossolo Nátricos (SN)	4%		
Planossolo Háptico (SX)	1%		

### 4.3. Correlação entre os teores naturais de elementos-traço e atributos do solo

A tabela 9 apresenta a matriz de correlação de Spearman, entre os elementos traços As, Sb, V, Mo, Se, Ag e B. De uma maneira geral, os elementos estudados possuem uma correlação positiva e significativa entre si, exceto o B e o Sb que apresentam uma correlação negativa. Estes resultados indicam uma mesma origem geoquímica entre As, V, Mo, Se e Ag. Os elementos As, V, Mo, Se e B tiveram também uma correlação altamente significativa com os metais Fe e Al, caracterizando uma afinidade geoquímica desses 5 elementos com os óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Fe e Al. O elemento Ag apenas com o Fe, e o Sb não possui correlação significativa com os Fe, Al e Mn. Entretanto com o Mn, foi observado correlação positiva e significativa apenas para os elementos V e B. Para os outros elementos a correlação foi negativa. Lima (2015) e Matos (2016) também encontraram relações estreitas com Fe e Al para outros metais, para as regiões Metropolitana, Noroeste Fluminense, Norte Fluminense, Baixadas Litorâneas, Serrana, Centro-Sul Fluminense, Médio Paraíba, Costa Verde e Serrana do estado, eles também encontraram afinidade geoquímica com Fe, Mn e Al e metais pesados estudados como, Pb, Cd, Zn, Ni e outros. Relação essa, também associada a afinidade geoquímica desses elementos aos óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al, possivelmente, pela ocorrência conjunta nos minerais primários presentes no material de origem (OLIVEIRA e COSTA, 2004).

Os óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn, frequentemente, exibem uma capacidade de concentrar oligoelementos potencialmente tóxicos (FRIERDICH *et al.*, 2011), justificando a correlação positiva e significativa existente. Conseqüentemente, esses minerais secundários podem atuar como sumidouros para oligoelementos e podem limitar seu transporte para todo o ecossistema (FRIERDICH *et al.*, 2011).

Tabela 9: Matriz de correlação de Spearman, entre teores de elementos traço dos solos do estado do Rio de Janeiro.

	As	Sb	V	Mo	Se	Ag	B
As	1,00						
Sb	0,13**	1,00					
V	0,17**	0,16**	1,00				
Mo	0,57**	0,01	0,25**	1,00			
Se	0,31**	0,38**	0,24**	0,24**	1,00		
Ag	0,26**	0,21**	0,23**	0,13**	0,29**	1,00	
B	0,25**	-0,13**	0,72**	0,35**	0,08	0,14**	1,00
Fe	0,23**	-0,08	0,79**	0,33**	0,10*	0,15**	0,93**
Mn	-0,38**	-0,04	0,16**	-0,16**	-0,10*	-0,07	0,18**

Al	0,39**	-0,04	0,30**	0,35**	0,18**	0,03	0,42**
*Significativo a 5% de probabilidade							
**Significativo a 1% de probabilidade							

Na tabela 10 é apresentada a análise de correlação de Spearman entre os atributos dos solos e os teores de As, Ag, B, Mo, Sb, Se e V

Todos os elementos estudados possuem correlação positiva com a fração argila e negativa com a fração areia, sendo que apenas o Sb não apresentou correlação altamente significativa com a argila. Conforme verificado na tabela anterior, os elementos As, V, Mo, Se e B tiveram também uma correlação altamente significativa com o metais Fe e Al. Em solos intemperizados, a composição da fração argila é constituída, predominantemente, dos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al e argila de baixa atividade (caulinita) (COSTA, 2013), dessa forma explicando a alta correlação positiva com esse atributo do solo.

As, Mo e B apresentaram correlação positiva e significativa com H+Al, C e Mo demonstrando a afinidade desses três elementos pela matéria orgânica estável do solo (húmus) (KABATA-PENDIAS, 2001 e BRADY e WEIL, 2013). O Sb apresentou uma correlação altamente significativa com o pH. Segundo alguns autores, em ambientes básicos, há a predominância de complexos do tipo  $Sb_2O_4^{-2}$  (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009).

Resultados similares, porém para diferentes elementos, também foram observados por Lima (2015) e Matos (2016), para as regiões Metropolitana, Noroeste Fluminense, Norte Fluminense, Baixadas Litorâneas, Serrana, Centro-Sul Fluminense, Médio Paraíba, Costa Verde e Serrana do estado.

Tabela 10: Matriz de correlação de Spearman, entre os metais e os atributos dos solos do estado do Rio de Janeiro

	As	Sb	V	Mo	Se	Ag	B
pH	-0,15**	0,21**	0,03	-0,24**	0,003	0,05	0,001
P	-0,13**	0,16**	-0,07	-0,16**	-0,08	0,03	-0,20**
K	-0,06	-0,05	0,004	-0,09*	-0,10*	-0,03	0,06
Ca	-0,15**	0,22**	0,08	-0,23**	-0,03	0,06	-0,01
Mg	-0,19**	0,23**	0,15**	-0,25**	-0,01	0,06	0,02
Al <sup>+3</sup>	0,14**	-0,27**	-0,07	0,24**	-0,02	-0,05	-0,01
H+Al	0,18**	-0,31**	0,04	0,34**	-0,07	-0,01	0,14**
Na	-0,15**	0,22**	0,11*	-0,09*	0,04	0,10*	-0,11*
MO	0,10*	-0,02	0,06	0,21**	0,01	0,09*	0,06**

SB	-0,17**	0,23**	0,10*	-0,24**	-0,03	0,06	0,00
T	-0,02	-0,04	0,11*	0,03	-0,13**	0,04	0,09*
t	-0,17**	0,16**	0,08	-0,20**	-0,04	0,06	-0,04
m	0,16**	-0,28**	-0,08	0,25**	-0,01	-0,05	0,00
V%	-0,20**	0,30**	0,05	-0,32**	0,01	0,04	-0,06
Are	-0,18**	-0,01	-0,49**	-0,22**	-0,08	-0,12**	-0,51**
Sil	-0,21**	-0,15**	0,13**	-0,07	-0,18**	-0,12**	0,20**
Arg	0,33**	0,08	0,54**	0,32**	0,17**	0,21**	0,53**
Fe	0,23**	-0,08	0,79**	0,33**	0,10*	0,15**	0,93**
Mn	-0,38**	-0,04	0,16**	-0,16**	-0,10*	-0,07	0,18**
Al	0,39**	-0,04	0,30**	0,35**	0,18**	0,03	0,42**

\*Significativo a 5% de probabilidade

\*\*Significativo a 1% de probabilidade MO: matéria orgânica

SB: soma de bases

T: CTC a pH 7

t: CTC efetiva

m: saturação por Al

V: índice de saturação por base

#### 4.4. Classificação dos Solos em Grupos

Com o objetivo de obter grupos mais homogêneos de teores naturais dos elementos-traços, foi realizada a análise de agrupamento. Onde as 540 observações foram ligadas pelo grau de semelhança em função das concentrações de elementos-traços, exceto o Se e Sb devido ao grande número de amostras com valores abaixo do limite de detecção. A análise de agrupamento gerou o dendrograma apresentado na figura 4.

Para se definir o número de grupos formados foi adotado como ponto de corte a distância de ligação de 0,015. Valor que representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN e COOPER, 1985). Sugerindo a formação de 2 a 12 grupos.

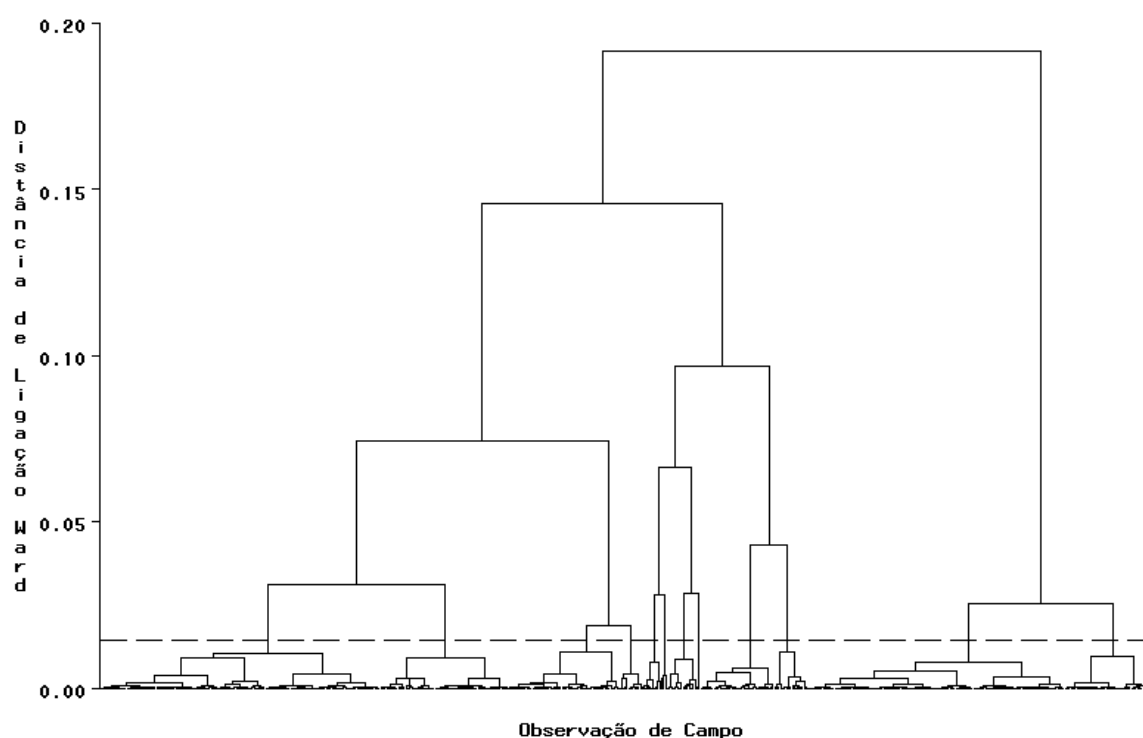


Figura 4: Dendrograma da Análise de Agrupamento

Para escolha do número ideal de grupos, foi utilizado a Taxa de Erro Geral, obtida a partir da Validação Cruzada na Análise de Discriminante (tabela 11). Verificou-se que a formação de dois grupos apresentava a menor taxa de erro, de 9%. O grupo 1 (G1) será formado por 363 amostras e o grupo 2 (G2) por 174 amostras.

Tabela 11 Erro de Classificação por validação cruzada na Análise de discriminante dos possíveis grupos, formados pela análise de agrupamento através do 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	11	12	
2	363	174	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.0%
3	279	84	174	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.9%
4	279	29	55	174	—	—	—	—	—	—	—	—	13.0%
5	210	69	29	55	174	—	—	—	—	—	—	—	14.8%
6	210	69	12	17	55	174	—	—	—	—	—	—	15.3%
7	210	69	12	17	38	17	174	—	—	—	—	—	11.9%
8	144	66	69	12	17	38	17	174	—	—	—	—	11.0%
9	144	66	69	12	15	2	38	17	174	—	—	—	9.6%
10	144	66	69	9	3	15	2	38	17	174	—	—	9.3%
11	144	66	69	9	3	15	2	38	17	132	42	—	9.7%
12	144	66	57	12	9	3	15	2	38	17	132	42	8.6%

Na figura 5 são apresentados os mapas de distribuição dos grupos nos solos do estado do Rio de Janeiro, para as duas profundidades estudadas (0-20 cm e 20-40 cm). Verifica-se que as amostras não sofreram influência da profundidade nas concentrações dos sete elementos-traço estudados, onde em 80% dos pontos, para as duas profundidades, ficaram alocadas dentro do mesmo grupo. Resultado também encontrado por Lima (2015) para B, Zn, Cr, Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Al, Fe e Mn nas regiões Metropolitana, Noroeste Fluminense, Norte Fluminense, Baixadas Litorâneas, Serrana, Centro-Sul Fluminense, Médio Paraíba e Costa Verde.

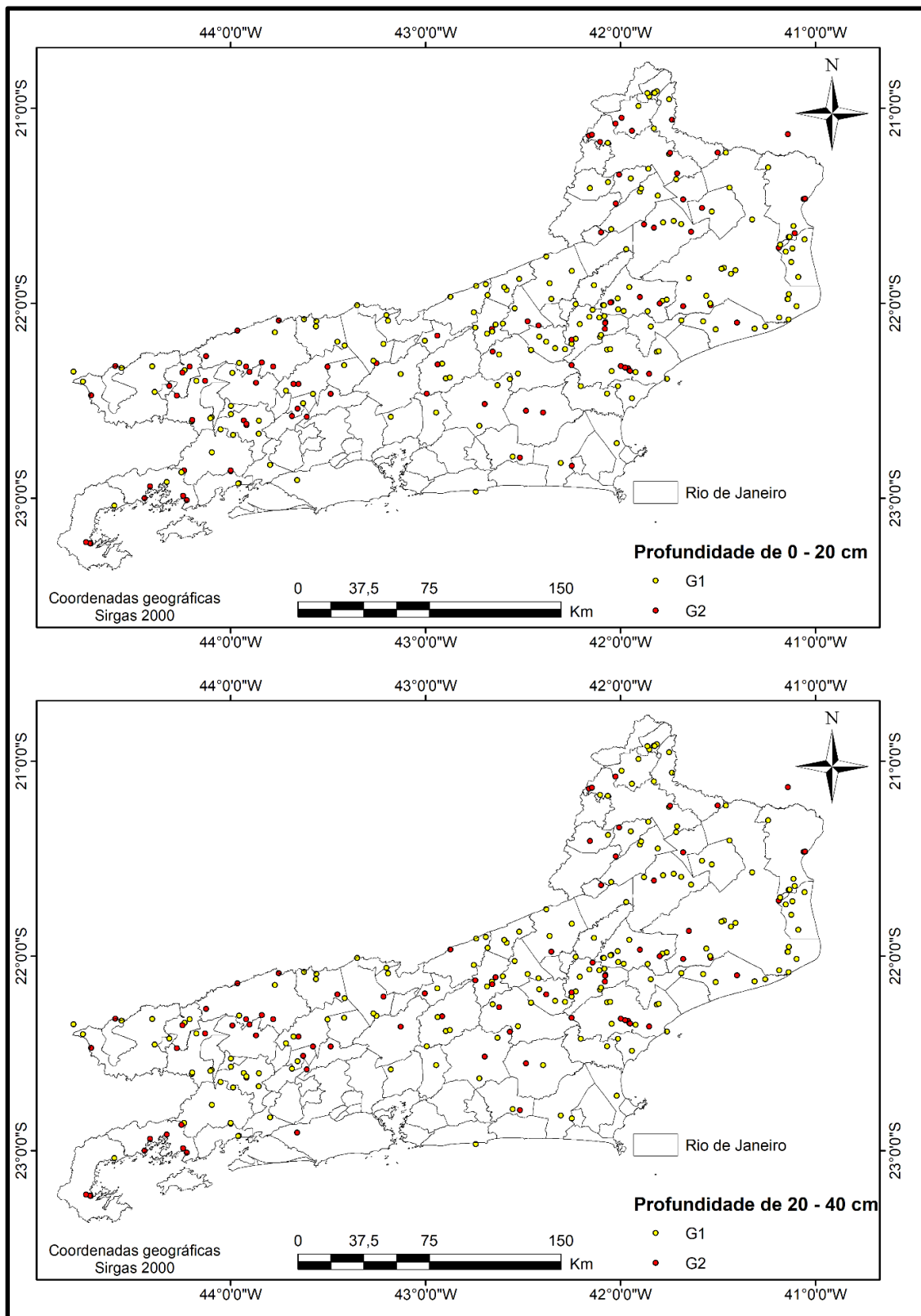


Figura 5: Mapa de distribuição dos grupos ao longo do estado, considerando as duas profundidades.

Para selecionar as variáveis do solo que melhor classificam os grupos formados, e assim utilizá-los na análise de discriminante, foi utilizado o procedimento *procstepdisc* (SAS, 2010), com os critérios de seleção *backward* e *stepwise*, com 10 subamostras de treinamento. A partir desses procedimentos foi elaborada a tabela 12, onde foram selecionados quatro modelos distintos: Fe – Arg; Fe – Al – Arg; Fe – Al – Al<sup>3+</sup> – Arg e Fe – P – K – Ca – Al<sup>3+</sup> – CTC – Arg.

Para seleção do melhor modelo avaliou-se a estabilidade em que as variáveis apresentavam. Para isso, foram avaliados os coeficientes de variação das constantes multiplicadoras ( $\beta$ ). Tal coeficiente foi obtido através da média e desvio padrão das constantes multiplicadoras das 10 subamostras de treinamento.

A partir da análise do coeficiente  $\beta$ , obteve-se que os seguintes modelos: Fe – Arg; Fe – Al – Arg, e Fe – Al – Al<sup>3+</sup> – Arg, que apresentavam valores de coeficientes menores que 50%, tornando-os aptos para escolha. Diante destes resultados, optou-se pelo modelo Fe – Al – Arg, pela simplicidade do modelo, por apresentar uma taxa de erro de 20,8% e englobar atributos característicos dos solos da região.

Tabela 12 Características dos modelos discriminantes, obtidas através de 10 subamostras de treinamento

Modelo	n*	— Coeficiente de Variação (%) —									Taxa de Erro Geral (%)
		$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_7$		
Fe - Arg	10	17	35	16	—	—	—	—	—	21.2	
Fe - Al - Arg	4	11	38	15	15	—	—	—	—	20.8	
Fe - Al - Al <sup>3+</sup> - Arg	5	12	39	17	41	18	—	—	—	20.1	
Fe - P - K - Ca - Al <sup>3+</sup> - CTC - Arg	1	16	5	16	1	<b>66</b>	<b>67</b>	<b>51</b>	26	19.5	

A partir do modelo foram definidas as funções discriminantes presentes na tabela 13. Essas funções possibilitam a avaliação do grau de acerto na distribuição das amostras, além de ser utilizado para alocação de novas amostras dentro dos grupos formados. O enquadramento da amostra em um determinado grupo ocorrerá através do maior valor obtido dentre as funções discriminantes (SAS, 2010).



Tabela 13 Funções discriminantes de classificação para alocação de novas amostras nos grupos previamente formados (Fe-Al-Arg)

Grupo	Função Discriminante
1	$-7,35497 + 0,00023*\mathbf{Fe} + 0,00007*\mathbf{Al} + 0,01291*\mathbf{Arg}$
2	$-2,86637 + 0,00012*\mathbf{Fe} + 0,00006*\mathbf{Al} + 0,00867*\mathbf{Arg}$

#### 4.5. Caracterização dos Grupos Formados

Na figura 6, é apresentado o gráfico de média padronizado (média igual a 0 e variância igual a 1) dos atributos analisados para os dois grupos. E na tabela 14, estão os valores absolutos das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos para cada grupo.

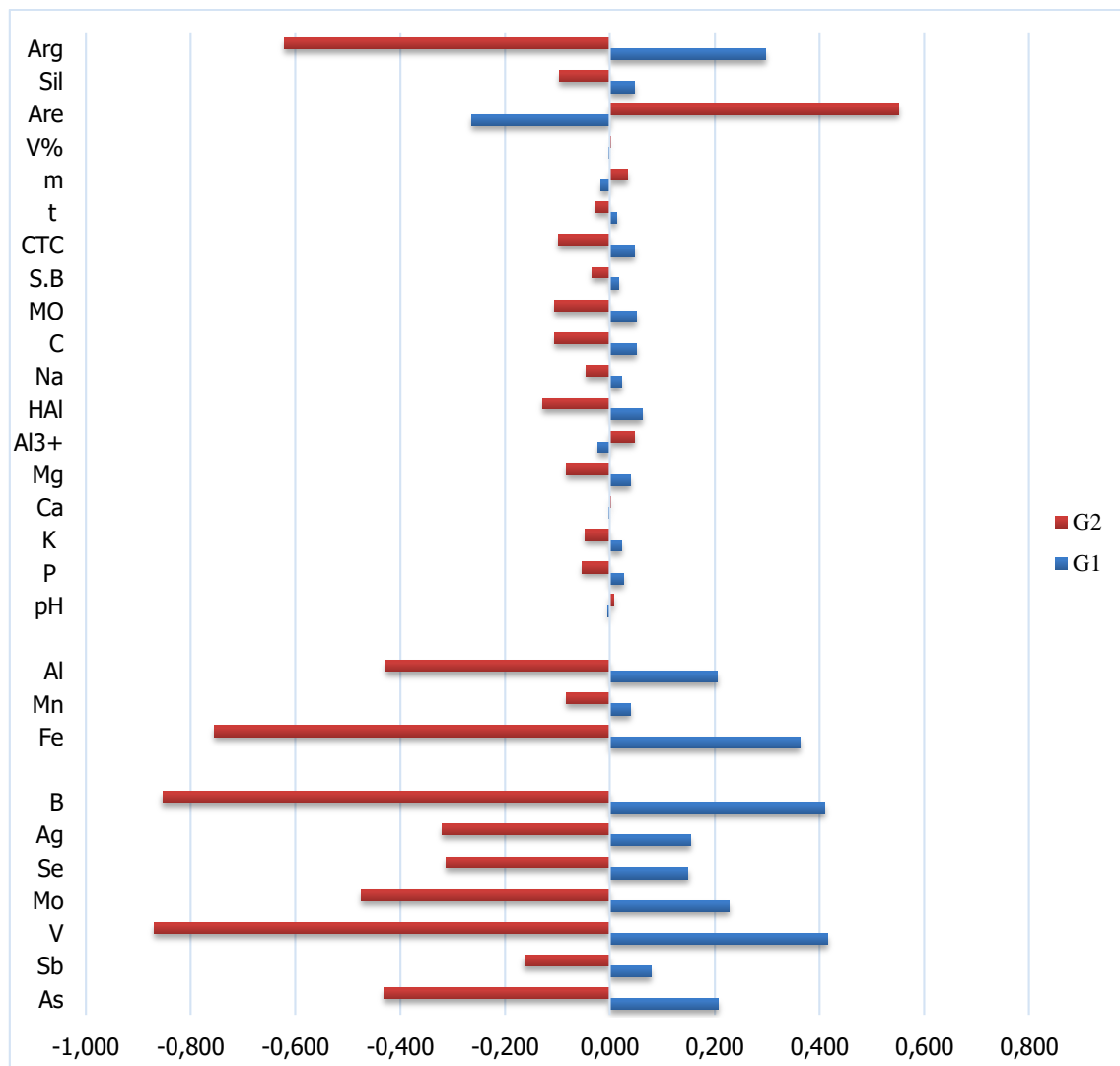


Figura 6 Gráfico Média Padronizadas (2 grupos).

Tabela 14: Estatística descritiva segundo os grupos formados.

G1														
	As	Sb	V	Mo	Se	Ag	B	Fe	Mn	Al	pH	P	K	Ca
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----										-----mg/dm <sup>3</sup> -----		cmolc /dm <sup>3</sup>	
média	3,07	0,03	94,31	1,07	0,37	0,26	103,30	32603,30	288,52	41933,35	5,39	9,09	52,80	1,87
mediana	2,29	0,00	88,00	0,91	0,00	0,10	100,67	32106,07	136,72	40049,22	5,30	2,00	29,00	1,00
desvio padrão	2,84	0,09	38,12	0,79	0,64	0,38	31,27	11722,52	342,62	19072,77	0,67	72,87	71,57	2,84
mínimo	0,21	0,00	9,92	0,18	0,00	0,00	10,27	3739,33	9,33	4400,74	3,30	1,00	1,00	0,10
máximo	25,89	1,25	256,69	7,80	4,34	2,08	248,30	178988,18	1873,63	121047,80	7,60	1312,00	672,00	23,30
	Mg	Alt	H+Al	Na	C	MOrg	SoBa	T	t	m	V	Are	Sil	Arg
	-----cmolc /dm <sup>3</sup> -----				%	g/dm <sup>3</sup>	-----cmolc/dm <sup>3</sup> -----			-----%-----	-----g/kg-----			
média	0,82	0,72	4,14	0,19	1,23	21,21	3,01	7,16	3,74	32,72	36,39	487,55	170,56	338,43
mediana	0,50	0,50	3,70	0,03	1,11	19,14	1,62	6,01	2,48	22,25	29,95	487,00	151,00	339,00
desvio padrão	1,50	0,84	2,69	1,55	0,72	12,48	5,15	5,32	4,96	32,06	27,38	164,18	96,22	130,49
mínimo	0,10	0,00	0,00	0,01	0,27	4,65	0,21	1,42	0,26	0,00	2,72	41,00	0,00	8,00
máximo	15,00	7,40	23,80	22,32	9,63	166,02	54,17	54,17	54,17	90,80	100,00	987,00	744,00	721,00
G2														
	As	Sb	V	Mo	Se	Ag	B	Fe	Mn	Al	pH	P	K	Ca
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----										-----mg/dm <sup>3</sup> -----		cmolc /dm <sup>3</sup>	
média	1,48	0,02	41,18	0,57	0,10	0,10	57,14	18600,29	249,28	29593,76	5,40	4,34	48,10	1,87
mediana	1,34	0,00	42,39	0,53	0,00	0,05	59,96	19830,82	153,69	26116,17	5,30	2,00	32,00	0,80
desvio padrão	0,81	0,04	18,12	0,34	0,33	0,13	25,57	8104,57	277,48	17644,54	0,61	7,69	54,93	3,98
mínimo	0,12	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	0,92	170,18	2,18	307,83	3,60	1,00	1,00	0,10
máximo	3,73	0,31	78,90	1,44	1,71	0,76	114,50	35316,72	1918,72	97964,47	7,90	77,00	456,00	43,90
	Mg	Alt	HAl	Na	C	MOrg	SoBa	T	t	m	V	Are	Sil	Arg
	-----cmolc /dm <sup>3</sup> -----				%	g/dm <sup>3</sup>	-----cmolc/dm <sup>3</sup> -----			-----%-----	-----g/kg-----			
média	0,66	0,78	3,66	0,11	1,13	19,44	2,77	6,43	3,55	34,35	36,51	632,57	157,07	210,35
mediana	0,40	0,40	3,40	0,03	1,06	18,27	1,46	5,46	2,47	28,94	30,34	603,50	150,00	195,00
desvio padrão	0,73	0,98	2,21	0,32	0,49	8,38	4,70	4,51	4,49	32,98	26,85	164,32	93,84	115,25
mínimo	0,10	0,00	0,00	0,01	0,15	2,59	0,21	0,22	0,31	0,00	2,75	224,00	0,00	7,00
máximo	3,50	6,90	16,30	2,86	3,29	56,72	48,98	48,98	48,98	93,34	100,00	993,00	589,00	512,00

De acordo com a figura 6 e a tabela 14, o G1 possui valores mais elevados de todos os elementos-traços estudados. O que pode ser explicado, principalmente, pelos valores mais elevados de Fe, Al e argila. Uma vez que o pH não possui diferença significativa entre os grupos, apresentando valor médio de 5,4 em ambos os grupos, o que caracteriza a maioria dos solos como ácidos, segundo Meurer (2007).

Entretanto, o G2 apresenta os menores teores de elementos - traços estudados, e também de argila, Fe e Al e o maior teor de areia, resultado semelhante a esse foi encontrado por Lima (2015) e Paye (2008).

Diante do apresentado fica evidente que os teores de Fe, Al e argila, são os atributos que mais influenciam na variação das concentrações de elementos-traços estudados nos solos representativos do estado do Rio de Janeiro, ratificando o resultado obtido nas variáveis das funções discriminantes.

Na tabela 15 são apresentadas as classes de solo do estado do Rio de Janeiro pertencentes a cada um dos grupos formados e seu material de origem. Verifica-se que ambos os grupos possuem solos pertencentes a classes distintas, contudo ambos os grupos apresentaram predominância de Latossolo Vermelho-Amarelo seguido de Argissolo Vermelho Amarelo, que são classes de solos muito intemperizados e que, naturalmente, apresentam na fração argila conteúdos elevados de óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe e Al elevados (MOTTA e MELO, 2019).

A presença de classes de solo diferentes já é esperado, uma vez que eles podem apresentar elementos químicos e composição granulométrica em comum (FADIGAS, 2002). Logo, amostras de solo distintas podem pertencer ao mesmo grupo, desde que as concentrações das variáveis escolhidas para análise de agrupamento estejam próximas. Estudos feitos com a finalidade de analisar as concentrações de metais no solo, obtiveram teores de metais variando tanto entre solos da mesma classe ou entre solos de classes diferentes em função da variação de suas características (VALADARES, 1975; AMARAL SOBRINHO 1993; MAZUR, 1997; RAMALHO *et al.*, 2000).

A tabela 15 também apresenta o material de origem de cada grupo. Observa-se que o material de origem principal de ambos os grupos é predominantemente de rocha ácida (G1 51% de Gnaisse e G2 47% de Gnaisse) justificando o teor de pH médio ácido de ambos os grupos, o que contribui, juntamente, com a presença elevada de óxidos, oxiidróxidos e

hidróxidos de Fe e Al para formação de solos intemperizados, com baixa CTC (MOTTA e MELO, 2019).

Tabela 15: Classe de solos e geologia do estado dentro dos grupos formados

<b>GRUPO 1</b>			
Solo	Porcentagem (%)	Geologia	Porcentagem (%)
Cambissolos Háplicos (CX)	14%	Gnaisse	51%
Espodossolos Humilúvicos (EK)	3%	Granitóide	6%
Gleissolos Háplicos (GX)	4%	Granitos	6%
Latossolos Amarelos (LA)	1%	Granulitos	7%
Latossolos Vermelhos (LV)	1%	Migmatitos	10%
<b>Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA)</b>	<b>29%</b>	Quartzitos	1%
Argissolo Amarelo (PA)	2%	Rochas Alcalinas	1%
Argissolo Vermelho (PV)	9%	Sedimentos Holocênicos	15%
<b>Argissolo Vermelho- Amarelo (PVA)</b>	<b>25%</b>	Sedimentos Terciários	3%
Neossolos Litólicos (RL)	3%		
Neossolos Quartzarênicos (RQ)	1%		
Neossolos Flúvicos (RY)	5%		
Planossolo Nátricos (SN)	1%		
Planossolo Háplico (SX)	2%		
<b>GRUPO 2</b>			
Solo	Porcentagem (%)	Geologia	Porcentagem (%)
Cambissolos Háplicos (CX)	13%	Gnaisse	47%
Espodossolos Humilúvicos (EK)	4%	Granitóide	15%
Gleissolos Háplicos (GX)	1%	Granitos	6%
Latossolos Amarelos (LA)	1%	Granulitos	10%
Latossolos Vermelhos (LV)	1%	Migmatitos	10%
<b>Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA)</b>	<b>39%</b>	Sedimentos Holocênicos	11%
Organossolos (O)	1%	Sedimentos Terciários	1%
Argissolo Vermelho (PV)	11%		
<b>Argissolo Vermelho- Amarelo (PVA)</b>	<b>22%</b>		
Neossolos Litólicos (RL)	1%		
Neossolos Quartzarênicos (RY)	2%		
Planossolo Nátricos (SN)	3%		
Planossolo Háplico (SX)	1%		

#### **4.6. Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para Solos do Rio de Janeiro**

A Resolução CONAMA 420/2009 dá opção para a escolha do cálculo do VRQ, podendo ser utilizado o percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, sendo previamente retirados os valores anômalos (outliers) (BRASIL, 2009). Sabe-se que a escolha do percentil é um ponto muito importante a ser avaliado, pois a utilização de percentil 75 é mais restritiva e conservacionista, enquanto o percentil de 90 é mais permissivo (LIMA, 2015).

Dessa forma, a discussão da adoção do percentil adequado tem despertado bastante polêmica. Para o estado de São Paulo e Minas Gerais foi utilizado o percentil 75 para obtenção dos seus VRQs (LIMA, 2015). Fadigas *et al.*, (2006), Biondi (2010), Santos e Alleoni (2013), Costa (2013), Lima (2015), Matos (2016) e Bocardi *et al.* (2020) também utilizaram o percentil 75. Vale ressaltar, ainda, que além do uso de percentil 75, os trabalhos de Fadigas *et al.*, (2006), Lima (2015) e Matos (2016) possuem uma abordagem mais precisa através do uso de análises multivariadas. Paye *et al.* (2010), Santos (2011) e Fernandes *et al.* (2018) tomam como base o percentil de 90 para estabelecer os VRQ, considerando que os valores mais elevados podem caracterizar anomalias naturais existentes.

No entanto, a determinação de VRQs a partir de critérios estatísticos simples, seja com base na média ou em percentis da distribuição de frequência dos dados, apresenta limitações. Além disso, a retirada de valores considerados outliers, pode representar outro erro. Visto que, podem ocorrer particularidades em uma área que poderão gerar valores naturais de elementos-traço acima dos observados para as demais áreas em estudo. Diante disso, o estabelecimento de faixas de concentração de referência, obtidas a partir de análises multivariadas, representa uma boa alternativa para minimizar tal problema. Além disso, ao considerar uma faixa mais restritiva (P75), tem-se maior rigor e maior consistência, porém é desvantajoso aos órgãos ambientais gerenciadores, pois muitas áreas seriam classificadas como contaminadas. No presente estudo, optou-se em utilizar o P75 dos grupos formados, pois estaria sendo considerado a variabilidade dos solos, ao se realizar a análise de agrupamento, e seria mantido a maior consistência e rigor do VRQ obtido para o grupo. Dessa forma, o monitoramento ambiental se basearia em dados consistentes com um diagnóstico com maior precisão.

Na tabela 16 é apresentado os VRQ considerando para o percentil 75 e percentil 90 para todo o conjunto amostral e para cada grupo. Contudo, neste estudo para a proposição

dos VRQ será considerado o percentil 75 de cada grupo, objetivando assegurar a maior e melhor avaliação ambiental, assim como a segurança a saúde da população. Visto que esses solos são frágeis e estão sujeitos a mudanças, podendo acarretar grandes problemas ambientais (LIMA, 2015).

Tabela 16: Estabelecimento de VRQs para As, Sb, V, Mo, Se, Ag e B (mg kg<sup>-1</sup>)

Metais	Total			G1			G2		
	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90
As	2,56	2,90	5,04	3,07	3,71	6,05	1,48	2,09	2,66
Sb	0,03	0,03	0,09	0,03	0,04	0,10	0,02	<0,001	0,04
V	77,09	102,33	131,37	94,31	113,83	144,03	41,18	52,70	65,08
Mo	0,91	1,14	1,54	1,07	1,31	1,73	0,57	0,80	1,06
Se	0,28	0,40	1,04	0,37	0,58	1,17	0,10	0,0	0,36
Ag	0,21	0,18	0,59	0,26	0,22	0,78	0,10	0,11	0,22
B	88,34	110,17	136,35	103,30	122,08	143,74	57,14	75,26	87,92

A adoção de grupos favorece a observação na variedade dos teores existentes nas amostras estudadas. Nota-se uma diferença grande entre os valores obtidos para o G1 e para o G2. O G1 possui concentrações naturais mais elevadas alcançando a uma concentração de 116% acima para V, 100% acima para Ag, 78% acima para As, 64% acima para Mo e 62% acima para B, quando comparado ao G2.

A tabela 17 apresenta os valores dos sete elementos-traços estudados em comparação aos valores estabelecidos em normas estaduais, em estudos publicados em outros estados e países. Nota-se a grande variedade de valores naturais. Essas diferenças encontradas nos VRQ, contribuem para demonstrar a importância de se propor VRQ para cada estado, devido as grandes diferenças pedológicas e geológicas existentes (LIMA, 2015 e MATOS, 2016).

Tabela 17 VRQ dos solos do Estado do Rio de Janeiro em comparação a outros estados e países.

Metais	G1	G2	Rodrigues, 2020			Lima, 2015			Mattos <i>et al.</i> , 2018			Boechat <i>et al.</i> , 2020			Bocardi <i>et al.</i> , 2020			Melo <i>et al.</i> , 2017	Nogueira <i>et al.</i> , 2018	Althaus <i>et al.</i> , 2018	São Paulo, 2016	Minas Gerais, 2011	Pernambuco, 2014	Paraíba, 2014	Rio Grande do Sul, 2014					Martinez-Lladó <i>et al.</i> , 2008	Alfaro <i>et al.</i> , 2015	Chen <i>et al.</i> , 1999
			G1	G2	G3	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G1	G2	G3	E	F	G	H	I	J	K	L	1	2	3	4	5	N	O	P	
			A			B			C			D			mg kg <sup>-1</sup>																	
As	3,71	2,09	1,8	6	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,2	4,8	1,38	-	3,5	8	0,6	-	-	-	-	-	-	33,3	19	0,02-7,01		
Sb	0,04	<0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,03	2,8	4,1	0,02	3,7	3,1	-	<0,5	0,5	0,2	0,61	-	-	-	-	-	5,5	6	0,06-0,79		
V	113,83	52,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46,2	130,1	100,7	31	275,3	60,2	-	567	-	129	24	-	567	48	56	76	177	138	137	-	
Mo	1,31	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,3	2,8	4,1	0,5	0,3	1,4	-	<4	<0,9	0,5	0,43	-	-	-	-	-	3,1	0,1	0,13-6,76		
Se	0,58	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	-	0,25	0,5	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01-1,11	
Ag	0,22	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	0,25	<0,45	0,5	0,53	-	-	-	-	-	-	1	-	0,07-2,5	
B	122,08	75,26	-	-	-	94	140	86	108	88	139	103	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

A – Rio de Janeiro - Regiões Norte e Noroeste Fluminense – P75;  
 B – Rio de Janeiro - Regiões Médio Paraíba, Norte Fluminense, Noroeste Fluminense e Baixadas Litorâneas – P75;  
 C – Rio de Janeiro – Região Médio Paraíba – P75;  
 D – Piauí – P75;  
 E – Paraná – Região Oeste;  
 F – Paraná – Planície Costeira;  
 G – São Paulo;  
 H – Rio grade do Sul;  
 I – São Paulo;  
 J – Minas Gerais;  
 K – Pernambuco;  
 L – Paraíba;  
 M – Rio Grande do Sul;  
 N – Espanha;  
 O – Cuba;  
 P – Estados Unidos.

Comparando os valores obtidos com os VRQs adotados por diferentes estados no Brasil: Minas Gerais (MINAS GERAIS, 2011), São Paulo (SÃO PAULO, 2016), Pernambuco (PERNAMBUCO, 2014), Paraíba (PARAIBA, 2014) e Rio Grande do Sul (RIO GRANDE DO SUL, 2014). Observa-se que, os teores de As para os dois grupos foram inferiores aos valores propostos para o estado de Minas Gerais ( $8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e superiores aos propostos para o estado de Pernambuco ( $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Entretanto, em comparação aos valores propostos para o estado de São Paulo ( $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o G1 possui valores de referência acima do VRQ estabelecido. Paraíba e Rio Grande do Sul não possuem VRQ para este elemento.

Os valores de VRQ para Sb tanto para o G1, como para o G2 estão abaixo do estabelecido tanto para Minas Gerais ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), para Pernambuco ( $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), para São Paulo ( $<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), quanto para Paraíba ( $0,61 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O Rio Grande do Sul não possui VRQ para Sb.

Para V, São Paulo e Paraíba não possuem VRQ, já Minas Gerais e Pernambuco sim, ficando os valores encontrados para o estado do Rio de Janeiro abaixo do proposto para Minas Gerais ( $129 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e acima do proposto para o estado de Pernambuco ( $24 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Comparando com o Rio Grande do Sul em que o solo 1 é formado sobre basalto ( $567 \text{ mg kg}^{-1}$ ), solo 2 sobre granito, xisto e andesito ( $48 \text{ mg kg}^{-1}$ ), solo 3 sobre siltito e argilito ( $56 \text{ mg kg}^{-1}$ ), solo 4 sobre arenitos ( $76 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e solo 5 sobre sedimentos ( $177 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os valores obtidos para G1 ( $113,83 \text{ mg kg}^{-1}$ ) estão acima dos solos 2, 3 e 4 e abaixo dos solos 1 e 5, já G2 ( $52,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) está acima apenas do solo 2 e abaixo dos outros 4 solos.

O Mo em comparação com o VRQ do Estado de São Paulo ( $<4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) são inferiores tanto para o G1 como para o G2. Já para Pernambuco ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ambos são superiores. Entretanto, em comparação com os Valores do estado de Minas Gerais ( $<0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) o G1 possui VRQs superiores já o G2 possui valores inferiores. Paraíba e Rio Grande do Sul não possuem VRQ para Mo

Se tratando do Se, o G2 possui VRQ não detectado, uma vez que não foi possível calcular o L.D., pois os brancos não possuíram leitura no equipamento, adotou-se o valor como 0. Entretanto, para o G1 possui VRQ superior ao VRQ tanto de São Paulo ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pernambuco ( $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) como de Minas Gerais ( $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Paraíba e Rio Grande do Sul não possuem VRQ para este elemento. Sua concentração é, normalmente, muito baixa, seu comportamento e distribuição são altamente dependentes do pH e ambiente redox, bem como outros parâmetros, como a presença de superfícies adsorventes ou interação



microbiana (MACÍAS VÁZQUEZ e CALVO DE ANTA, 2009). Confirmando a relação apresentada neste estudo com a fração argila.

Comparando-se o VRQ da Ag obtidos neste estudo com os VRQ de São Paulo (0,25 mg kg<sup>-1</sup>), Minas Gerais (<0,45 mg kg<sup>-1</sup>), Pernambuco (0,5 mg kg<sup>-1</sup>) e Paraíba (0,53 mg kg<sup>-1</sup>), observa-se que para ambos os grupos os valores encontram-se superiores aos de referência esses quatro estados. O valor de VRQ para o G1 é o dobro do G2.

Para o B, foram encontrados VRQ muito superiores tanto para o G1 quanto para o G2 quando comparado com o VRQ para o Estado de Minas Gerais (11,5 mg kg<sup>-1</sup>). Os estados de São Paulo, Pernambuco Paraíba e Rio Grande do Sul não possuem VQR para este elemento.

Ressalta-se, ainda, as diferenças existentes entre os valores dentro do próprio estado do Rio de Janeiro. Essa comparação pode ser feita entre o presente estudo e Rodrigues (2020) para As, e Lima (2015) e Mattos *et al.*, (2018) para B.

Rodrigues (2020), obteve para seus grupos funções discriminantes com os elementos: pH, C, Argila e FeT. Destaca-se principalmente a influência de C e pH em G1 e G2 e no G3 estes parâmetros apresentam menor influência. Os valores encontrados de As (G1 – 3,71 mg kg<sup>-1</sup> e G2 – 2,09 mg kg<sup>-1</sup>) para todo o estado estão acima tanto do G1 (1,8 mg kg<sup>-1</sup>) como do G3 (0,9 mg kg<sup>-1</sup>) encontrado por Rodrigues (2020) para as regiões Norte e Noroeste do estado. E ambos os grupos encontrados ficam abaixo do valor estimado para o G2 (6 mg kg<sup>-1</sup>) para essas regiões (RODRIGUES, 2020).

Lima (2015), obteve para seus grupos funções discriminantes com os elementos: Fe e C. G1 é influenciado principalmente pelo conteúdo de carbono do solo, o G3 pelos teores de Fe e o G2 é um grupo intermediário entre os teores de Fe e C. Já Mattos et al. (2018), obteve para seus grupos funções discriminantes com os elementos: Mg, Fe, Mn. Onde G1 é o com níveis mais baixos de elementos tóxicos, com isso menores concentrações de Fe, Mn, Mg, Ca e pH, o G2 também observa-se valores mais baixos de Fe, Al e Argila, e o G3 é o que possui valores mais elevados dos elementos estudados com uma correlação positiva com Mg e Mn.

O valor de G1 para B (122,08 mg kg<sup>-1</sup>) deste estudo, encontra-se acima dos valores de G1 (94 mg kg<sup>-1</sup>), G3 (86 mg kg<sup>-1</sup>), G4 (104 mg kg<sup>-1</sup>) encontrados por Lima (2015) para as regiões Médio Paraíba, Norte Fluminense, Noroeste Fluminense e Baixadas Litorâneas e

acima também do que os valores encontrados para G1 (88 mg kg<sup>-1</sup>) e G3 (103 mg kg<sup>-1</sup>) por Mattos *et al.* (2018) para a região do Médio Paraíba., e abaixo do G2 (140 mg kg<sup>-1</sup>) encontrado por Lima (2015) e G2 (139 mg kg<sup>-1</sup>) encontrado por Mattos *et al.* (2018). Já o valor de G2 para B (75,26 mg kg<sup>-1</sup>) encontra-se abaixo de todos os valores obtidos tanto por Lima (2015) como por Mattos *et al.* (2018).

Essa alteração de VRQ dentro do próprio estado reforça a necessidade de se elaborar valores de referência para cada região, devido a sua diferença tanto no material de origem e nos processos de formação do solo, que influenciam na concentração dos elementos-traços presentes no solo. Para uma posterior utilização pelos órgãos ambientais através das funções discriminantes de cada grupo formado. Onde o órgão fará as análises de Fe, Al e Argila do solo e a partir desses resultados obter o grupo, através do maior valor obtido nas funções discriminantes. Permitindo, ainda, prever o grau de degradação do solo.

## 5. CONCLUSÃO

O estudo apresentou resultados satisfatórios na elaboração de VRQ para B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag para os solos representativos do estado do Rio de Janeiro. As amostras foram melhor distribuídas em dois grupos, chamados de G1 e G2. Onde considerando os 7 elementos estudados o grupo G1 apresentou valores superiores de VRQ em comparação ao grupo G2, relacionados aos valores mais elevados, principalmente, de Fe, Al e argila.

O uso de funções de classificação, se apresenta como de grande utilidade, pois permite o enquadramento de novas amostras com um número pequeno de análises. Permitindo ainda sua utilização para estimar o grau de degradação dos solos.

Em vista do uso mais restritivo e conservacionista, optou-se pela percentil de 75, como o ideal para o estado, assegurando uma maior e melhor avaliação ambiental, segurança e saúde da população.

A grande diferença entre os VRQ de B, Se, Mo, As, V, Sb e Ag para o estado do Rio de Janeiro, suas regiões, outros estudos nacionais e internacionais evidenciam a necessidade de se elaborar VRQ localmente, considerando as grandes diferenças no material de origem e os processos de formação do solo. A determinação dos VRQ regionalmente aumentará a qualidade e precisão das ações dos órgãos ambientais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFARO, M. R. et al. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 1, p. 1-10, 2015.

ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M. MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção. Presidente Bernardes. Cubatão: Instituto para o Desenvolvimento do Meio Ambiente, Paraná, 2005.

ALTHAUS, D. et al. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018.

AMARAL SOBRINHO, N M B; BARRA, C M e Lã, O R. Química dos metais pesados no solo. In: Melo, V F e ALLEONI, L R. **Química e mineralogia do solo: Conceitos básicos e aplicações**. Viçosa, MG: SBCS, 2019.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. **Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um podzólico vermelho-amarelo**. Tese (Doutorado) – Ciências dos Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

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, p. 1057-1066, 2011.

BOCARDI, J. M. B. et al. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, p. 106591, 2020.

BOECHAT, C. L. et al. Background concentrations and quality reference values for potentially toxic elements in soils of Piauí state, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 11, p. 1-12, 2020.

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

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Brasília, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013. Brasília, 2019.

BRUS, D. J.; LAME, F. P. J.; NIEUWENHUIS, R. H. National baseline survey of soil quality in the Netherlands. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 7, p. 2043-2052, 2009.

CARVALHO FILHO, A.; LUMBRERAS, J. F; SANTOS, R. D. Os solos do Estado do Rio de Janeiro. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil: Rio de Janeiro, 2000.

CASSOL, C. J. et al. Natural contents of metals in soils from basaltic origins in western Paraná, Brazil. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 15, n. 2, p. 1-7, 2020.

CEPERJ. Fundação Centro Estadual de Estatísticas, Pesquisas e Formação de Servidores Públicos do Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <<http://www.fesp.rj.gov.br/Conteudo.asp?ident=80> CEPERJ>. Acessado em junho de 2021.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DOROTHY C.P.CASARINI et al., São Paulo: CETESB, (Série Relatórios Ambientais). 2001.

CHEN, L. et al. Vanadium in soil-plant system: source, fate, toxicity, and bioremediation. **Journal of hazardous materials**, v. 405, p. 124200, 2021.

CHEN, M.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G. **Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils**. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 1999.

CHETELAT, B.; GAILLARDET, J.; CHEN, J. Dynamic of boron in forest ecosystems traced by its isotopes: A modeling approach. **Chemical Geology**, v. 560, p. 119994, 2021.

CIDE – Centro de Informação e Dados do Rio de Janeiro: Mapa de uso de cobertura do solo: Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, escala 1:50.000, 2003.

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

COURTOIS, P. et al. Ecotoxicology of silver nanoparticles and their derivatives introduced in soil with or without sewage sludge: A review of effects on microorganisms, plants and animals. **Environmental pollution**, v. 253, p. 578-598, 2019.

DAS, A. K. et al. A review on molybdenum determination in solid geological samples. **Talanta**, v. 71, n. 3, p. 987-1000, 2007.

FADIGAS, F S. **Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada**. Tese(Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia, 2002.

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

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

FERREIRA, M M. Caracterização física do solo. In: VAN LIER, Q J. **Física do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2019

FRIERDICH, A. J.; HASENMUELLER, E. A.; CATALANO, J. G. Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems. **Chemical Geology**, v. 284, n. 1-2, p. 82-96, 2011.

GUO, G. L. et al. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. **Soil Research**, v. 44, n. 2, p. 135-142, 2006b.

GUO, G.; ZHOU, Q.; MA, L. Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review. **Environmental monitoring and assessment**, v. 116, n. 1, p. 513-528, 2006a.

IBGE, Censo. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE. 2000. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/panorama>>. Acessado em junho de 2021.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants**. CRC press. 3<sup>a</sup> ed. P. 331. 2000.

KANELLOPOULOS, C.; ARGYRAKI, A.. Soil baseline geochemistry and plant response in areas of complex geology. Application to NW Euboea, Greece. **Geochemistry**, v. 73, n. 4, p. 519-532, 2013.

LIMA, E 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, p. 1-11, 2018.

LIMA, E S A; MAGALÃES, M O L e AMARAL SOBRINHO, N M B. Valores orientadores de metais pesados em solos: panorama mundial e brasileiro. In: AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; CHAGAS, C. I.; ZONTA, E.. **Impactos Ambientais Provenientes da Produção grícola: Experiências Argentinas e Brasileiras**. 1 ed. São Paulo: Rio de Janeiro: Livre Expressão, 2016.

LIMA, E S. **Valores de referência de qualidade de metais em Solos do estado do rio de janeiro e orgânicos do Brasil**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária, 2015.

MACÍAS VÁZQUEZ, F.; CALVO DE ANTA, R. **Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia**. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, 2009.

MACHADO, M. R. **Teores naturais de arsênio para solos de Santa Catarina. Dissertação de mestrado**. Pós-Graduação em Ciência do Solo, do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2020.

MARTIN, A. P. et al. The regional geochemical baseline soil survey of southern New Zealand: design and initial interpretation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 167, p. 70-82, 2016.

MARTINEZ-LLADÓ, X. et al. Trace element distribution in topsoils in Catalonia: background and reference values and relationship with regional geology. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 6, p. 863-878, 2008.

MATOS, T S. **Fatores de Transferência de Elementos-Traço do Solo para Plantas de Couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) cultivadas no Município de Nova Friburgo-RJ**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo, 2016.

MATTOS, A G de et al. Multivariate analyses to establish reference values for soils in Médio Paraíba, state of Rio de Janeiro, Brazil. **Revista Ciência Agronômica**, v. 49, n. 1, p. 1-10, 2018.

MOURA, A. B. **Valores de referência de qualidade (VRQs) de metais pesados para os principais tipos de solos de Alagoas**. 2019. 73 f. Tese (Doutorado em Agronomia: Produção vegetal) – Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2018.

MAZUR, N. **Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos**. Tese (Doutorado) – Ciências dos Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

MELO, V. F. et al. Reference values for potentially harmful elements in soils from Atlantic Rainforest, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 181, p. 138-147, 2017.

MEURER, E J. Fatores que influenciam o crescimento e o desenvolvimento das plantas. In: NOVAIS R F et al. **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2007

MILLIGAN, G.W., COOPER, M.C An examination of procedures for determining the number of cluster in a data set. **Psychometrika** v.50, p.159-179, 1985.

MINAS GERAIS. COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação normativa nº 166, de 29 de junho de 2011.

MOTTA, A.C.V; MELO, V.F. Química dos solos ácidos. In: Melo, V F e ALLEONI, L R. **Química e mineralogia do solo: Conceitos básicos e aplicações**. Viçosa, MG: SBCS, 2019.

NABLE, R. O.; BAÑUELOS, G. S.; PAULL, J. G. Boron toxicity. **Plant and soil**, v. 193, n. 1, p. 181-198, 1997.

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials –SEM 2709 - San Joaquin Soil. Baseline Trace Element Concentrations. Certificate Issue Date: 18 July 2003.

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

NOVAIS, R F; MELLO, J W V. Relação solo-planta. In: NOVAIS R. F. et al. **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2007.

OLIVEIRA T. S., COSTA L. M. Metais pesados em solos de uma topolitoseqüência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, p.785-796, 2004.

PARAIBA. Conselho de Proteção Ambiental – COPAM. Deliberação 3602 de 18 de dezembro de 2014.

PAYE, H. S. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo**. Dissertação (Mestrado) - Ciências do Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

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

PERNAMBUCO. CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente. Instrução Normativa CPRH nº 07/2014 de 07 de julho de 2014.

PRESTON, W. et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

RAMALHO, J.F.P.G.; AMARAL SOBRINHO; N.M.B. & VELLOSO, A.C.X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 1289-1303, 2000.



REIMANN, C.; DE CARITAT, P.. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 633-648, 2017.

RIO GRANDE DO SUL. FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler. Portaria FEPAM nº 84/2014 de 05 de setembro de 2014

RODRIGUES, N B. **Mapeamento Digital e Valores de Referência de Qualidade de Metais Pesados em Solos das Regiões do Norte e Noroeste, RJ**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo, 2015.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Valores de referência para metais pesados em solos da fronteira agrícola brasileira no sudoeste da Amazônia. **Environ Monit Avalie**, 85, 5737-5748, 2013.

SANTOS, S. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia. 2011**. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, 2011.

SÃO PAULO. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. DECISÃO DE DIRETORIA Nº. 256/2016/E, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2016.

SAS Institute Inc. SAS Online Doc® 9.2. Cary, NC: SAS Institute Inc, 2010.

SBCS,2019. Sergipe estabelece os VRQs de seus solos. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo. 2019. Disponível em <[https://www.sbc.org.br/?noticia\\_geral=sergipe-estabelece-os-vrqs-de-seus-solos](https://www.sbc.org.br/?noticia_geral=sergipe-estabelece-os-vrqs-de-seus-solos)> Acessado em março de 2022

SILVA, L. C; SILVA, H. C. Geologia do Estado do Rio de Janeiro. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil: Rio de Janeiro. 2000.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. **Applied Geochemistry**, v. 84, p. 387-432, 2017.

SMITH D. B., CANNON W. F., WOODRUFF L. G., SOLANO F., KILBURN J. E.; FEY D. L. Geochemical and mineralogical data for soils of the conterminous United States. 2013.

TAN, J. et al. Selenium in soil and endemic diseases in China. **Science of the total environment**, v. 284, n. 1-3, p. 227-235, 2002.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy metal toxicity and the environment. **Molecular, clinical and environmental toxicology**, p. 133-164, 2012.

VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo: zinco total. **Bragantia**, v. 34, p. 134-139, 1975.

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURÃES, L.. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: **A review. Journal of environmental management**, v. 246, p. 101-118, 2019.

VERA, A. et al. Interactive impacts of boron and organic amendments in plant-soil microbial relationships. **Journal of hazardous materials**, v. 408, p. 124939, 2021.

YANG, H. et al. The beneficial and hazardous effects of selenium on the health of the soil-plant-human system: An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 422, p. 126876, 2022.

## ANEXO A: Localização e característica dos pontos de coleta.

Amostra	Id	X	Y	Região	Solo	Geologia	Vegetação
1	S006	44° 05' 48.2"	22° 35' 06.64"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
3	S013	43° 45' 9.6"	22° 05' 17.1"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
5	S014	43° 51' 15.9"	22° 36' 06.2"	Médio Paraíba	PVA	Gnaisse	Pastagem
7	S018	43° 33' 44.2"	22° 07' 10.5"	Médio Paraíba	LVA	Granitóide	Pastagem
9	S019	44° 45' 25.4"	22° 24' 06.7"	Médio Paraíba	RL	Rochas Alcalinas	Florestas
11	S033	44° 33' 29.3"	22° 19' 56.5"	Médio Paraíba	CX	Gnaisse	Pastagem
13	S051	44° 03' 01.5"	22° 38' 49.1"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
15	S052	44° 23' 18.4"	22° 27' 18.1"	Médio Paraíba	LA	Sedimentos Terciários	Pastagem
17	S057	44° 06' 11.1"	22° 35' 24.2"	Médio Paraíba	PVA	Gnaisse	Pastagem
19	S058	44° 11' 54.5"	22° 36' 22.2"	Médio Paraíba	PVA	Granitóide	Florestas
21	S062	44° 33' 29.3"	22° 19' 56.5"	Médio Paraíba	CX	Gnaisse	Pastagem
23	S067	43° 55' 05.1"	22° 37' 27.7"	Médio Paraíba	PVA	Gnaisse	Florestas
25	S073	44° 48' 15.9"	22° 21' 02.4"	Médio Paraíba	RL	Rochas Alcalinas	Florestas
27	S075	43° 55' 54.4"	22° 36' 04.3"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
29	S077	43° 59' 26.9"	22° 21' 24.9"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
31	S078	44° 07' 31.1"	22° 16' 17.2"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
33	S086	44° 24' 02.8"	22° 19' 26.4"	Médio Paraíba	CX	Gnaisse	Pastagem
35	S087	43° 57' 19.2"	22° 18' 21.7"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
37	S093	43° 50' 19.0"	22° 18' 15.2"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
39	S097	43° 55' 05.1"	22° 37' 27.7"	Médio Paraíba	PVA	Gnaisse	Florestas
41	S101	43° 52' 08.6"	22° 24' 29.8"	Médio Paraíba	PVA	Granitóide	Florestas
43	S109	44° 16' 30.1"	22° 28' 24.8"	Médio Paraíba	PVA	Gnaisse	Pastagem
45	S112	43° 46' 19.0"	22° 8' 57.5"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
47	S114	43° 57' 49.4"	22° 8' 24.5"	Médio Paraíba	CX	Gnaisse	Pastagem
49	S116	43° 45' 9.6"	22° 5' 17.1"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
51	S128	44° 10' 28.2"	22° 23' 54.1"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
53	S142	43° 59' 51.6"	22° 31' 35.4"	Médio Paraíba	PVA	Gnaisse	Florestas
55	S173	43° 59' 50.5"	22° 34' 6.9"	Médio Paraíba	PVA	Gnaisse	Pastagem

57	S179	44° 10' 28.2"	22° 23' 54.1"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
59	S193	44° 7' 31.1"	22° 16' 17.2"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
61	S194	44° 14' 9.6"	22° 20' 34.8"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
63	S195	44° 35' 27.3"	22° 19' 19.5"	Médio Paraíba	LVA	Granitóide	Pastagem
65	S199	44° 10' 28.2"	22° 23' 54.1"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
67	S200	43° 45' 9.6"	22° 5' 17.1"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
69	S201	43° 46' 50.9"	22° 19' 29.5"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
71	S207	43° 59' 12.0"	22° 40' 32.0"	Médio Paraíba	LVA	Granitóide	Florestas
73	S209	44° 12' 32.4"	22° 19' 30.0"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Florestas
75	S221	43° 57' 49.4"	22° 8' 24.5"	Médio Paraíba	CX	Gnaisse	Pastagem
77	S226	44° 14' 49.4"	22° 21' 21.7"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
79	S228	43° 51' 19.7"	22° 40' 9"	Médio Paraíba	LVA	Granitóide	Florestas
81	S229	43° 37' 21.9"	22° 4' 58.2"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
83	S239	43° 55' 6.1"	22° 37' 4.9"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
85	S247	43° 54' 8.6"	22° 21' 8.5"	Médio Paraíba	LVA	Granulitos	Pastagem
87	S259	43° 55' 13.0"	22° 19' 27.9"	Médio Paraíba	LVA	Granulitos	Pastagem
89	S263	44° 11' 45.3"	22° 35' 56.7"	Médio Paraíba	PVA	Granitóide	Florestas
91	S265	44° 18' 50.1"	22° 25' 27.1"	Médio Paraíba	LA	Sedimentos Terciários	Pastagem
93	S267	43° 33' 35.7"	22° 5' 32.1"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
95	S276	44° 42' 50.4"	22° 28' 18.7"	Médio Paraíba	LVA	Gnaisse	Pastagem
97	S283	44° 7' 49.4"	22° 23' 51.6"	Médio Paraíba	LVA	Granitóide	Pastagem
99	S000	41° 51' 30.5"	21° 40' 39.7"	Norte Fluminense	PV	Gnaisse	Florestas
101	S001	41° 08' 13.2"	21° 39' 41.2"	Noroeste Fluminense	PVA	Gnaisse	Pastagem
103	S002	42° 09' 39.6"	21° 08' 27.6"	Noroeste Fluminense	LVA	Gnaisse	Pastagem
105	S004	41° 08' 13.2"	22° 04' 58.8"	Norte Fluminense	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
107	S007	41° 59' 38.4"	21° 02' 56.4"	Noroeste Fluminense	PVA	Granulitos	Pastagem
109	S026	41° 28' 10.8"	21° 49' 07.0"	Norte Fluminense	PA	Sedimentos Holocênicos	Pastagem

111	S027	41° 44' 06.0"	21° 03' 36.0"	Noroeste Fluminense	PVA	Granulitos	Pastagem
113	S030	42° 01' 30.0"	21° 04' 44.4"	Noroeste Fluminense	PV	Granulitos	Florestas
115	S034	41° 25' 58.8"	21° 50' 56.4"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
117	S036	41° 40' 40.8"	21° 28' 04.8"	Noroeste Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
119	S037	41° 05' 16.8"	21° 51' 54.0"	Norte Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Dunas/Res tingas
121	S038	41° 38' 16.8"	21° 38' 02.4"	Norte Fluminense	PVA	Gnaiss	Pastagem
123	S045	41° 49' 40.8"	21° 36' 46.8"	Norte Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
125	S046	41° 34' 33.6"	22° 05' 38.4"	Norte Fluminense	PA	Gnaiss	Pastagem
127	S047	41° 09' 07.2"	21° 44' 09.6"	Norte Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
129	S050	41° 30' 39.6"	22° 08' 02.4"	Norte Fluminense	RQ	Gnaiss	Pastagem
131	S056	41° 11' 18.8"	21° 42' 58.2"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
133	S068	41° 45' 39.6"	22° 23' 16.8"	Noroeste Fluminense	PVA	Gnaiss	Pastagem
135	S070	41° 56' 27.6"	21° 07' 01.2"	Noroeste Fluminense	PVA	Granulitos	Pastagem
137	S081	41° 18' 43.2"	22° 07' 48.0"	Norte Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Dunas/Res tingas
139	S083	41° 49' 40.8"	20° 55' 15.6"	Noroeste Fluminense	LVA	Gnaiss	Pastagem
141	S085	40° 01' 50.7"	20° 26' 08.1"	Norte Fluminense	RL	Sedimentos Terciários	Pastagem
143	S088	41° 27' 32.4"	21° 13' 40.8"	Norte Fluminense	PVA	Gnaiss	Pastagem
145	S089	41° 08' 27.6"	21° 08' 02.4"	Noroeste Fluminense	LVA	Granulitos	Pastagem
147	S090	41° 58' 15.6"	21° 43' 22.8"	Noroeste Fluminense	PVA	Gnaiss	Pastagem

149	S008	41° 08' 09.6"	21° 57' 10.8"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
151	S094	42° 02' 52.8"	21° 37' 12.0"	Noroeste Fluminense	PVA	Granulitos	Pastagem
153	S100	41° 56' 50.7"	21° 21' 35.2"	Noroeste Fluminense	PV	Granulitos	Pastagem
155	S102	41° 42' 36.0"	21° 20' 06.0"	Noroeste Fluminense	PV	Migmatitos	Pastagem
157	S103	41° 48' 46.8"	22° 15' 00.0"	Norte Fluminense	LVA	Gnaiss	Pastagem
159	S104	41° 24' 36.0"	21° 49' 51.6"	Norte Fluminense	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
161	S107	41° 40' 40.8"	22° 00' 57.6"	Norte Fluminense	LVA	Gnaiss	Pastagem
163	S110	41° 52' 44.4"	21° 35' 45.6"	Norte Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
165	S111	41° 24' 07.2"	22° 06' 00.0"	Norte Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
167	S115	41° 45' 00.0"	21° 14' 06.0"	Norte Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
169	S121	41° 08' 34.8"	21° 58' 44.4"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
171	S122	41° 07' 58.0"	21° 39' 36.6"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Dunas/Res tingas
173	S132	41° 34' 55.2"	21° 30' 39.6"	Norte Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
175	S134	41° 10' 50.5"	21° 42' 41.0"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
177	S135	41° 49' 40.8"	21° 06' 14.4"	Noroeste Fluminense	PV	Granulitos	Florestas
179	S138	41° 51' 25.2"	21° 18' 39.6"	Noroeste Fluminense	PV	Granulitos	Pastagem
181	S139	41° 54' 00.0"	21° 25' 44.4"	Noroeste Fluminense	PV	Granulitos	Pastagem
183	S144	41° 31' 51.6"	21° 31' 48.0"	Norte Fluminense	PVA	Granulitos	Pastagem
185	S148	41° 07' 04.8"	21° 43' 12.0"	Norte Fluminense	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem

187	S153	41° 51' 07.2"	20° 56' 27.6"	Noroeste Fluminense	LVA	Gnaisse	Pastagem
189	S155	41° 05' 45.6"	22° 00' 57.6"	Norte Fluminense	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
191	S159	42° 09' 21.6"	21° 24' 36.0"	Noroeste Fluminense	PVA	Gnaisse	Florestas
193	S160	42° 06' 18.0"	21° 10' 26.4"	Noroeste Fluminense	LVA	Granulitos	Pastagem
195	S163	41° 03' 21.6"	21° 40' 22.8"	Norte Fluminense	RQ	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
197	S165	41° 38' 54.8"	21° 52' 16.4"	Norte Fluminense	LVA	Granulitos	Pastagem
199	S169	41° 33' 36.0"	21° 57' 43.2"	Norte Fluminense	LVA	Sedimentos Terciários	Pastagem
201	S172	42° 01' 26.4"	21° 29' 20.4"	Noroeste Fluminense	PV	Gnaisse	Pastagem
203	S175	41° 53' 38.4"	21° 24' 43.2"	Noroeste Fluminense	PV	Gnaisse	Pastagem
205	S177	41° 51' 43.2"	20° 55' 22.8"	Noroeste Fluminense	LVA	Gnaisse	Pastagem
207	S178	41° 30' 07.2"	21° 13' 40.8"	Noroeste Fluminense	PVA	Gnaisse	Pastagem
209	S181	41° 41' 13.2"	22° 05' 16.8"	Norte Fluminense	PVA	Gnaisse	Pastagem
211	S190	41° 03' 36.8"	21° 27' 58.2"	Norte Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
213	S191	42° 03' 50.4"	21° 22' 44.4"	Noroeste Fluminense	PVA	Gnaisse	Pastagem
215	S202	41° 03' 10.8"	21° 27' 54.0"	Noroeste Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
217	S206	42° 03' 54.0"	21° 10' 40.8"	Noroeste Fluminense	LVA	Granulitos	Pastagem
219	S213	41° 43' 37.2"	21° 34' 40.8"	Norte Fluminense	PV	Gnaisse	Pastagem
221	S216	41° 07' 26.2"	21° 47' 21.1"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
223	S218	41° 32' 13.2"	22° 00' 36.0"	Norte Fluminense	O	Sedimentos Holocênicos	Pastagem

225	S223	42° 08' 45.6"	21° 08' 09.6"	Noroeste Fluminense	LVA	Granulitos	Pastagem
227	S225	41° 45' 03.2"	20° 57' 14.0"	Noroeste Fluminense	PVA	Granulitos	Pastagem
229	S227	41° 26' 27.6"	21° 24' 25.2"	Norte Fluminense	PVA	Gnaiss	Pastagem
231	S230	41° 44' 42.0"	21° 13' 44.4"	Noroeste Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
233	S231	41° 48' 50.4"	20° 54' 46.8"	Noroeste Fluminense	LVA	Gnaiss	Pastagem
235	S233	41° 15' 25.2"	22° 07' 08.4"	Norte Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
237	S234	41° 46' 51.6"	21° 35' 09.6"	Norte Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
239	S238	41° 49' 26.4"	20° 55' 19.2"	Noroeste Fluminense	LVA	Gnaiss	Pastagem
241	S242	41° 19' 26.4"	21° 34' 15.6"	Norte Fluminense	LA	Sedimentos Terciários	Pastagem
243	S244	41° 41' 20.4"	21° 35' 42.0"	Norte Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
245	S249	42° 06' 00.0"	21° 38' 09.6"	Noroeste Fluminense	PVA	Gnaiss	Pastagem
247	S253	41° 28' 55.2"	21° 49' 22.8"	Norte Fluminense	PA	Sedimentos Terciários	Pastagem
249	S254	41° 06' 21.6"	21° 38' 27.6"	Norte Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Dunas/Res tingas
251	S256	41° 48' 32.4"	21° 26' 52.8"	Noroeste Fluminense	PVA	Granulitos	Pastagem
253	S260	41° 32' 24.0"	22° 00' 00.0"	Norte Fluminense	PA	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
255	S262	41° 42' 54.0"	21° 21' 50.4"	Noroeste Fluminense	PV	Gnaiss	Pastagem
257	S273	41° 14' 34.8"	21° 18' 14.4"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
259	S274	42° 00' 21.6"	21° 20' 27.6"	Norte Fluminense	PV	Granulitos	Florestas
261	S278	41° 11' 09.6"	22° 04' 26.4"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem



263	S282	41° 06' 46.8"	21° 36' 14.4"	Norte Fluminense	EK	Sedimentos Holocênicos	Dunas/Res tingas
265	S290	41° 08' 27.6"	21° 58' 44.4"	Norte Fluminense	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
267	S295	41° 48' 14.4"	22° 14' 45.6"	Norte Fluminense	LVA	Gnaiss	Pastagem
269	S298	41° 54' 28.8"	20° 59' 20.4"	Noroeste Fluminense	PVA	Gnaiss	Pastagem
271	S025	42° 15' 00.0"	22° 19' 01.2"	Litorânea	SX	Granitóide	Pastagem
273	S136	42° 01' 08.4"	22° 43' 01.2"	Litorânea	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
275	S048	41° 59' 52.8"	22° 19' 19.2"	Litorânea	LVA	Migmatitos	Florestas
277	S059	41° 57' 39.6"	22° 20' 02.4"	Norte Fluminense	LVA	Migmatitos	Pastagem
279	S063	42° 33' 10.8"	22° 47' 13.2"	Metropolitana	SX	Migmatitos	Pastagem
281	S064	42° 04' 08.4"	22° 14' 16.8"	Norte Fluminense	CX	Migmatitos	Pastagem
283	S123	42° 03' 07.2"	22° 14' 09.6"	Norte Fluminense	CX	Migmatitos	Pastagem
285	S125	42° 12' 14.4"	22° 25' 30.0"	Litorânea	RL	Migmatitos	Florestas
287	S141	42° 37' 48.5"	22° 25' 14.4"	Metropolitana	CX	Gnaiss	Pastagem
289	S149	42° 43' 22.8"	22° 37' 40.8"	Metropolitana	LVA	Gnaiss	Pastagem
291	S162	42° 41' 45.6"	22° 31' 01.2"	Metropolitana	LVA	Gnaiss	Pastagem
293	S187	42° 29' 02.4"	22° 33' 07.21"	Litorânea	LVA	Migmatitos	Pastagem
295	S192	41° 56' 27.6"	22° 29' 13.2"	Litorânea	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
297	S197	41° 57' 10.8"	22° 20' 45.6"	Norte Fluminense	LVA	Granitóide	Pastagem
299	S203	42° 04' 08.4"	22° 27' 50.4"	Litorânea	LVA	Migmatitos	Pastagem
301	S208	42° 00' 46.8"	22° 25' 30.0"	Litorânea	LVA	Granitos	Pastagem
303	S217	42° 23' 49.2"	22° 33' 36.0"	Litorânea	LVA	Migmatitos	Pastagem
305	S232	42° 30' 54.0"	22° 47' 31.2"	Metropolitana	PV	Migmatitos	Pastagem
307	S235	41° 55' 22.8"	22° 21' 10.8"	Norte Fluminense	LVA	Granitóide	Pastagem
309	S246	41° 57' 03.6"	22° 20' 52.1"	Norte Fluminense	LVA	Granitóide	Pastagem

311	S251	41° 51' 10.8"	22° 21' 43.2"	Norte Fluminense	PVA	Granitóide	Pastagem
313	S269	41° 58' 33.6"	22° 19' 48.0"	Norte Fluminense	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
315	S277	42° 18' 21.6"	22° 49' 08.4"	Litorânea	SX	Granitóide	Pastagem
317	S285	42° 02' 42.0"	22° 20' 56.4"	Norte Fluminense	LVA	Migmatitos	Pastagem
319	S005	42° 13' 48.0"	22° 10' 55.2"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
321	S010	42° 06' 30.2"	22° 04' 23.6"	Serrana	PVA	Gnaisse	Florestas
323	S011	42° 05' 20.4"	22° 00' 36.0"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
325	S015	42° 40' 51.6"	21° 57' 32.4"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
327	S028	41° 45' 46.6"	21° 58' 55.7"	Serrana	LVA	Migmatitos	Pastagem
329	S042	42° 09' 32.4"	22° 04' 12.0"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
331	S053	41° 51' 39.6"	22° 02' 27.6"	Serrana	LVA	Migmatitos	Pastagem
333	S060	42° 17' 03.0"	22° 14' 07.7"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
335	S061	41° 50' 42.0"	22° 07' 12.0"	Norte Fluminense	LVA	Gnaisse	Pastagem
337	S066	42° 25' 01.2"	22° 10' 15.6"	Serrana	CX	Gnaisse	Florestas
339	S071	42° 06' 18.0"	22° 10' 22.8"	Serrana	CX	Migmatitos	Pastagem
341	S072	41° 59' 44.2"	22° 02' 22.8"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
343	S076	42° 39' 21.6"	22° 14' 52.8"	Serrana	CX	Granitos	Pastagem
345	S079	42° 28' 33.6"	22° 05' 38.4"	Serrana	PV	Granitos	Florestas
347	S091	42° 15' 00.0"	22° 12' 32.4"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
349	S092	42° 35' 02.4"	21° 55' 58.8"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
351	S095	42° 41' 24.0"	21° 54' 10.8"	Centro-Sul Fluminense	LVA	Gnaisse	Pastagem
353	S098	42° 21' 46.8"	21° 53' 52.8"	Serrana	LVA	Migmatitos	Pastagem
355	S105	42° 34' 04.8"	22° 23' 20.4"	Metropolitana	CX	Gnaisse	Florestas
357	S119	42° 04' 48.0"	22° 07' 55.2"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
359	S126	42° 44' 24.0"	21° 54' 43.2"	Centro-Sul Fluminense	PV	Gnaisse	Pastagem
361	S129	42° 14' 55.4"	21° 50' 03.3"	Serrana	PV	Gnaisse	Pastagem
363	S130	42° 22' 48.0"	21° 45' 36.0"	Serrana	PVA	Granulitos	Pastagem

365	S146	41° 47' 06.7"	21° 59' 16.8"	Serrana	CX	Gnaisse	Pastagem
367	S147	41° 54' 00.0"	21° 58' 04.8"	Serrana	CX	Gnaisse	Pastagem
369	S150	41° 47' 53.5"	22° 00' 07.1"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
371	S151	42° 13' 48.0"	22° 00' 21.6"	Serrana	PVA	Gnaisse	Florestas
373	S156	42° 25' 12.0"	22° 06' 50.4"	Serrana	PV	Granitos	Pastagem
375	S157	41° 57' 14.4"	21° 55' 04.8"	Serrana	PV	Gnaisse	Pastagem
377	S158	42° 04' 37.2"	22° 05' 49.2"	Serrana	CX	Gnaisse	Florestas
379	S168	42° 27' 32.4"	22° 14' 27.6"	Serrana	PVA	Granitos	Florestas
381	S170	42° 08' 06.0"	21° 54' 28.8"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
383	S171	42° 31' 30.0"	22° 21' 39.6"	Metropolitana	CX	Gnaisse	Pastagem
385	S174	42° 35' 45.6"	21° 55' 04.8"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
387	S182	42° 15' 03.6"	22° 11' 13.2"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
389	S183	42° 04' 44.4"	22° 06' 07.2"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
391	S184	42° 27' 28.8"	22° 14' 24.0"	Serrana	PVA	Granitos	Florestas
393	S186	42° 00' 43.2"	22° 01' 55.2"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
395	S188	42° 20' 06.0"	22° 13' 51.6"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
397	S210	42° 14' 58.1"	22° 50' 04.0"	Serrana	PV	Gnaisse	Pastagem
399	S211	42° 22' 48.0"	22° 11' 52.8"	Serrana	PVA	Gnaisse	Florestas
401	S236	42° 08' 34.8"	22° 02' 02.4"	Serrana	CX	Gnaisse	Florestas
403	S237	42° 00' 50.4"	21° 58' 33.6"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
405	S245	42° 12' 32.4"	22° 06' 25.2"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
407	S248	42° 02' 44.3"	21° 59' 37.8"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
409	S252	42° 05' 06.0"	22° 00' 39.6"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
411	S255	42° 37' 19.2"	22° 15' 46.8"	Serrana	CX	Granitos	Florestas
413	S261	42° 21' 14.4"	21° 58' 40.8"	Serrana	PVA	Gnaisse	Florestas
415	S272	42° 28' 33.6"	22° 05' 38.4"	Serrana	PVA	Granitos	Florestas
417	S284	42° 04' 55.2"	22° 03' 57.6"	Serrana	CX	Gnaisse	Pastagem
419	S286	42° 31' 08.6"	21° 52' 30.5"	Serrana	PVA	Gnaisse	Pastagem
421	S289	42° 03' 03.6"	21° 59' 49.2"	Serrana	CX	Gnaisse	Pastagem
423	S291	42° 32' 34.8"	22° 01' 33.6"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem
425	S293	42° 05' 56.0"	22° 09' 46.8"	Serrana	LVA	Gnaisse	Pastagem

427	S009	43° 21' 00.0"	22° 00' 39.6"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Gnaisse	Pastagem
429	S012	42° 53' 45.6"	22° 23' 09.6"	Serrana	LVA	Granitos	Florestas
431	S016	42° 52' 26.4"	22° 22' 51.6"	Serrana	CX	Granitos	Florestas
433	S023	42° 38' 27.6"	22° 06' 36.0"	Serrana	PVA	Granitos	Florestas
435	S039	42° 52' 19.2"	21° 58' 01.2"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Granulitos	Pastagem
437	S040	42° 56' 18.9"	22° 10' 01.0"	Serrana	CX	Gnaisse	Pastagem
439	S043	42° 44' 31.2"	22° 57' 57.6"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Gnaisse	Pastagem
441	S131	42° 56' 44.3"	22° 33' 36.1"	Metropolitana	GX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
443	S140	42° 44' 38.4"	22° 07' 33.6"	Serrana	CX	Migmatitos	Pastagem
445	S164	42° 39' 33.6"	22° 07' 52.9"	Serrana	CX	Migmatitos	Pastagem
447	S180	43° 12' 02.3"	22° 03' 38.6"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Gnaisse	Pastagem
449	S214	43° 11' 28.3"	22° 05' 23.0"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Gnaisse	Pastagem
451	S219	42° 36' 10.8"	22° 06' 18.0"	Serrana	CX	Migmatitos	Pastagem
453	S220	43° 00' 10.2"	22° 11' 34.7"	Serrana	CX	Gnaisse	Pastagem
455	S241	42° 59' 38.4"	22° 27' 50.4"	Metropolitana	RL	Migmatitos	Florestas
457	S243	42° 41' 03.6"	22° 09' 22.3"	Serrana	CX	Granitos	Pastagem
459	S258	42° 45' 07.2"	22° 02' 45.6"	Centro-Sul Fluminense	CX	Gnaisse	Florestas
461	S268	42° 54' 49.2"	22° 18' 36.7"	Serrana	LVA	Granitos	Florestas
463	S279	42° 56' 15.2"	22° 18' 50.7"	Serrana	LVA	Migmatitos	Florestas
465	S280	43° 10' 40.8"	22° 34' 55.2"	Metropolitana	CX	Migmatitos	Florestas
467	S281	42° 39' 28.8"	22° 08' 45.6"	Serrana	PVA	Migmatitos	Pastagem
469	S003	44° 43' 01.2"	23° 13' 55.2"	Costa Verde	SM	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
471	S024	43° 25' 01.2"	22° 19' 04.8"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Gnaisse	Florestas
473	S031	43° 34' 34.0"	22° 27' 55.7"	Centro-Sul Fluminense	LVA	Granitóide	Pastagem
475	S035	44° 13' 28.9"	23° 00' 33.0"	Costa Verde	CX	Granitos	Florestas

477	S041	44° 43' 12.0"	23° 13' 51.6"	Costa Verde	SM	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
479	S044	43° 40' 35.9"	22° 24' 52.8"	Centro-Sul Fluminense	CX	Granitóide	Pastagem
481	S054	43° 12' 54.0"	22° 12' 28.8"	Centro-Sul Fluminense	LVA	Gnaiss	Pastagem
483	S055	43° 59' 56.4"	22° 51' 39.6"	Médio Paraíba	LVA	Migmatitos	Florestas
485	S065	43° 24' 50.4"	22° 13' 01.2"	Médio Paraíba	PVA	Gnaiss	Pastagem
487	S074	43° 27' 07.2"	22° 11' 49.2"	Médio Paraíba	PVA	Granitóide	Florestas
489	S084	43° 15' 03.6"	22° 18' 28.8"	Centro-Sul Fluminense	LV	Gnaiss	Pastagem
491	S108	43° 57' 25.2"	22° 55' 22.8"	Costa Verde	CX	Gnaiss	Florestas
493	S113	43° 30' 07.2"	22° 19' 33.6"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Granitóide	Pastagem
495	S120	43° 57' 36.0"	22° 55' 30.0"	Costa Verde	CX	Gnaiss	Pastagem
497	S124	44° 05' 45.6"	22° 45' 54.0"	Médio Paraíba	CX	Migmatitos	Pastagem
499	S127	43° 39' 28.8"	22° 54' 24.0"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Granitóide	Pastagem
501	S133	44° 14' 36.1"	22° 59' 13.4"	Costa Verde	CX	Gnaiss	Florestas
503	S137	43° 39' 03.6"	22° 24' 50.4"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Granitóide	Pastagem
505	S152	43° 29' 09.6"	22° 27' 54.0"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Gnaiss	Florestas
507	S154	43° 41' 06.0"	22° 34' 44.4"	Centro-Sul Fluminense	LVA	Granitóide	Florestas
509	S167	43° 47' 49.2"	22° 49' 44.4"	Costa Verde	SX	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
511	S176	43° 36' 32.4"	22° 34' 55.2"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Granitóide	Florestas
513	S189	44° 44' 24.0"	23° 13' 30.0"	Costa Verde	RY	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
515	S198	44° 24' 46.8"	22° 56' 20.4"	Costa Verde	SM	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
517	S204	43° 07' 38.1"	22° 21' 46.3"	Serrana	LVA	Migmatitos	Pastagem
519	S205	44° 26' 27.6"	23° 00' 00.0"	Costa Verde	CX	Granitos	Pastagem
521	S215	44° 14' 16.8"	22° 51' 25.2"	Médio Paraíba	LVA	Gnaiss	Florestas

523	S224	44° 19' 37.2"	22° 55' 01.2"	Costa Verde	SM	Sedimentos Holocênicos	Pastagem
525	S240	43° 59' 56.4"	22° 51' 25.2"	Médio Paraíba	LVA	Migmatitos	Florestas
527	S250	44° 35' 42.6"	23° 02' 17.6"	Costa Verde	LVA	Granitos	Florestas
529	S264	44° 15' 03.6"	22° 52' 01.2"	Costa Verde	RL	Gnaiss	Florestas
531	S275	43° 39' 21.6"	22° 32' 24.0"	Centro-Sul Fluminense	LVA	Gnaiss	Florestas
533	S287	43° 42' 54.0"	22° 26' 56.4"	Centro-Sul Fluminense	PVA	Granitóide	Pastagem
535	S288	43° 16' 01.2"	22° 17' 42.0"	Centro-Sul Fluminense	LV	Quartzitos	Pastagem
537	S292	43° 37' 37.2"	22° 30' 46.8"	Centro-Sul Fluminense	LVA	Granitóide	Pastagem